

Ица 17МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
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

На правах рукописи

Кадетова Александра Владимировна

**ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ**

Специальность 1.3.8 — Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук

ст.н.с.

Палатников М.Н.

Апатиты – 2023 г.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1. Структура кристаллов ниобата лития.....	11
1.2. Собственные дефекты и модели их расположения в решетке ниобата лития	15
1.3. Фоторефракция в кристаллах ниобата лития.....	21
1.4. Легирование кристаллов ниобата лития как способ воздействия на их физико-химические свойства.....	23
1.4.1. Влияния различных примесей на функциональные свойства кристаллов ниобата лития.....	25
1.4.2 Легирование ниобата лития редкоземельными элементами.....	34
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ	37
2.1. Рентгеноструктурный анализ	37
2.1.1. Исследуемые кристаллы и методика их выращивания	37
2.1.2. Полнопрофильный анализ рентгенограмм поликристаллов (метод Ритвельда).....	40
2.1.3. Метод моментов в применении к расчету размеров областей когерентного рассеяния и величины микроискажений	45
2.2. Методика расчёта нелинейно-оптической восприимчивости кристаллов	47
2.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния света	55
2.4. Фотоиндуцированное рассеяние света (ФИРС), лазерная коноскопия, получение и анализ оптических спектров поглощения	56
ГЛАВА 3. КАЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ПОРОШКОВЫХ ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА	60
ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ	72
4.1 Номинально чистые кристаллов ниобата лития.....	72
4.2. Мозаичная структура монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ прямого и гомогенного легирования	77
4.3. Образцы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученные методом прямого легирования	82
4.4. Образцы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученные методом гомогенного легирования.....	99
ГЛАВА 5. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ (Er, Tb)	107
5.1. Образцы $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, полученные методом прямого легирования	107
5.1.1 Доменная структура монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$	121

5.2. Образцы $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$, полученные методом прямого легирования.....	124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	136
ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	137
БЛАГОДАРНОСТИ	140
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	141
ПРИЛОЖЕНИЕ	152

ВВЕДЕНИЕ

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 пьезоэлектрических коэффициентов [1].

Такое удачное сочетание свойств обуславливает применение кристаллов ниобата лития в современной аппаратуре, реализующей оптоэлектронные и телекоммуникационные технологии [2,3]. 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 [1,4-6].

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) [7,8].

Было показано [9], 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 [7].

Эффективным и наиболее технологически простым методом повышения стойкости к оптическому повреждению является легирование ниобата лития нефоторефрактивными примесями [10-13]. Оказалось, что легирование двухвалентными Mg^{2+} [14] и Zn^{2+} [9], трёхвалентными Sc^{3+} , In^{3+} , Er^{3+} и Tb^{3+} , а также четырёхвалентными Zr^{4+} и Hf^{4+} [15] примесями при определённых концентрациях существенно подавляет эффект фоторефракции и снижает значение напряжённости коэрцитивного поля в LiNbO_3 [9,14,15].

На сегодняшний день наиболее востребованные в промышленности в качестве материалов электронной техники являются кристаллы ниобата лития, легированные магнием. Было показано [14], 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 [14]. 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 [16]. Кроме того, легирование цинком позволяет более плавно изменять состояние дефектности и физические характеристики кристалла LiNbO_3 [17].

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 частоты лазерной генерации, когда в одном кристалле одновременно происходят лазерная генерация излучения на определенной частоте и нелинейно-оптическое преобразование этой частоты [13]. 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 $4I_{13/2} - 4I_{15/2}$ спектральный пик которого приходится на длину волны 1.54 мкм [6].

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) [6,7].

Функциональные свойства, присущие кристаллу ниобата лития, обусловлены его структурным состоянием [7, 9, 18, 19], в частности, степенью дефектности, характером размещения как собственных, так и примесных дефектов в решётке, а также возникающими искажениями кислородного каркаса. Чтобы решить проблему получения высокосовершенных 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%.

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 [20]. 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 [20] 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 [21] для сложных кристаллов и модели зарядов связи Levine B. F. [22-24]. 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 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, квантилей Q1 и Q2.

Научная новизна результатов заключается в том, что:

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 подрешёткой, 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 ($\text{Tb} \approx 2.7$ мол%, $\text{Er} > 2.48$ 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 ~ 2 мол% для $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и ~ 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.

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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Структура кристаллов ниобата лития

Структурные исследования кристаллов ниобата лития начались, когда в 1949 году Matthias В. Т. и Remeika J. P. обнаружили сегнетоэлектрические свойства данных материалов [25]. Знания о структурном состоянии были необходимы для понимания природы возникновения спонтанной поляризации в данных кристаллах и для установления механизма перехода из менее симметричной фазы (сегнетоэлектрической) в более симметричную (парафазу) при температуре Кюри (T_c) $\sim 1210^\circ\text{C}$. Первые рентгеноструктурные исследования атомного строения низкотемпературной фазы ниобата лития были проведены Bailey P. [26]. Он установил, что структура ниобата лития сильно отличается от ильменита: пространственная группа симметрии $R3c$ и порядок чередования катионов вдоль полярной оси ... Li^+ , Nb^{+5} , \square , Li^+ , Nb^{+5} , \square Полярная ось кристалла (Z) – ось третьего порядка, сонаправлена с вектором спонтанной поляризации P_s . Элементами симметрии структуры также являются три плоскости скользящего отражения. Однако Bailey P. не удалось точно установить координаты иона ниобия в решётке. Дальнейшие структурные исследования были представлены в работах Megaw H. D. [27-29], Shiozaki Y. и Mitsui T. [30], Abrahams S. C. и соавторы [31-33], Boysen H. A. [34] и др.

Megaw H. D. в своих работах [27-29] показала, что структура низкотемпературной фазы ниобата лития скорее представляет собой искажённый перовскит, чем ильменит. До сих пор вопрос остаётся открытым: считать ли структуру как «псевдоильменит» [9] или рассматривать её как сильно искажённый перовскит [27-29].

Минерал CaTiO_3 (перовскит) даёт название целому ряду соединений природного и синтетического происхождения, которые обладают самыми разнообразными свойствами и имеют обобщённую формулу ABX_3 . Идеальная структура перовскита кубическая, пространственная группа симметрии $Pm\bar{3}m$, размер катионов А сравним с размерами аниона O^{2-} и превышает размер катионов В [35].

Большинство наиболее изученных и широко применяемых сегнетоэлектрических оксидов имеют структуру типа перовскита, но при нормальных условиях возникают различные искажения, которые приводят к понижению симметрии. Последнее может быть связано с изменением взаимного расположения октаэдров относительно друг друга; искажениями октаэдров (сжатием или растяжением); смещениями катионов из centrosymmetricheskikh положений в октаэдрах. Данные структурные искажения не нарушают каркасное строение кристаллической матрицы, и связи октаэдров между собой сохраняются [35].

В сегнетоэлектрических кристаллах ниобата лития LiNbO_3 ионы кислорода образуют октаэдры, развёрнутые в разные стороны относительно полярной оси кристалла (Z), цепочки

октаэдров не формируют столбцы параллельные оси Z , как в идеальной перовскитовой структуре, а располагаются в шахматном порядке (рисунок 1а). В идеальной неискажённой перовскитовой структуре октаэдры соединяются вершинами через мостиковые ионы кислорода, в структуре же ниобата лития октаэдры соединяются рёбрами и гранями (рисунок 1б).

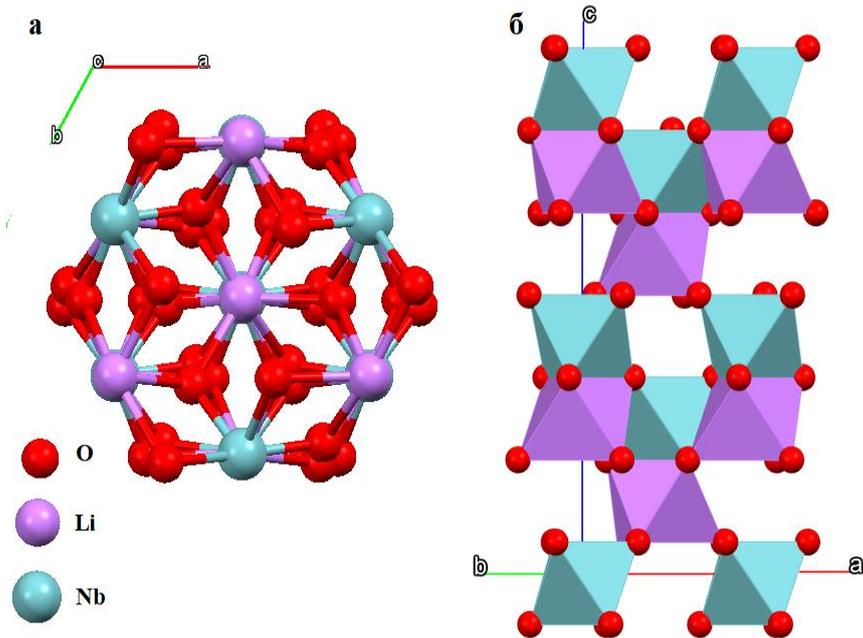


Рисунок 1 – Расположение атомов кислорода, проекция на плоскость ab (а); мотив соединения октаэдров вдоль полярной оси в кристалле ниобата лития (б)

Решение структуры было найдено Abrahams S. C., который определил точные положения всех ионов в элементарной ячейке LiNbO_3 (таблица 1) [31]. Ионы лития и ниобия располагаются в кислородных октаэдрах, однако ниобий зафиксирован жёстче, так как образует три ковалентные связи длиной 1.89 \AA (рисунок 2). В литиевом октаэдре все связи $>2\text{\AA}$, ион Li размещается свободно, и под действием внешнего поля происходит его смещение. Именно смещения Li и вносят наибольший вклад в спонтанную поляризацию $P_s = 5 \times 10^{-5} \text{ Кл/см}^2$ кристалла при температуре, меньшей температуры Кюри $T < T_c$. Ионы лития занимают 1/3 всех кислородных многогранников, как и ионы ниобия, при этом 1/3 октаэдров не заселена катионами и остаётся пустой [36].

Таблица 1 – Координаты базисных ионов в кристаллической решётке LiNbO_3 при $T=24^\circ\text{C}$ [31]. Пространственная группа симметрии $R3cH$. Символ Wyckoff: **a**

Ион	x/a	y/b	z/c	Кратность позиций
Nb	0	0	0	6
O	0.0492 ± 4	0.3446 ± 5	0.0647 ± 4	6
Li	0	0	0.2829 ± 23	18

В идеальном неискажённом октаэдре значения всех длин связей $Me-O$ одинаковы. В кристалле ниобата лития за счёт наклонов и разворотов связей октаэдра LiO_6 и NbO_6 искажены так, что три расстояния $Me-O$ короткие и три длинные (рисунок 2). Описанные искажения приводят к тому, что симметрия структуры понижается и элементарная ячейка ниобата лития характеризуется нецентросимметричной пространственной группой $R3c$.

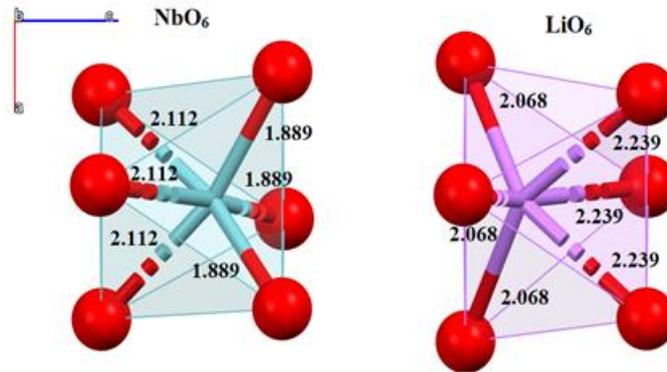


Рисунок 2 – Расположение катионов лития и ниобия в кислородных октаэдрах LiO_6 и NbO_6 .

Построено по данным работы [31]

Кристаллы ниобата лития относятся к тригональной сингонии, элементарную ячейку можно представить в ромбоэдрической системе с параметрами $a=5.4944\text{Å}$, $\alpha=55.52^\circ$ или в гексагональной установке с параметрами $a=5.1483\text{Å}$, $c=13.863\text{Å}$. На ромбоэдрическую ячейку приходится 2 формульные единицы, а на гексагональную шесть (рисунок 3 а,б). Для описания большинства физических характеристик используется ортогональная система координат и соответствующие тензорные величины [36].

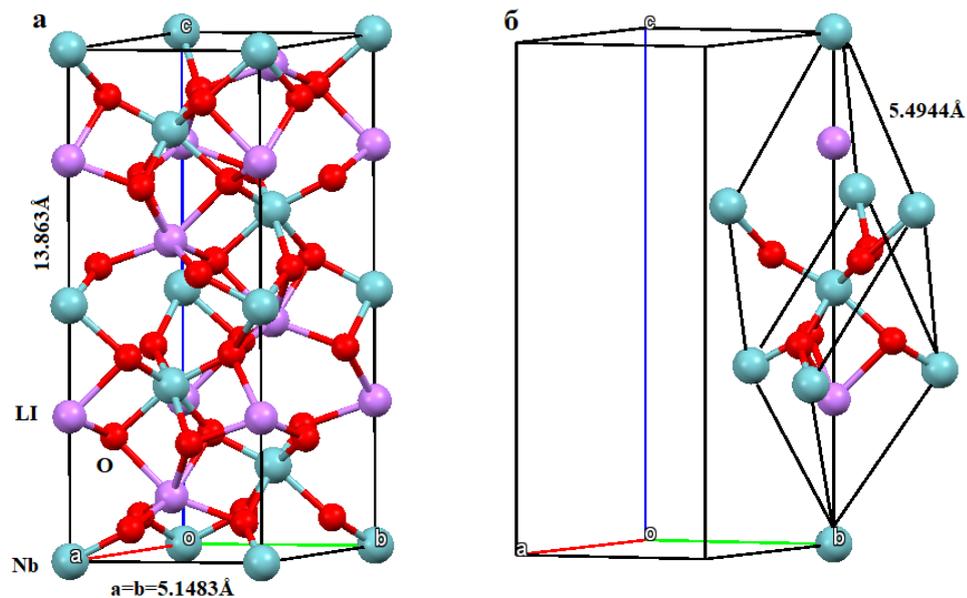


Рисунок 3 – Элементарная ячейка кристалла $LiNbO_3$ в установках:

а – гексагональной (H), б – ромбоэдрической (R)

При температуре Кюри T_c в кристаллах ниобата лития происходит фазовый переход 2-го рода, в структуре появляется центр инверсии и пропадает спонтанная поляризация, кристалл переходит из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую (пространственная группа симметрии $R\bar{3}c$). Катионы металлов смещаются относительно анионной подрешётки: ионы ниобия располагаются в центре между кислородными слоями, а ионы лития — в центрах кислородных треугольников (рисунок 4б). При этом направление смещения катионов задаёт направление вектора поляризации, так что возможно образование как положительных, так и отрицательных доменов (рисунок 4 а, б) [37].

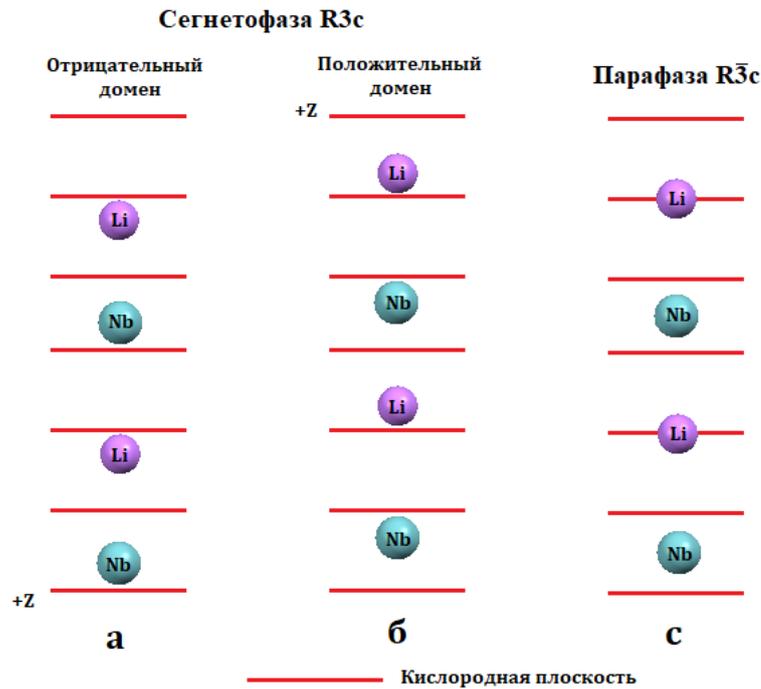


Рисунок 4 – Расположение ионов Nb, Li вдоль полярной оси.

а, б – сегнетофаза ниобата лития, с – парафаза ниобата лития [38]

Abrahams S. C. [39] получил эмпирическую зависимость между смещениями ионов вдоль полярной оси (ΔZ) и макроскопическими сегнетоэлектрическими свойствами: температурой Кюри (T_c) и спонтанной поляризацией (P_s) для широкого ряда материалов, в том числе и для кристаллов ниобата лития:

$$T_c = (2.00 \pm 0.09) \times 10^4 (\Delta Z)^2 [K], \quad (1.1)$$

$$P_s = (258 \pm 9) \Delta Z \times 10^{-2} [\text{см}^{-2}], \quad (1.2)$$

Таким образом, при температуре ниже температуры Кюри кристаллы ниобата лития обладают спонтанной поляризацией при отсутствии внешнего электрического поля за счёт смещения катионов относительно кислородных плоскостей.

1.2. Собственные дефекты и модели их расположения в решетке ниобата лития

Считается, что первые монокристаллы ниобата лития были получены Remeika J. P. незадолго до совместной с Matthias B. T. публикации о сегнетоэлектрических свойствах в данных кристаллах в 1949 году [25]. Позднее, в 1965, Ballman A. A., используя метод Чохральского, вырастил крупные кристаллы ниобата лития [40].

С момента получения первых кристаллов и по сей день ведутся активные исследования данных материалов. Особое внимание уделяется разработке технологий синтеза кристаллов, которые обладали бы высокой степенью оптической и структурной однородности. Параллельно с разработкой и внедрением технологических условий синтеза кристаллов ниобата лития развиваются и методы исследования структуры, дефектности и свойств выращиваемых кристаллов ниобата лития [9].

Ниобат лития (LiNbO_3) кристаллизуется при 36-60 мол% Li_2O в расплаве (рисунок 5). Область с концентрацией от 50 до 52 мол% Nb_2O_5 характеризуется существованием одной сегнетоэлектрической фазы LiNbO_3 , которая переходит в параэлектрическую при увеличении температуры и концентрации Nb_2O_5 . Выращиваемые кристаллы характеризуются отношением содержания катионов: $R=\text{Li}/\text{Nb}$. В зависимости от величины R выращиваемых кристаллов существенно меняются присущие им свойства [9].

Максимум на кривой солидуса для бинарной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ наблюдается вблизи точки 48.65 мол% Li_2O ($R=0.94$, конгруэнтный состав), при таком соотношении исходных компонентов состав растущего кристалла соответствует составу расплава. Соотношению $R=1$ (58.6 мол% Li_2O) отвечают кристаллы стехиометрического состава. Однако применение таких кристаллов ограничено, поскольку они демонстрируют низкую оптическую однородность и плохую устойчивость к оптическим повреждениям, по сравнению с кристаллами конгруэнтного состава [9,36,41].

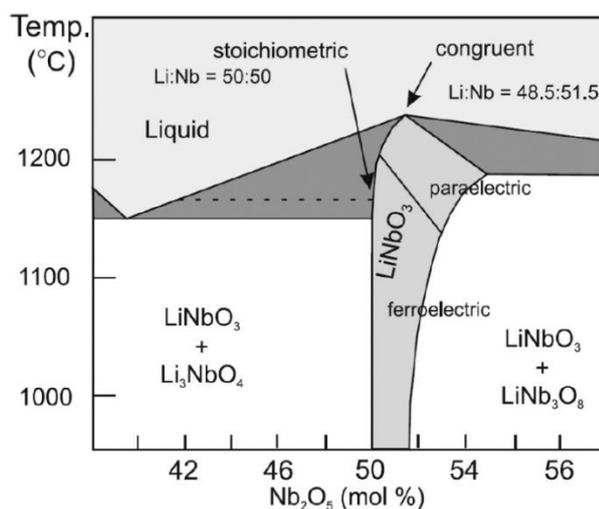


Рисунок 5 – Фазовая диаграмма бинарной смеси $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ [9]

В конгруэнтных кристаллах присутствуют собственные точечные дефекты, которые напрямую влияют на формирование оптических свойств данных материалов [34, 13, 42].

Исследование дефектной структуры кристаллов LiNbO_3 является задачей, в рамках которой решаются такие вопросы, как определение типа собственных дефектов и поиск моделей локализации таких дефектов в решётке LiNbO_3 . По данным структурных исследований методами компьютерного моделирования был разработан ряд моделей для описания реальной структуры ниобата лития.

Homer F., Alford W. J. и Dess H. M. предложили описание дефектной структуры ниобата лития нестехиометрического состава на основе предположения о существовании кислородных и литиевых вакансий (\square) [43]. Экспериментально было установлено, что температура генерации второй гармоники лазерного излучения изменяется при уменьшении соотношения $R=\text{Li}/\text{Nb}$. Уменьшение стехиометрии связано с дефицитом лития и авторы работы [43] предположили, что электронейтральность решётки достигается путём образования вакансий по кислороду и литию. Данная модель описывалась следующей формулой: $\text{Li}^{+}_{1-x}(\square_{\text{Li}}^{+})_x\text{Nb}^{5+}\text{O}^{2-}_{3-1/2x}(\square^{2-})_{1/2x}$ [43]. Для общей электронейтральности кристалла должно выполняться следующее равенство $A+5B=6$, где A и B – число ионов лития (A) и ниобия (B), размещённых в основных позициях данного кристалла и в узлах дефектов.

Позднее Lerner P. установил, что модель кислородных вакансий не может описывать реальную структуру нестехиометрических кристаллов ниобата лития, так как в этой модели при уменьшении соотношения Li/Nb увеличивается плотность кристаллов [44]. Была предложена модель литиевых вакансий: $[\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\square_{4x}]\text{NbO}_3$, в которой ионы ниобия размещаются в регулярных позициях лития. Такое замещение возможно, ввиду небольшой разницы (0.01\AA) в ионных радиусах лития и ниобия [45]. Для сохранения электронейтральности дефект Nb_{Li} компенсируется четырьмя вакансиями по литию [44].

Помимо модели литиевых вакансий для описания дефектной структуры ниобата лития была также предложена модель ниобиевых вакансий: $([\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_{5x}][\text{Nb}_{1-4x}\square_{4x}]\text{O}_3)$ [46]. Согласно данным ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в зависимости от стехиометрии изменяются параметры (форма и ширина) спектральной линии, соответствующей ^{93}Nb . В спектре появлялся максимум, обусловленный наличием Nb с очень малой константой квадрупольного взаимодействия. В связи с этим было предположено, что ионы ниобия внедряются в литиевые позиции и одновременно образуются вакансии по ниобию. При замещении 5-ти ионов лития в основной позиции на 5 ионов ниобия для сохранения электронейтральности должно возникать 4 вакансии ниобия [46].

На основе указанных выше двух моделей было установлено, что в нестехиометрических кристаллах LiNbO_3 избыточные ионы ниобия локализуются в литиевых октаэдрах LiO_6 [44, 46].

Модель ниобиевых вакансий подтверждалась рентгеноструктурными данными, полученными Abrahams S.C. и Marsh P., где собственными дефектами структуры кристалла LiNbO_3 конгруэнтного состава являются: ниобий в позиции лития (Nb_{Li}) и ниобиевая вакансия (V_{Nb}) [33].

Однако дальнейшие структурные исследования показали, что модель литиевых вакансий лучше остальных описывает дефектную структуру кристаллов [47-51].

Возникновение высоко зарядовых вакансий $\text{V}_{\text{Nb}}^{5-}$ не выгодно с энергетической точки зрения [49], однако авторами работ [52-54] было отмечено, что комплексный дефект типа $(\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} \text{V}_{\text{Nb}}^{5-})$, рассматриваемый в модели ниобиевых вакансий, соответствует V_{Li}^- в структуре с ильменитовым упорядочением катионов [52-54].

Разными авторами рассматривалась возможность возникновения в конгруэнтных кристаллах ниобата лития областей с упорядочением катионов, соответствующем таковому в кристаллах, относящихся к структурному типу ильменита [53-57]. Теоретические расчёты показали, что разница в энергии решетки с чередованием катионов, характерным для кристалла LiNbO_3 со структурой ильменита с пространственной группой симметрии $R\bar{3}$ ($\text{Nb}, \text{Li}, \square, \text{Li}, \text{Nb}, \square, \text{Nb}, \text{Li}, \dots$) и для последовательности, характерной для ниобата лития с пространственной группой симметрии $R3c$ ($\text{Li}, \text{Nb}, \square, \text{Li}, \text{Nb}, \square, \text{Li}, \text{Nb}, \dots$), невелика и составляет 0.3% [58].

Кристаллы ниобата лития с ильменитовой структурой были впервые синтезированы в 1985 году Kumada N. [55] в ходе реакции ионного обмена NaNbO_3 с Li с использованием эвтектических смесей LiCl и KCl при температуре 360-380°C в течение 30-60 мин [55]. Это было первым экспериментальным доказательством возможности существования ниобата лития со структурой ильменита.

Основное различие данных структур, как было указано выше, заключается в последовательности укладки катионов вдоль полярной оси в кристалле и в значениях периодов элементарных ячеек. Значения периодов для LiNbO_3 со структурой ильменита с пространственной группой симметрии $R\bar{3}$ равны $c=14.35\text{\AA}$ и $a=5.21\text{\AA}$ [57], в ниобате лития с пространственной группой симметрии $R3c$ соответствующие величины составляют $c=13.86\text{\AA}$, $a=5.14\text{\AA}$. На рисунке 6 показано различие между катионным наполнением кислородных цепочек октаэдров вдоль полярной оси (c) в кристаллах ниобата лития с пространственными группами симметрии $R\bar{3}$ и $R3c$.

Структурные исследования [57] показали, что среднее расстояние Li-O , Nb-O в LiO_6 и NbO_6 октаэдрах в ниобате лития с пространственной группой симметрии $R\bar{3}$ практически совпадает с соответствующими расстояниями в LiNbO_3 с пространственной группой симметрии

$R3c$ (таблица 2). Наибольшее различие значений длин связи наблюдается в октаэдре LiO_6 : связь Li-O в структуре ниобата лития ($R\bar{3}$) на 0.172\AA длиннее соответствующей связи в LiNbO_3 ($R3c$). Степень искажения литиевого октаэдра в кристалле LiNbO_3 ($R\bar{3}$) выше, а ниобиевого ниже, чем в LiNbO_3 ($R3c$) [33, 57].

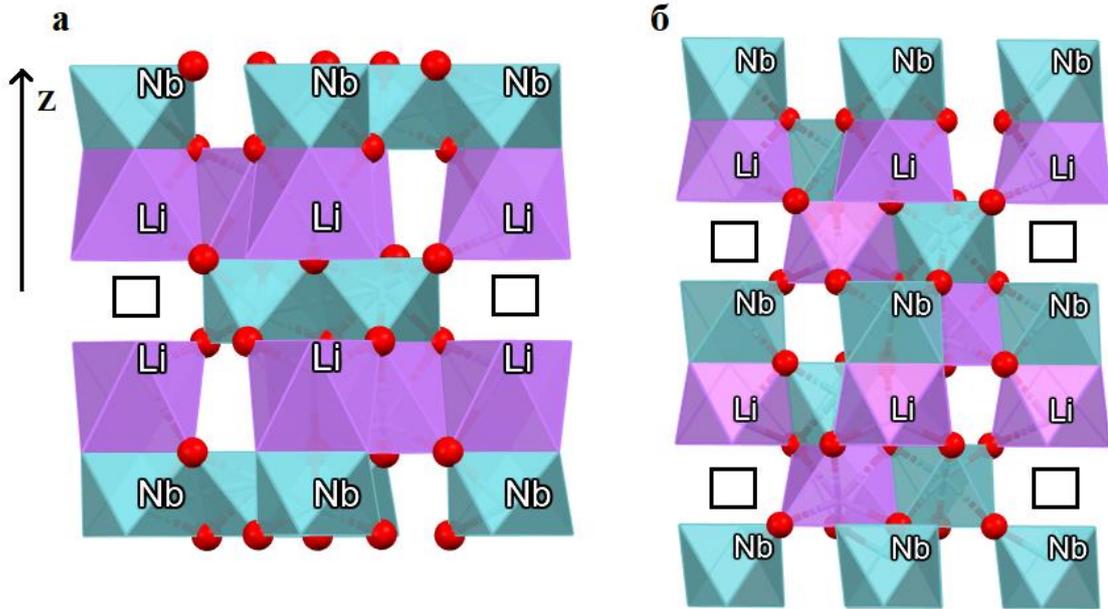


Рисунок 6 – Расположение цепочек октаэдров вдоль оси c в структуре ниобата лития с пространственными группами симметрии а) $R\bar{3}$ и б) $R3c$ [56]

Таблица 2 – Межионные расстояния в октаэдрах LiO_6 и NbO_6 в ниобате лития с пространственной группой симметрии $R\bar{3}$ [57]. Сравнение с данными для LiNbO_3 ($R3c$) [33]

Межионные связи	LiNbO_3 ($R\bar{3}$)	LiNbO_3 ($R3c$)
	$r, \text{\AA}$	$r, \text{\AA}$
$r_{\text{Li-O}}$	2.020(6) 2.41(1)	2.068(1) 2.238(2)
$r_{\text{Nb-O}}$	1.92(4) 2.06(3)	1.889(3) 2.112(4)

Впервые наличие ильменитоподобного дефекта упаковки в структуре кристаллов ниобата лития, полученных методом ионного обмена с эвтектической смесью LiCl/KCl при температуре от 360 до 380°C , было обнаружено при исследовании спектров комбинационного рассеяния авторами работы [59]: на спектрах кристаллов ниобата лития наблюдался слабый пик вблизи 700 см^{-1} . Авторы [59] предположили, что это след самой сильной линии, которая на спектрах КРС кристаллов LiNbO_3 и NaNbO_3 со структурой ильменита наблюдается на частоте

735 см^{-1} . Позднее в работе [54] при исследовании КРС спектров нестехиометрических и легированных Mg, In и Ti кристаллов LiNbO_3 было установлено, что максимум, соответствующий ильменитовой фазе, наблюдается на частоте 738 см^{-1} . Зависимость интенсивности и ширины этого пика от содержания Li и количества легирующих примесей в кристалле позволила авторам предположить, что существует новый тип дефектной структуры – локальная ильменитоподобная упаковка катионов в нестехиометрическом LiNbO_3 . Этот дефект хорошо согласуется с моделью Li^{1+} -вакансий и отличается от модели, предложенной Смитом [52]. В модели Li^{1+} -вакансий при образовании дефекта $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ ниобий занимает нерегулярную позицию лития и оказывает непосредственное влияние на соседние ионы, обладая при этом характеристиками, присущими иону ниобия в основной позиции Nb^{5+} в решетке ниобата лития с пространственной группой симметрии $R\bar{3}$.

В опубликованной позднее работе Maaidier K. и др. [53] представили сравнительные исследования ниобата лития с пространственными группами симметрии $R\bar{3}$ и $R3c$. Используя теорию сегнетоэлектрического фазового перехода и модель литиевых вакансий $[\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{V}_{4x}][\text{Nb}][\text{O}_3]$, авторы рассчитали температуру Кюри для конгруэнтных кристаллов LiNbO_3 с пространственными группами $R\bar{3}$ и $R3c$ в зависимости от величины x . Экспериментально измеренные значения температуры Кюри для конгруэнтных кристаллов ниобата лития оказались наиболее близкими к таковым, рассчитанным для структуры ниобата лития $R\bar{3}$ (таблица 3) [53].

Таким образом, результаты, полученные в работах [52-57], показывают, что в конгруэнтных и легированных кристаллах ниобата лития существует вероятность появления дефектов упаковки катионов в порядке, присущем кристаллам, относящимся к структурному типу ильменита ($R\bar{3}$).

Таблица 3 – Сравнение температуры фазового перехода (T_c) кристаллов LiNbO_3 с пространственными группами симметрии ($R\bar{3}$) и ($R3c$)

x	Измеренное значение T_c , К	$\text{LiNbO}_3 (R3c)$	$\text{LiNbO}_3 (R\bar{3})$
0.0013	1467	1469	1470.94
0.0098	1418	1404	1416.21
0.0162	1376	1358	1379.53
0.0192	1358	1338	1363.51

Дефект такого типа принимает непосредственное участие в формировании свойств кристалла LiNbO_3 . Однако информации об обнаружении дефекта недостаточно, необходимы исследования направленные на анализ положения данного дефекта в структуре ниобата лития и его влияния на характер ближайшего окружения.

В работе [49] были построены модели распределения дефектов Френкеля и Шоттки в структуре ниобата лития ($R3c$) и проанализирована возможность образования поляронов и биполяронов. С энергетической точки зрения наиболее выгодным оказался Li^+ дефект по Френкелю [49].

В таблице 4 представлены результаты расчётов энергии образования дефектов по литию, которые соответствуют моделям дефектов в кристаллах $LiNbO_3$ ($R3c$) различного состава. Авторами [49] были рассмотрены два случая: обогащение и обеднение $LiNbO_3$ оксидом лития Li_2O .

Таблица 4 – Рассчитанные значения энергии дефекта по литию [49]

Избыток Li_2O в $LiNbO_3$ ($R3c$)	
Модель	Энергия дефекта Li_2O , эВ
$“LiNbO_3” + Li_2O \leftrightarrow 2 LiNbO_3 + 2V_{Nb}^{5'} + 2V_{\emptyset}$	17.66
$“LiNbO_3” + Li_2O \leftrightarrow 2 LiNbO_3 + Li_{Nb}^{4'} + 2V_{\emptyset}$	5.82
$“LiNbO_3” + Li_2O \leftrightarrow 2Li_i + O_i$	4.71
Недостаток Li_2O в $LiNbO_3$	
$“LiNbO_3” \leftrightarrow Li_2O + 2V_{Li}' + V_{\emptyset}$	5.82
$“LiNbO_3” \leftrightarrow 3Li_2O + 4V_{Li}' + Nb_{Li}^{4'}$	4.56
$“LiNbO_3” \leftrightarrow 3Li_2O + 4V_{Li}^{5'} + 5Nb_{Li}^{4'}$	15.17
$“LiNbO_3” \leftrightarrow 3Li_2O + 4(V_{Li}^{5'}Nb_{Li}^{4'})' + Nb_{Li}^{4'}$	10.67

По мере накопления экспериментальных данных был разработан еще целый ряд моделей дефектной структуры ниобата лития.

Авторы работы [50] предложили модель расположения собственных дефектов в решётке ниобата лития, в которой сосуществуют как литиевые, так и ниобиевые вакансии. Литиевые и ниобиевые вакансии при изменении стехиометрии путем увеличения количества Li , могут последовательно компенсировать друг друга для достижения электронейтральности. Общая формула модели: $[Li_a Nb_{b1} V_{Li_{c1}}][Nb_{b2} V_{Nb_{c2}}]O_3$, где $a+b1+c1=1$ и $b2+c2=1$ [50]. Было показано, что доминирующими в данной модели дефектами являются вакансии по литию (V_{Li}).

Анализ, выполненный на основе предложенных моделей, позволил интерпретировать экспериментальные зависимости электрооптических коэффициентов при изменении состава ($R=Li/Nb$) кристалла ниобата лития [50]. В соединениях типа ABO_3 в значения электрооптических коэффициентов основной вклад вносят ионная и электронная поляризуемость группы BO_6 . Авторами работы было показано, что немонотонное изменение электрооптических коэффициентов $\gamma_{22} = -\gamma_{61}$ при изменении состава от конгруэнтного до стехиометрического связано с количеством и локализацией ионов ниобия в структуре ниобата лития [50].

Для объяснения ряда экспериментальных данных были выдвинуты сплит-модели [48]:
 ниобиевые $[\text{Li}_{0.94}\text{Nb}_{0.03}][\text{Nb}_{0.03}][\text{Nb}_{0.95}]\text{O}_3$, $[\text{Li}_{0.95}\text{Nb}_{0.04}][\text{Nb}_{0.01}][\text{Nb}_{0.96}]\text{O}_3$;
 литиевые $[\text{Li}_{0.80}\text{Nb}_{0.023}][\text{Li}_{0.15}][\text{Nb}_{0.991}]\text{O}_3$, $[\text{Li}_{0.925}][\text{Li}_{0.022}\text{Nb}_{0.015}][\text{Nb}_{0.995}]\text{O}_3$.

Сплит-модели отличаются от предыдущих моделей дефектов структуры тем, что часть пустых октаэдров заселена литием или ниобием, при этом избыточные катионы ниобия в позициях лития и в соседних пустых октаэдрах располагаются произвольным образом [48].

В первых двух моделях [48] пустой октаэдр заселяется ионами ниобия, при этом часть ионов ниобия также располагается в регулярных позициях лития, в структуре присутствуют и литиевые и ниобиевые вакансии.

В литиевых сплит-моделях часть пустых октаэдров заселена ионами лития, при этом наблюдается большое количество литиевых вакансий. В первой литиевой сплит-модели вакансий по литию больше, что объясняется возникновением антиструктурного дефекта ниобий в позиции лития (Nb_{Li}), который должен компенсироваться возникновением четырёх литиевых вакансий. Данная модель подтверждалась рентгенографическими исследованиями дефектной структуры кристаллов LiNbO_3 и противоречила нейтронографическим исследованиям [48]. Во второй литиевой сплит-модели весь избыточный ниобий занимал пустые октаэдры в структуре ниобата лития. Данная модель, наоборот, подтверждалась нейтронографическими исследованиями дефектной структуры кристаллов LiNbO_3 и противоречила рентгенографическим [48].

Таким образом, одной из основных задач было и остаётся определение характера расположения собственных дефектов в решётке ниобата лития. В каждом конкретном случае необходимо исследовать структурное состояние кристаллов, выполнять анализ адекватности всех существующих на данный момент моделей. Прямыми методами контроля за структурным состоянием кристаллов являются рентгенодифракционные методы исследования.

1.3. Фоторефракция в кристаллах ниобата лития

Кристаллы ниобата лития являются анизотропной средой, в которой наблюдается одно выделенное направление — кристаллографическая ось третьего порядка (оптическая ось (Z)). В случае, когда направление падающей на кристалл световой волны не совпадает с оптической осью кристалла, возникает двулучепреломление, световая волна раздваивается на обыкновенную (n_0) и необыкновенную (n_e) составляющие, которые распространяются с разными скоростями. Скорость обыкновенной волны (n_0) не зависит от направления её распространения в кристалле, а скорость необыкновенной волны (n_e) зависит [60].

Характерной особенностью ниобата лития также является то, что при прохождении лазерного луча через кристалл происходят локальные изменения показателей преломления

обыкновенной и необыкновенной волн. Впервые фоторефрактивный отклик ниобата лития был зарегистрирован авторами работы [61]. Данное явление возникало, когда кристаллы облучали мощным лазерным излучением интенсивностью около 10 мВт/см^2 , и проявлялось в увеличении диаметра лазерного пучка. Фоторефрактивный отклик исчезал, когда кристаллы нагревали до температуры около 200°C [62].

Эффект фоторефракции в LiNbO_3 определяется электрооптическим эффектом (изменением поляризационных констант), который обусловлен возникновением поля пространственного заряда в кристалле [37]. Электрооптический эффект заключается в изменении показателя преломления кристалла под действием внешнего электрического поля. Он подразделяется на эффекты Поккельса и Керра. В первом случае поляризация среды зависит линейно от приложенного поля, а во втором – подчиняется квадратичной зависимости. В нецентросимметричных фазах с пространственной группой симметрии $R3c$ (LiNbO_3 , LiTaO_3 и т.д.) возникает эффект Поккельса [37].

Электрооптический эффект описывается тензорными коэффициентами, которые определяют связь между изменением показателя преломления (Δn) и напряженностью приложенного электрического поля. В кристаллах LiNbO_3 он зависит от направления распространения излучения и ориентации его вектора поляризации. Тензор электрооптических коэффициентов имеет следующий вид:

$$r_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & r_{12} & r_{13} \\ 0 & -r_{12} & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{51} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ r_{12} & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.3)$$

Значения тензорных коэффициентов для кристалла LiNbO_3 соответствуют: $r_{13} = 9.6 \times 10^{-12}$, $r_{33} = 30.9 \times 10^{-12}$, $r_{51} = 26 \times 10^{-12}$, $r_{12} = 6.8 \times 10^{-12}$ м/В [63].

Разделение пространственного заряда, согласно литературным данным, возможно осуществить с помощью фотополяризационного, диффузионного или фотовольтаического механизма. Доминирование вклада одного из механизмов определяется типом кристалла. В кристалле LiNbO_3 ($R3c$), который является сегнетоэлектриком, основным механизмом является фотовольтаическим, так как вклад в суммарный ток при облучении кристалла вносит фотовольтаический ток [61]. Поле пространственного заряда в освещённой области кристалла LiNbO_3 возникает за счёт появления фототока при отсутствии внешнего электрического поля. Под воздействием лазерного излучения на кристалл происходит фотовозбуждение носителей заряда. Фотоиндуцированные электроны под действием дрейфа или диффузии перемещаются из освещенной области в неосвещенную с последующей рекомбинацией на ловушках и, как

следствие, образуются сильные нескомпенсированные поля [37, 62]. Последнее приводит к изменению фронта распространяющейся в кристалле волны за счет электрооптического эффекта. В качестве ловушек захвата могут выступать как примесные элементы, так и собственные точечные дефекты кристалла (дефект Nb_{Li}).

Эффект фоторефракции в кристалле $LiNbO_3$ зависит от состава, легирующей примеси и её концентрации, дефектной структуры кристалла, состава расплава и т.д. Управлять фоторефрактивным эффектом можно путём легирования кристалла $LiNbO_3$ фоторефрактивными или нефоторефрактивными катионами металлов или изменять его стехиометрию. Нефоторефрактивной примесью называют химический элемент, который под действием лазерного излучения не меняет своё валентное состояние, а фоторефрактивный элемент – наоборот [37, 62]. Так, кристаллы $LiNbO_3$, легированные нефоторефрактивной примесью (Mg^{2+} , Zn^{2+} и т.д.) и имеющие состав, близкий к стехиометрическому, обладают низким эффектом фоторефракции [3].

1.4. Легирование кристаллов ниобата лития как способ воздействия на их физико-химические свойства

Легирование кристаллов различными примесями является одним из наиболее эффективных способов воздействия на их физические и физико-химические свойства. Кислородно-октаэдрическая структура ниобата лития позволяет вводить в кристалл примеси с разным зарядовым состоянием, а также допускает двойное и тройное легирование.

В настоящее время различными коллективами учёных во всем мире выполняются исследования легированных кристаллов ниобата лития и поиск такой технологии легирования, концентрации и типа примеси, которые бы обеспечили получение высокосовершенных кристаллов ниобата лития для различных областей применения [10-12,64].

Примеси, которыми легируют кристаллы ниобата лития, принято делить на 2 группы: нефоторефрактивные и фоторефрактивные. Первые в свою очередь позволяют существенно снизить фоторефрактивный эффект и повысить устойчивость кристаллов к оптическим повреждениям, что позволяет использовать их в нелинейной, квантовой оптике и оптоэлектронике, в частности, при генерации оптических гармоник, параметрической генерации, преобразовании частот лазерного и широкополосного излучения, а также в качестве активных лазерных элементов и т.д. [13].

Элементы второй группы позволяют оптимизировать фоторефрактивные свойства. Кристаллы ниобата лития с высоким эффектом фоторефракции используются в качестве ячейки памяти для голографической записи, для эффективного ввода/вывода света из многомодового в одномодовое оптическое волокно, а также при создании объемных голографических

запоминающих устройств и т.д. [65, 66]. Голографические решётки на основе фоторефрактивных кристаллов используются для фильтрации сигналов. Хранение объёмных фазовых голограмм в данных кристаллах зависит от наличия локализованных центров, захватывающих электроны. В основном для оптимизации фоторефрактивных свойств используется легирование ниобата лития железом, так как многие исследования показали, что данный элемент наиболее эффективен. Однако для достижения стойкости хранения информации разрабатываются методы двойного легирования, например, ионами железа и церия [67], празеодима и церия [68]. Ионы церия также являются эффективными ловушечными центрами захвата электрона [69]. В работе [69] было показано, что кристаллы с двойным легированием ионами церия и марганца обладают высоким фотохромным эффектом и перспективны для двуцентральной схемы записи голограммы.

В работе [13] приведён обзор литературы по влиянию различных примесей на свойства кристаллов ниобата лития и соответствующая классификация элементов (рисунок 7).

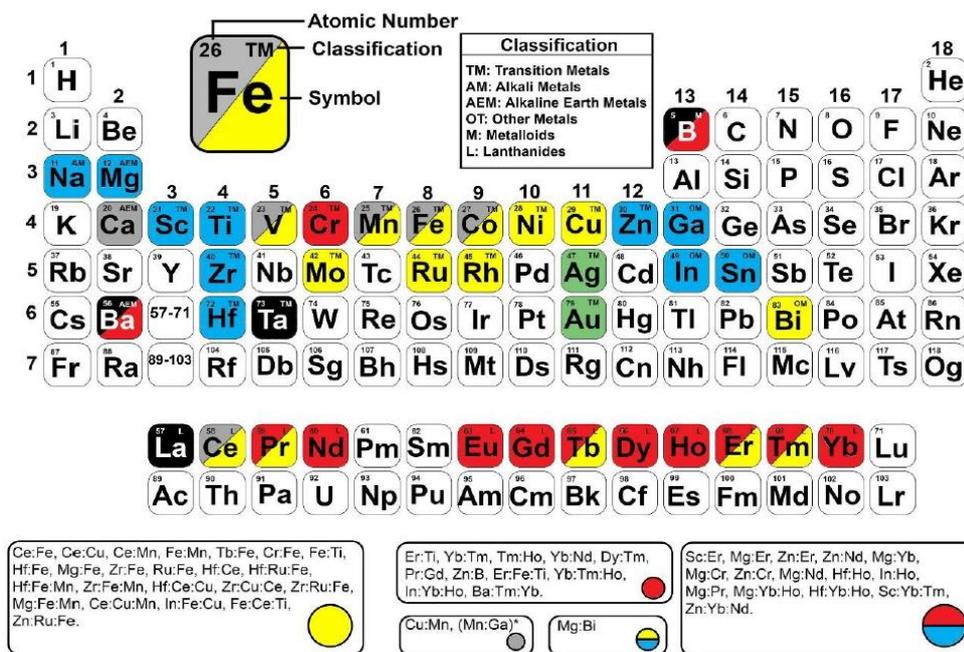


Рисунок 7 – Периодическая таблица элементов, показывающая характер влияния различных примесей на функциональные свойства кристаллов ниобата лития: подавление фоторефрактивного эффекта (синие элементы), усиление фоторефракции (жёлтые), лазерная генерация (красные), ферромагнитные свойства (серые). Чёрным выделены элементы, которые используются только при двойном и тройном легировании. Элементы, отмеченные зелёным, обычно вводят в кристалл методом ионной имплантации [13]

1.4.1. Влияния различных примесей на функциональные свойства кристаллов ниобата лития

Двухвалентные (магний, цинк), трёхвалентные (индий, скандий) и четырёхвалентные (гафний, цирконий, олово) примеси позволяют повысить устойчивость кристаллов ниобата лития к оптическим повреждениям [13]. Исследованию зависимости фоторефрактивных свойств от собственных и примесных дефектов в решётке кристалла ниобата лития был посвящен ряд работ [9,70,62]. Было показано, что собственные дефекты, ниобий в позиции лития (Nb_{Li}) (рисунок 8), играют ключевую роль в фотоиндуцированном транспорте заряда, выступая в качестве глубокой электронной ловушки.

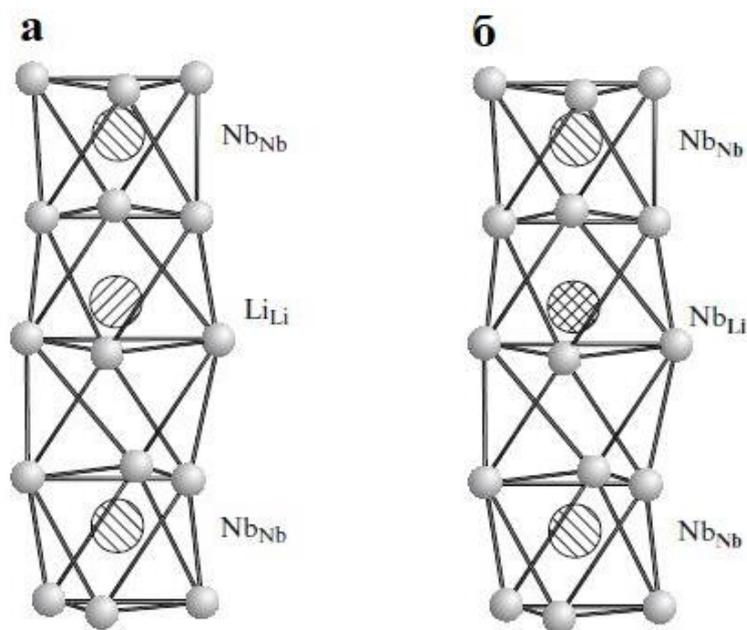


Рисунок 8 – Цепочка кислородных октаэдров вдоль полярной оси в структуре ниобата лития в случае: а) отсутствия антиструктурных дефектов (ионов ниобия в позиции лития Nb_{Li}); б) наличия дефектов Nb_{Li} [9]

На основе литиевой модели описания дефектной структуры конгруэнтных кристаллов ниобата лития [9] была разработана поляронная модель захвата и переноса заряда, которая удовлетворительно описывала экспериментальные данные, в частности, интерпретацию спектров оптического поглощения [9]. Полярны локализуются на ионах ниобия, а их движение происходит по прыжковому механизму с одного иона на другой, причем в движении полярона участвуют как собственные, так и примесные дефекты. Малые поляроны Nb_{Li}^{4+} выступают в качестве вторичных фоторефрактивных центров и образуют связку типа: $Nb_{Li}-Nb_{Nb}$.

Уменьшение фоторефракции при легировании кристаллов примесями (Mg, Zn, In, Sc, Hf, Zr, Sn) связывают с тем, что при вхождении в структуру кристалла ионы легирующих

элементов уменьшают количество собственных дефектов Nb_{Li} [71,72]. Существенное снижение фоторефракции наблюдается при достижении пороговых концентраций. Пороговая концентрация представляет собой критическое значение концентрации внедрённого иона, выше которого оптическое повреждение снижается более чем на 2 порядка величины. Величина пороговой концентрации в кристаллах, легированных различными примесями, различается: для ионов более высоких валентностей требуются меньшие концентрации примесей для получения кристаллов устойчивых к оптическим повреждениям. Для двухвалентных ионов, значение пороговой концентрации цинка составляет ~ 7 мол%, для магния ~ 5.5 мол%, а для трёхвалентных ионов индия и скандия данная величина лежит в пределах от ~ 1.5 до 2-х мол% [72]. В случае легирования гафнием пороговая концентрация оказалась ниже ~ 2 -х мол% [73]. Установлено [9], что в $LiNbO_3:Zr$ фоторефракция резко падает при концентрации циркония менее ~ 2 -х мол% [9].

Подробно механизм вхождения цинка в кристалл и изменение концентрации собственных дефектов с увеличением концентрации примеси были исследованы в работе [9] методами рентгеноструктурного анализа. Исследовались образцы $LiNbO_3:Zn$ от 2.87 до 8.2 ат% Zn в кристалле. Было показано, что до 7 ат% цинк замещает ионы ниобия в позиции лития, уменьшая при этом концентрацию собственных антиструктурных дефектов Nb_{Li} и количество литиевых вакансий V_{Li} . В кристалле с концентрацией 5.2 ат% антиструктурные дефекты Nb_{Li} отсутствуют. При высоких концентрациях цинк начинает внедряться в основные позиции ниобия в структуре кристаллов, вакансии по литию отсутствуют, наблюдается самокомпенсация заряда, при которой Zn_{Nb}^{3-} компенсируется $3Zn_{Li}^{+}$ (таблица 5). Таким образом, была выявлена структурная обусловленность пороговых эффектов в данных кристаллах, и установлено, что при пороговой концентрации изменяется механизм вхождения цинка в кристалл и исчезают собственные дефекты (Nb_{Li} , V_{Li}) [71].

Таблица 5 – Коэффициенты заселённости позиций (G) в кристаллах $LiNbO_3:Zn$ [71]

ион	симметрия	Координаты	Концентрация цинка (ат%)				
			0	2.87	5.2	7.6	8.2
			G,%	G,%	G,%	G,%	G,%
Li	3	(00z)	93.8(3)	90.8(6)	89.8(4)	93.9(4)	94.7(4)
Nb_{Li}	3	(00z)	1.2(4)	0.7(4)	-	-	-
Zn_{Li}	3	(00z)	-	2.9(3)	5.2(4)	6.0(4)	6.1(4)
Nb	3	(00z)	100.0	100.0	100.0	98.0(9)	97.9(9)
Zn_{Nb}	3	(00z)	-	-	-	1.5(9)	2.2(9)
O	1	(xyz)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Авторы работы связывают плавный рост фотопроводимости и, как следствие, снижение фоторефракции в диапазоне концентраций ниже пороговых значений с уменьшением ловушек

Nb_{Li} , а резкое уменьшение фоторефракции после пороговых значений — с отсутствием вакансий по литию, которые являются дырочными ловушками [71].

Изменение стойкости кристаллов к оптическим искажениям при различных концентрациях легирующей примеси можно оценить, измеряя разность показателей преломления обыкновенной и необыкновенной волн $\Delta|n_e - n_o|$. Чем меньше разность $\Delta|n_e - n_o|$, тем сильнее подавляются фоторефрактивные свойства. В работе [19] в процессе исследований оптической стойкости кристаллов, легированных цинком, было обнаружено, что наиболее резкое увеличение сопротивления оптическим искажениям наблюдается в области концентраций 6-7 мол% оксида цинка в расплаве (рисунок 9а) [19]. С увеличением концентрации цинка увеличивается фотопроводимость кристаллов ниобата лития, что в свою очередь, связано с уменьшением концентрации собственных дефектов в них [19].

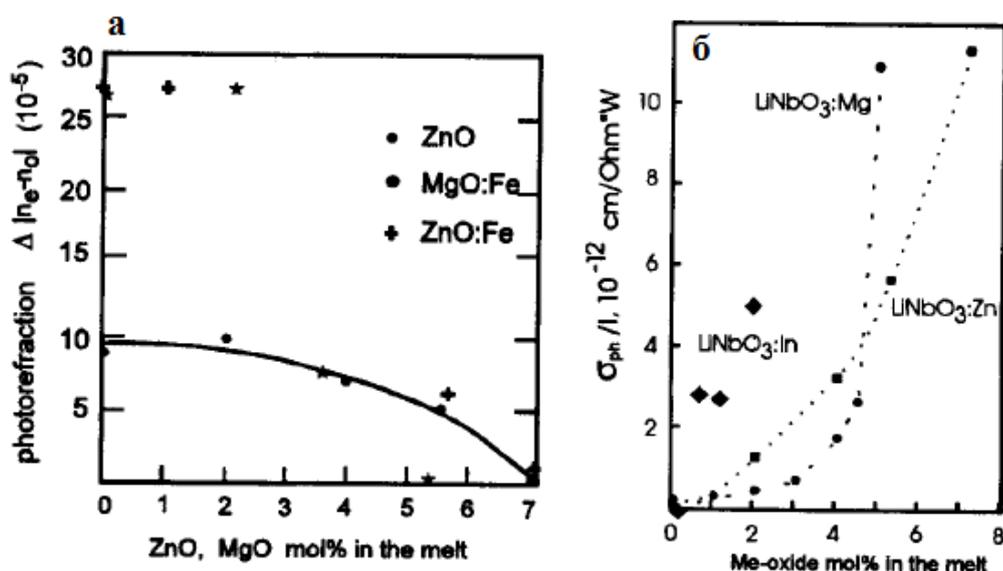


Рисунок 9 – Зависимость $\Delta|n_e - n_o|$ от концентрации ZnO и MgO в расплаве для кристаллов $\text{LiNbO}_3:(\text{Zn}; \text{Zn:Fe}; \text{Mg:Fe})$ (а); зависимость фотопроводимости от концентрации оксидов металлов в расплаве (б) [19]

В работе [74] рассматривалось влияние зарядового состояния примеси на механизм вхождения её в кристалл. В качестве легирующих примесей были взяты: 1) Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ; 2) Fe^{3+} ; 3) Zr^{4+} , Ce^{4+} , Ti^{4+} . Были рассмотрены 2 наиболее вероятных механизма вхождения примеси в кристалл ниобата лития:

модель А — примесь занимает позиции лития $[\text{Li}_{1-5x-jy}\text{Nb}_x\text{M}_y\text{O}_{4x+(j-1)y}][\text{Nb}]\text{O}_3$;

модель В — примесь входит в позиции ниобия $[\text{Li}_{1-5x-(j-5)y}\text{Nb}_x\text{O}_{4x+(j-1)y}][\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y]\text{O}_3$.

Модели дефектов могут быть установлены путем анализа изменений параметров элементарной ячейки в зависимости от концентрации легирующей примеси. В результате было показано, что двухвалентные и трёхвалентные примеси занимают позицию лития в решётке

LiNbO_3 , а при легировании кристаллов ниобата лития четырехвалентной примесью справедлива модель В: ионы примеси занимают позиции ниобия.

На рисунках 10а,б представлены зависимости концентрации антиструктурных дефектов (Nb_{Li}) от концентрации примеси в позициях лития (рисунок 10а) и ниобия (рисунок 10б). В случае, когда примесь занимает литиевые позиции, концентрация собственных дефектов уменьшается (рисунок 10а), при этом, чем выше валентность, тем требуется меньшее количество примеси, чтобы полностью исчез дефект Nb_{Li} . Концентрации собственных дефектов в модели А в случае легирования двухвалентной, трехвалентной или четырехвалентной примесями обращаются в нуль при концентрациях примесей 3.14%, 2.10% и 1.57% соответственно (рисунок 10а).

При размещении примесных ионов в регулярных позициях ниобия в решётке наблюдается рост концентрации (C) собственных дефектов Nb_{Li} (рисунок 10б). Концентрация литиевых вакансий (C_{Li}^{V}) для Me^{2+} уменьшается при увеличении концентрации легирующей примеси в вакантной позиции лития, однако C_{Li}^{V} для Me^{4+} увеличивается с возрастанием $C_{\text{Li}}^{\text{Me}}$, $C_{\text{Nb}}^{\text{Me}}$ (рисунок 10 в,г) [74].

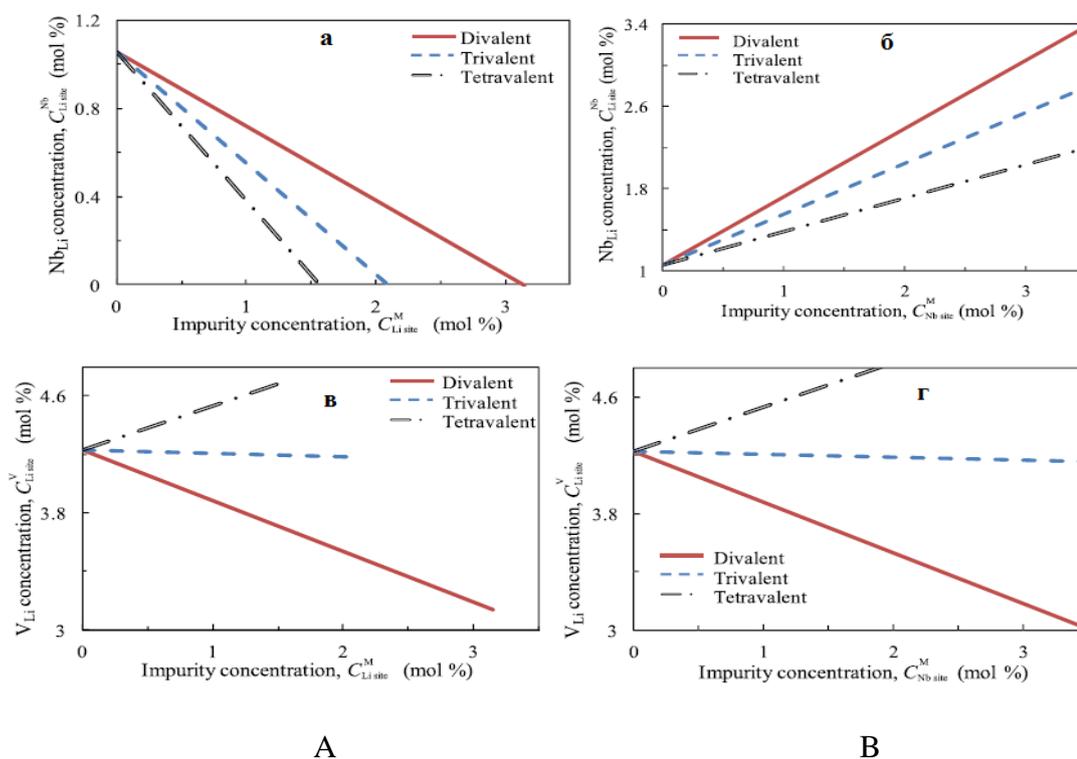


Рисунок 10 – Зависимости концентрации: а,б - антиструктурного дефекта Nb_{Li} ; в,г - литиевых вакансий V_{Li} ; от концентрации легирующих примесей для моделей А и В [74]

Авторы утверждают [72], что в кристаллах ниобата лития, легированных цинком и магнием, ионы примеси преимущественно занимают позиции лития и лишь при высоких концентрациях примесей они наблюдаются и в позициях ниобия.

Одним из преимуществ легирования нефоторефрактивными элементами также является то, что если примеси оптически не активны, то не наблюдается никаких изменений в значениях коэффициентов поглощения УФ излучения во всём диапазоне прозрачности 0.35-4 мкм, за исключением небольшого смещения края фундаментального поглощения (рисунок 11).

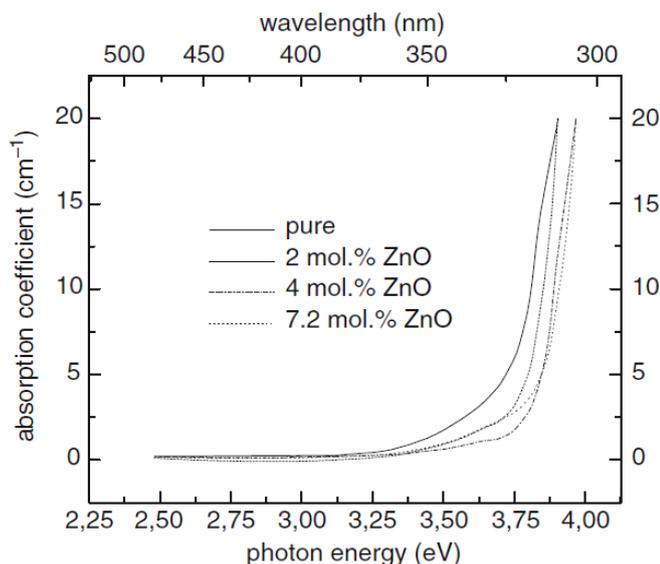


Рисунок 11 – Сдвиг края УФ поглощения в легированных цинком кристаллах ниобата лития [9]

Помимо снижения фоторефрактивных свойств, легирование данными примесями позволяет уменьшить коэрцитивное поле в кристалле. В работе [75] было показано, что величина коэрцитивного поля сильно зависит от количества собственных дефектов $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} + 4\text{V}_{\text{Li}}^{-}$ и не чувствительна к примесному дефекту $\text{Zn}_{\text{Li}}^{+} + \text{V}_{\text{Li}}^{-}$. Полученные в работе [75] результаты, также показывают доминирующую роль собственных дефектов в формировании свойств кристаллов ниобата лития.

Вычислительная мощность современных машин позволяет строить более точные модели расположения собственных и примесных дефектов методами численного моделирования, а также оценивать влияние данных дефектов на свойства материалов. На основе теории функционала плотности было исследовано конкретное расположение конфигурации из четырех литиевых вакансий в кристалле LiNbO_3 и показана связь данных дефектов с величиной спонтанной поляризации [76]. Обнаружено, что дипольный момент, возникающий при появлении дефектов $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} + 4\text{V}_{\text{Li}}^{-}$, вносит вклад в общую поляризацию кристалла [76]. Рассматривался кластер из 540 ионов. Принимая во внимание роль кулоновской силы, а также предел размера рассматриваемого кластера, авторы установили, что вакансии лития могут быть распределены случайным образом в слоях, обозначенных 1NN, 2NN, 3NN и 4NN (рисунок 12).

На рисунке 12 представлено распределение ионов относительно дефекта Nb_{Li} (шар красного цвета). Его ближайшее окружение — шесть шаров синего цвета (1NN с N11- N16).

Вторые (2NN), третьи (3NN) и четвертые соседи (4NN) показаны фиолетовым, зеленым и желтым шарами, соответственно.

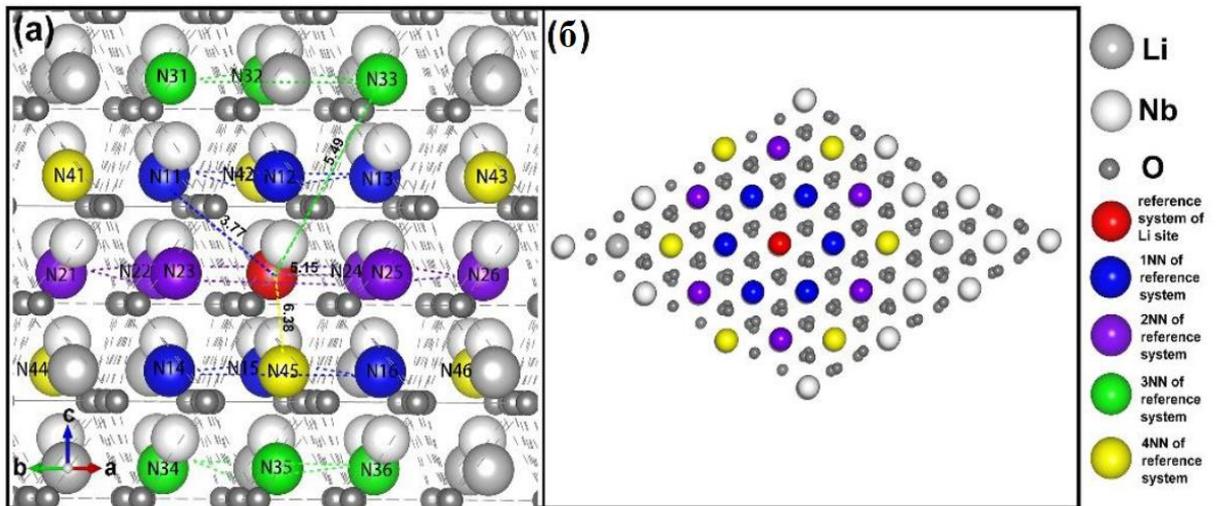


Рисунок 12 – Анализ расположения ионов относительно позиции лития в решётке LiNbO_3 . Красный шар Nb_{Li} , синие, фиолетовые, зеленые и желтые шары вакансии лития в слоях 1NN, 2NN, 3NN и 4NN относительно Nb_{Li} . Указано расстояние ($[\text{Å}]$) между ионом Nb_{Li} и соответствующими соседями. (б) – проекция на плоскость ab ; (а) вдоль оси c [76]

В таблице 6 приведены результаты расчёта энергии кластера для наиболее стабильных моделей в сравнении с данными для моделей, предложенных ранее в работах [77,78]

Таблица 6 – Наиболее стабильные модели расположения дефектов V_{Li}^- относительно Nb_{Li} и рассчитанные значения энергии (E) образования дефектов с использованием теории функционала плотности [76]

Возможные варианты расположения V_{Li} относительно дефекта Nb_{Li}	E (eV)	Конфигурация из 4-х V_{Li}	ΔP_s (мкС·см ⁻²)
1) 4 вакансии лития в первом окружении 1NN	13.28	1NN+1NN+1NN+1NN	
2) 4 вакансии лития во втором окружении 2NN	13.204	2NN+2NN+2NN+2NN	
3) 4 вакансии лития в третьем окружении 3NN	13.357	3NN+3NN+3NN+3NN	
4) 3 вакансии лития в первом окружении 1NN и 1 в другом NN	13.246	1NN+1NN+1NN+2NN	
5) 3 вакансии лития во втором окружении 2NN и 1 на другом NN	13.222	2NN+2NN+2NN+1NN	
6) 2 вакансии лития в первом окружении 1NN и 2 на другом NN	13.166	1NN+1NN+2NN+2NN	2.8
6) Kim's модель [77]	13.389	1NN+1NN+1NN+1 в направлении поляризации	3.2
7) Xu's модель [78]	13.307	1NN+1NN+1NN+1NN	0.8

Расчёты показали, что наиболее выгодное с энергетической точки зрения расположение 4-х литиевых вакансий соответствует 6-му варианту (1NN+1NN+2NN+2NN), согласно которому две литиевые вакансии располагаются в ближайшем слое 1NN и две в слое 2NN [76]. На рисунке 13 приведены два наиболее энергетически выгодных варианта расположения 4-х литиевых вакансий в слоях 1NN и 2NN.

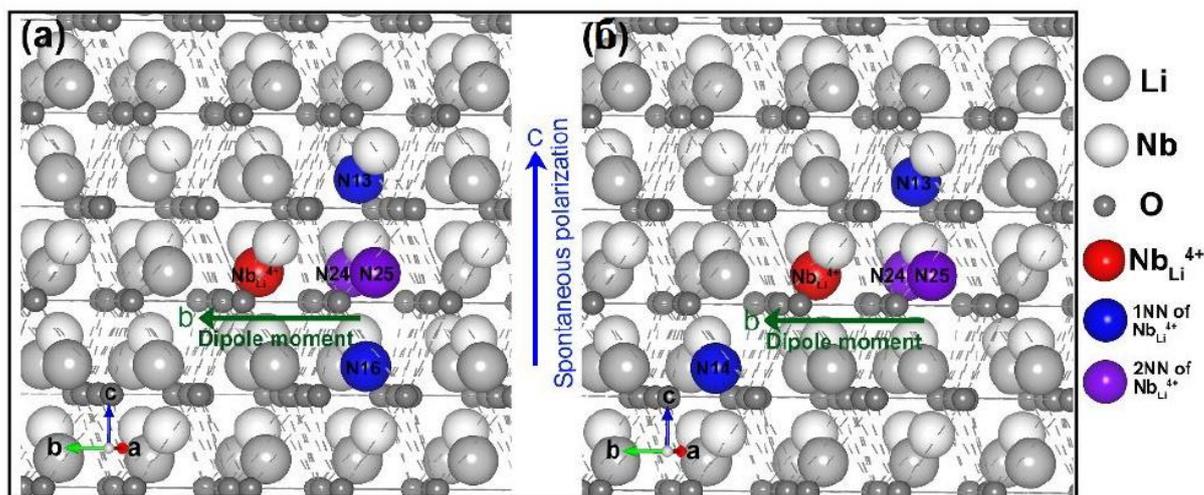


Рисунок 13 – Наиболее стабильная модель расположения 4-х литиевых вакансий в слоях 1NN и 2NN (а) и вторая по стабильности модель дефектов в ниобате лития (б). Красные шары это Nb_{Li}^{4+} .

Синие и фиолетовые шары — вакансии лития в позициях 1NN и 2NN относительно Nb_{Li}^{4+} соответственно. Синяя стрелка указывает направление спонтанной поляризации кристалла, а зеленая — направление дипольного момента [76]

Заряженные точечные дефекты тоже будут формировать электрический дипольный момент внутри кристалла. Положительный центр дипольного момента находится в Nb_{Li}^{4+} а отрицательный в V_{Li}^- . Было показано [76], что направления дипольных моментов дефектов перпендикулярны направлению спонтанной поляризации (ось c) и, следовательно, данные дефекты не вносят прямого вклада в ее суммарное значение.

Такие же расчёты были проведены для кристаллов, легированных элементами Mg^{2+} , Sc^{2+} , Zr^{4+} [76]. В данном случае рассматривался примесный дефект Me_{Li} и расположения литиевых вакансий относительно данного дефекта. Расчёты показали аналогичные результаты. Авторы отмечают, что анализ кластерного влияния собственных и примесных дефектов на функциональные свойства кристаллов ниобата лития даёт новое понимание происходящих процессов и возможность выявления причин формирования тех или иных оптических свойств в кристаллах различного состава [76].

Благодаря высоким значениям нелинейно-оптических коэффициентов, ниобат лития является одним из самых привлекательных материалов для оптического преобразования частоты. Легирование позволяет управлять не только фоторефрактивными свойствами, но также и варьировать величину температуры и угла фазового синхронизма [79].

Исследования [79] нелинейно-оптических свойств кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ показали, что концентрационные зависимости угла и температуры фазового синхронизма качественно аналогичны, однако у кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ пороговый эффект проявляется менее резко, чем в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (рисунок 14).

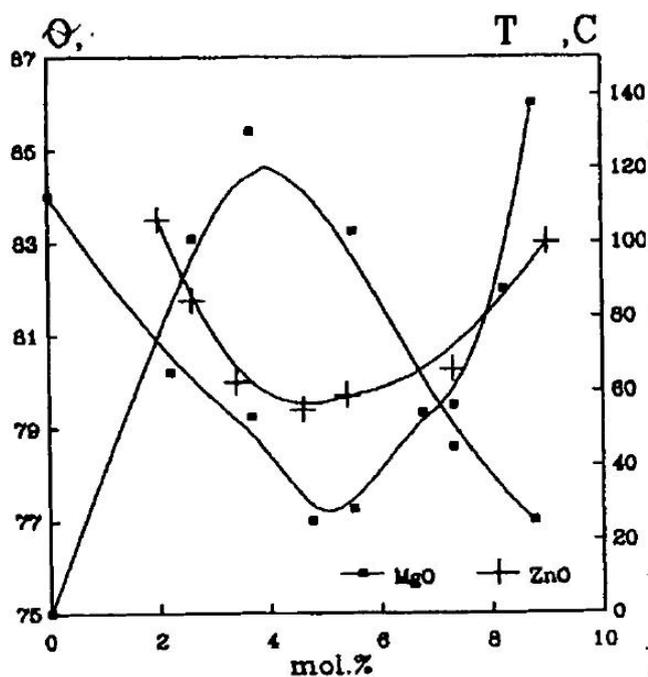


Рисунок 14 – Зависимость угла синхронизма и температуры фазового синхронизма от концентрации MgO и ZnO в расплаве [79]

В результате эффективность генерации второй гармоники излучения с длиной волны $\lambda=1.064$ мкм в кристаллах, легированных цинком, составляет не менее 50%, в то время как в кристаллах, легированных магнием, данная величина составляет всего 25%. Кристаллы ниобата лития, легированные цинком, имеют преимущество перед кристаллами, легированными магнием, при использовании их для преобразования частоты излучения лазера во вторую гармонику.

Именно по этой причине возник интерес к возможности выполнения теоретических расчётов коэффициентов нелинейной оптической восприимчивости поскольку эффективность преобразования и интенсивность излучения второй гармоники для кристаллов ниобата лития, легированных магнием и цинком, а также редкоземельными элементами, определяется величиной нелинейной оптической восприимчивости [18,80-82].

Авторы работ [18,80-82]. используют метод, основанный на теории диэлектриков [21] для многокомпонентных кристаллов и модели Levine В. F. [22-24]. Используется упрощенная модель, оперирующая усредненной шириной запрещенной зоны между валентным и проводящим состояниями и усредненным эффектом всех перекрываний волновых функций кристалла. В основе данной теории лежит электродинамическая модель расчета, которая автоматически включает в себя все эффекты локального поля. Модель описывает нелинейно-оптическую составляющую восприимчивости кристалла с позиций ангармонического движения заряда связи q , расположенного приблизительно посередине между ионами, образующими связь.

Показано, что [18] с увеличением концентрации Zn и Mg в кристаллах ниобата лития значение коэффициентов нелинейно-оптического тензора уменьшается. Значения нелинейно-оптических коэффициентов в кристаллах, легированных цинком, больше, чем соответствующие значения в кристаллах, легированных магнием, что подтверждается полученными в работе [79] экспериментальными данными. На рисунке 15а представлены зависимости коэффициентов тензора второго порядка d_{ij} для кристаллов LiNbO_3 , легированных магнием и цинком от концентрации легирующей примеси [18].

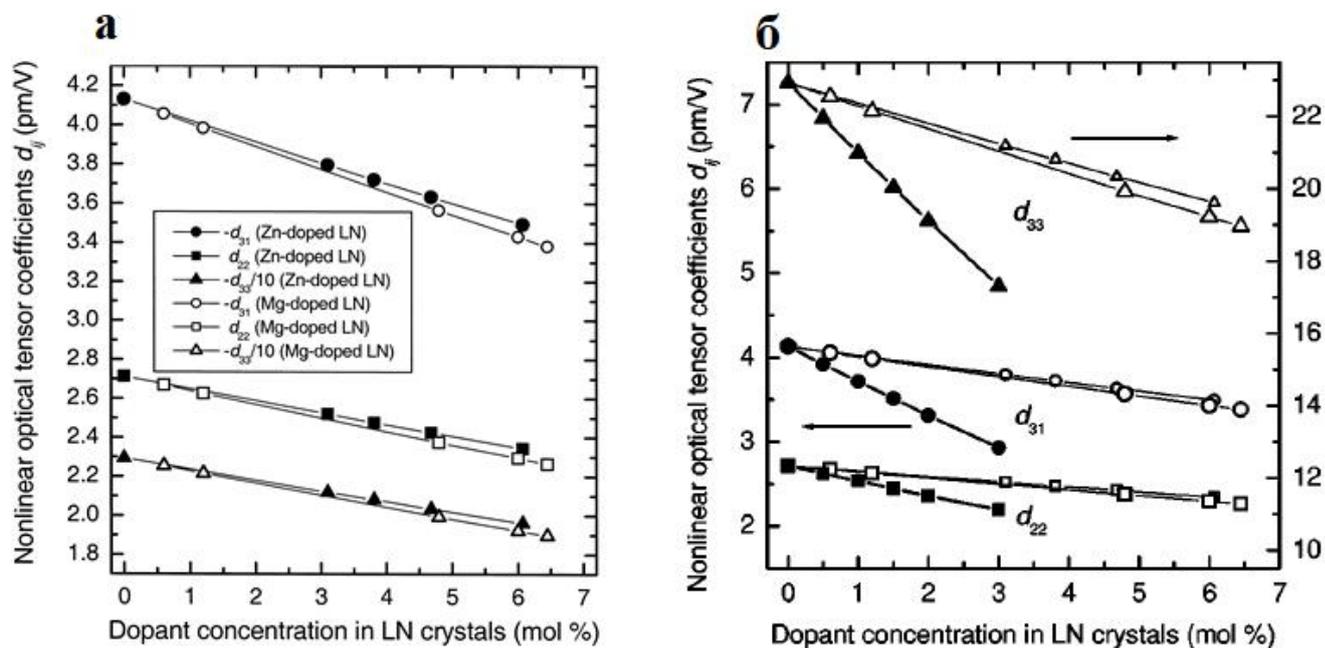


Рисунок 15 – Концентрационные зависимости нелинейно-оптических тензорных коэффициентов d_{ij} в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (а); сравнение с данными для кристаллов LiNbO_3 , легированных индием (б) [82]. Длина волны излучения $\lambda=1079$ нм

Значения нелинейно-оптических коэффициентов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{In}$ меньше, чем соответствующие величины у кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$. Последнее указывает на то, что кристаллы, легированные магнием и цинком, должны быть наиболее эффективны при использовании в аппаратуре для преобразования лазерного излучения во вторую гармонику, чем кристаллы, легированные элементами других подгрупп с валентностями, отличающимися от 2-х.

Нелинейная оптическая восприимчивость определяет эффективность преобразования и интенсивность излучения второй гармоники, тем самым, являясь важной характеристикой для кристаллов, используемых в нелинейной оптике.

1.4.2 Легирование ниобата лития редкоземельными элементами

В ряде случаев легирование позволяет расширить область применения кристаллов ниобата лития. Например, кристаллы, легированные редкоземельными элементами, обладают возможностью лазерной генерации на ионах редкоземельных элементов и самоудвоения частоты. В связи с этим, исследования кристаллов ниобата лития, легированных редкими землями, сконцентрировано в основном на изучении механизмов передачи и усиления люминесцентного сигнала между примесями-активаторами с внутрицентральной излучательной рекомбинацией. Эмиссионные свойства будут зависеть от механизма вхождения редкоземельного элемента в решетку кристалла, степени её дефектности, упорядочения катионов металлов вдоль полярной оси [13].

Кристаллы, легированные Er^{3+} , активно используются в твердотельной электронике. На ионах эрбия можно генерировать лазерное излучение видимого (500-600 нм), ближнего и среднего ИК диапазонов (1500 и 2900 нм).

Наибольшей оптической эффективностью обладает переход с энергетического уровня $^4\text{I}_{13/2}$ иона эрбия на уровень $^4\text{I}_{15/2}$, спектральный пик которого приходится на длину волны 1550 нм (рисунок 16), что обуславливает широкое легирование эрбием материалов, применяемых в оптических линиях связи, работающих в четвертом окне прозрачности кварцевых волокон. Актуальность разработки эффективного 1.55 мкм усилителя и лазера на основе кристаллической матрицы ниобата лития связана с тем, что в кристаллических матрицах пока не удается преодолеть низкую скорость внутрицентральной многофононной релаксации с энергетического уровня $^4\text{I}_{11/2}$ Er^{3+} [83,84].

Энергетическое состояние $^4\text{I}_{13/2}$ является метастабильным и имеет очень продолжительное время жизни, составляющее порядка 6-8 мс для большинства твердотельных матриц. Под воздействием достаточно мощной оптической накачки возможно заселение более высоких энергетических уровней – $^4\text{F}_{5/2}$ и $^2\text{H}_{9/2}$.

В работе [84] было показано, что в легированных тербием кристаллах LiNbO_3 наблюдалась up-конверсионная люминесценция на длинах волн 487.6 нм (синяя), 544.1 нм (зеленая), 582.1 нм (желтая) и 623.6 нм (красная) при облучении кристалла фемтосекундным лазером с длиной волны $\lambda=800$ нм.

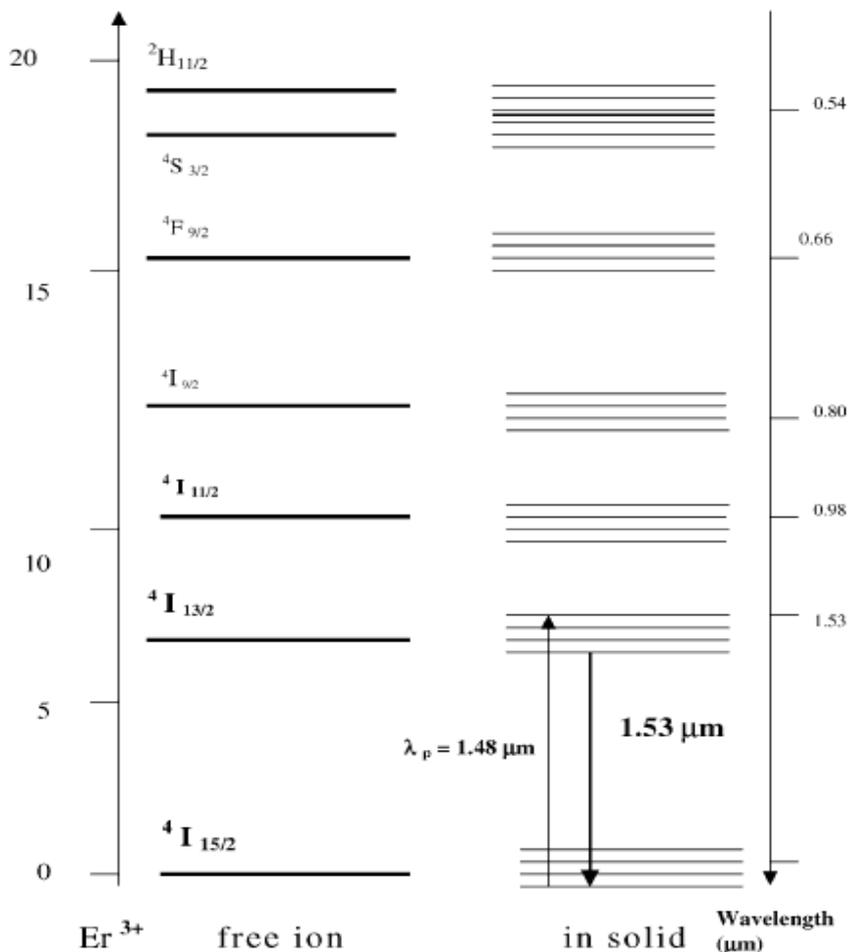


Рисунок 16 – Схема энергетических уровней и переходов иона Er^{3+} . Уровни (связанные со свободным ионом) расщепляются из-за эффекта Штарка [85]

Исследование возбуждаемой ИК излучением (up-конверсия) люминесценции в зелёной области спектра ионов эрбия показало, что существуют неэквивалентные центры эрбия в кристаллической решётке ниобата лития [86]. Локальная симметрия примесного иона определяет оптические свойства. Ионы, расположенные вдоль оптической оси, имеют симметрию (3C). Неэквивалентные центры обладают более низкой симметрией (C1) из-за наличия дефектов в непосредственной близости от примесного иона.

В работе [87] методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) был выявлен кластерный дефект типа $\text{Er}^{3+}\text{-Er}^{3+}$. При температуре ниже 20К возникал сигнал от парамагнитных центров, отличный от сигнала изолированного иона Er^{3+} . С увеличением температуры данный сигнал пропадал, и доминирующий вклад в основную ЭПР линию вносил

сигнал от изолированного иона Er^{3+} . Также было показано, что на интенсивность главной ЭПР линии не влияет дефект типа $\text{V}_{\text{Li}}^{-}\text{Er}^{3+}$. Наличие пары взаимодействующих ионов $\text{Er}^{3+}\text{-Er}^{3+}$, даже при маленьких концентрациях эрбия, указывает на неравномерное вхождение примеси в кристалл.

Ранее было показано [88], что с увеличением концентрации эрбия в расплаве значение концентрации примеси в кристалле меняется линейно до концентрации около 2-3 мол%, затем наблюдается насыщение. При высоких концентрациях вероятность образования кластеров увеличивается.

В работе [89] отмечается, что кристаллы ниобата лития, легированные тербием, могут послужить основой при разработке лазеров непрерывного действия с излучением в синей области спектра. При этом в отличие от кадмиевого лазера они должны обладать большей устойчивостью и неограниченным сроком службы.

Таким образом, одним из актуальных направлений исследования остается изучение вызванных нестехиометрией или легированием изменений структурного состояния и определение взаимосвязи данных изменений со свойствами кристаллов ниобата лития.

Для успешного решения проблемы получения новых функциональных и практически значимых материалов на основе кристаллов LiNbO_3 необходимы знания об их дефектной структуре, в частности, о степени упорядочения катионной подрешётки при легировании различными примесями (Mg , Zn , Er , Tb , Fe и т.д.) в широком концентрационном диапазоне, механизме внедрения различных примесей в решётку, а также о влиянии легирования на концентрацию собственных дефектов в кристалле, которые принимают непосредственное участие в формировании большинства свойств данных материалов.

Для получения информации о структурном состоянии целесообразно использовать рентгенографические методы исследования, которые являются прямыми методами исследования структурного состояния кристаллов. В применении к кристаллам ниобата лития данные методы дают возможность определить тип и модели расположения дефектов в реальной структуре кристалла.

Связь между структурным состоянием исследуемых кристаллов и их оптическими характеристиками позволят установить комплексные исследования: расчёт нелинейно-оптических восприимчивостей второго порядка, сравнение данных рентгенографии с результатами, полученными методами лазерной коноскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС).

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

2.1. Рентгеноструктурный анализ

2.1.1. Исследуемые кристаллы и методика их выращивания

В качестве объектов исследования выступали порошковые образцы, полученные из легированных цинком и редкоземельными элементами (Er, Tb) монокристаллов конгруэнтного состава, а также из монокристалла состава близкого к стехиометрическому. Порошки были получены при размоле в мельнице КМ1 пластин, срезанных с верхней части булы выращенных монокристаллов. Распределение примеси в радиальном направлении и по толщине пластин – однородное, а концентрация примеси определялась методом атомно-эмиссионной спектроскопии (ICPS-9000 фирмы Shimadzu).

Монокристаллы LiNbO_3 выращивали методом Чохральского в воздушной атмосфере на установке “Кристалл-2”, снабженной системой автоматического контроля диаметра кристалла. Выращивание проводилось сотрудниками лаборатории материалов электронной техники (ИХТРЭМС КНЦ РАН).

Первым этапом выращивания кристаллов является приготовление шихты ниобата лития. Шихту ниобата лития синтезировали методом твердофазного взаимодействия Nb_2O_5 (производитель: Соликамский Магнийевый завод, метод парового гидролиза) с Li_2CO_3 , процесс происходил при нагревании в интервале температур $T=600\div 1100\text{ }^\circ\text{C}$ [90].

В ходе твердофазного синтеза протекают различные последовательно-параллельные реакции, и существует вероятность образования следующих фаз: LiNbO_3 , Li_3NbO_4 и LiNb_3O_8 . В связи с этим необходим контроль степени структурной однородности и однофазности шихты ниобата лития. Фазовый анализ синтезированной шихты проводился рентгенографическим методом, соотношение Li/Nb определялось по величине температуры Кюри (T_C) методом дифференциально термического анализа. Подробное описание методики синтеза представлено в работах [91, 92].

Номинально чистый кристалл LiNbO_3 состава, близкого к стехиометрическому, выращивался методом HTTSSG (High temperature top seeded solution growth) с добавлением к исходному расплаву флюса K_2O . При этом в расплав ниобата лития конгруэнтного состава добавляли K_2CO_3 таким образом, чтобы количество K_2O в расплаве составляло 5.5 мас%. Скорость выращивания составляла 0.25 мм/ч. Послеростовой отжиг кристалла проводился в течении 20 часов при температуре 1200°C . Получение монокристаллического состояния кристалла осуществлялось методом высокотемпературного электродиффузионного отжига (ВТЭДО) при

охлаждении образцов со скоростью 20 К/ч под электрическим напряжением в температурном интервале от ~ 1210 – 860°C [93].

Ионы K^+ практически не входят в кристаллическую структуру ниобата лития ввиду большого значения ионного радиуса: $\sim 1.38 \text{ \AA}$, в то время как у ионов Li^+ данная величина составляет $\sim 0.68 \text{ \AA}$. Следовательно, изоморфное замещение лития ионами K^+ в структуре не происходит. Таким образом, влияние катионов K^+ на свойства выращиваемых кристаллов ниобата лития носит незначительный характер. Однако присутствия K_2O в расплаве с концентрацией 5.5 мас% достаточно для того, чтобы он сильно изменил физико-химические свойства расплава, что позволяет выращивать кристаллы LiNbO_3 состава, близкого к составу стехиометрического кристалла [94].

Легирование цинком проводилось методами прямого и гомогенного ввода примеси в кристалл. Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученные методом прямого легирования, выращивались в диапазоне концентраций ZnO в расплаве ~ 4.0 – 9.0 мол% с шагом ~ 1 мол%, а вблизи пороговой концентрации ~ 6.8 мол% с шагом ~ 0.1 мол%.

По технологии прямого легирования были выращены кристаллы с концентрациями цинка в кристалле: 3.43, 3.95, 4.54, 5.07, 5.19, 4.68, 4.76, 5.84 мол%.

Метод прямого легирования заключается в том, что легирующий оксид металла добавляется уже в гранулированную шихту перед наплавлением тигля. Оксид ZnO вводят в шихту конгруэнтного состава с соотношением $\text{Li/Nb}=0.946$, затем в течении 24 часов тщательно перемешивают в смесителе «пьяная бочка». При этом концентрация посторонних неконтролируемых примесей в оксидах не превышает $5 \cdot 10^{-4}$ мас% [95].

Расплав перед началом выращивания кристаллов перегревают на 120 – 180°C относительно температуры плавления LiNbO_3 и выдерживают 7-8 часов для гомогенизации примеси в расплаве. Монокристаллы, легированные Zn , выращивались в направлении полярной оси (Z), скорость роста составляла ~ 0.5 мм/ч.

Процесс выращивания останавливался при достижении веса кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn} \leq \sim 200$ – 225 г. При этом кристаллизовалось порядка ~ 20 % общей массы расплава. Ростовые параметры при выращивании серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ с разной концентрацией примеси с условием получения плоского или слегка выпуклого в расплав фронта кристаллизации изменялись незначительно. Все выращенные кристаллы имели близкие геометрические размеры: $\varnothing \approx 34$ – 35 мм, длину цилиндрической части $L_{\text{ц}} \approx 30$ – 35 мм.

После выращивания кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ отжигали при 1200°C в ростовой установке в течение 10 часов и далее охлаждали со скоростью ~ 50 град/час. Процесс монодоменизации кристаллов проводился высокотемпературным электродиффузионным отжигом (ВТЭДО) путем

приложения постоянного электрического напряжения к полярным срезам кристалла при охлаждения (20 град/час) в области температуры ($1210 \div 800^\circ\text{C}$).

Кристаллы, легированные тербием и эрбием, также выращивались методом прямого легирования по схеме, описанной выше. Были выращены легированные эрбием кристаллы с концентрациями примеси: 0.08, 0.8, 2.19, 2.48, 2.66, 2.67 мол% и легированные тербием — с концентрациями примеси в кристалле: 0.1, 0.5, 1, 2.1, 2.7 мол%;

На рисунке 17 в качестве примера представлены кристаллы ниобата лития, полученные при высоких и низких концентрациях легирующих примесей Tb и Er.

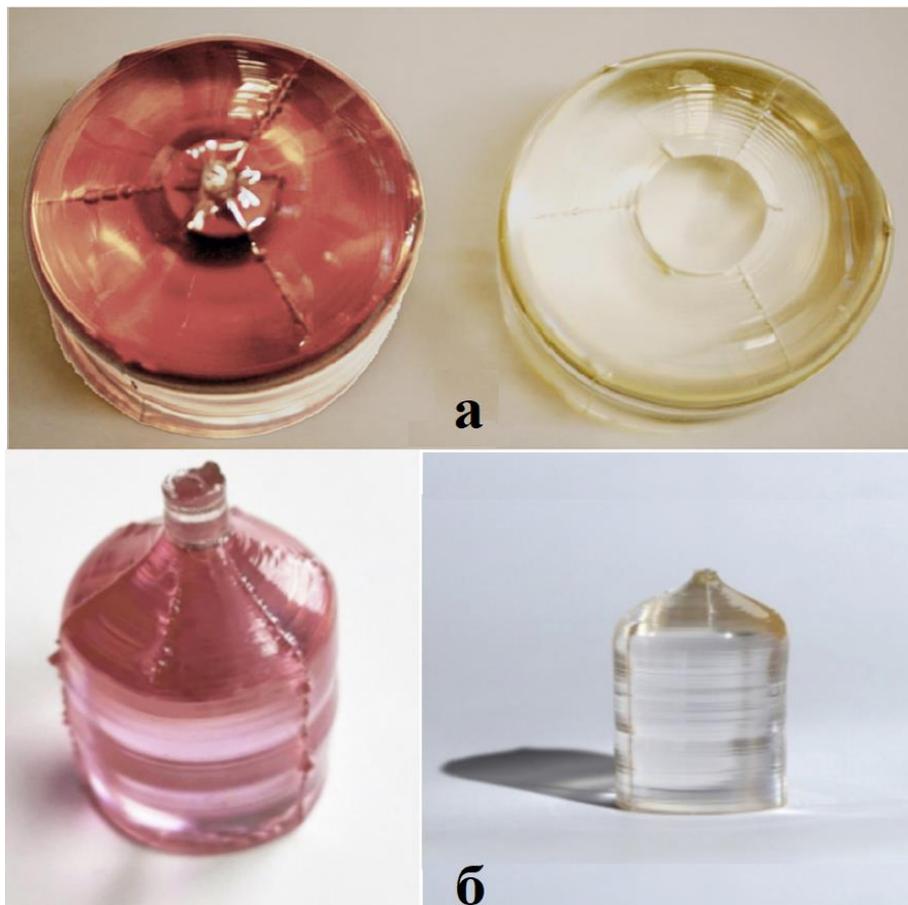


Рисунок 17 – Кристалл: (а) $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с низкой (справа) и высокой (слева) концентрацией примеси; (б) $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ с низкой (справа) и высокой (слева) концентрацией примеси [A2, A4]

Метод гомогенного легирования отличается тем, что легирующую примесь вводят в Nb_2O_5 на стадии его выделения из высокочистых ниобий содержащих растворов [96]. По технологии гомогенного легирования были синтезированы кристаллы с концентрациями цинка в кристаллах (C_B): 3.85, 4.74, 4.79, 6.16, 6.52.

Плавиковокислый раствор или резкстракт осаждался 25%-ным раствором NH_4OH , осадок отфильтровывали и промывали деионизированной водой для удаления NH_4^+ и F^- . Далее

полученный гидроксид ниобия смешивали с раствором $Zn(NO_3)_2$ с заданной концентрацией цинка при соотношении $T:V_{ж}=1:1,5$. После перемешивания в течение одного часа осадок отфильтровывали, промывали деионизированной водой и сушили при $120^\circ C$ с последующим его прокаливанием при $1000^\circ C$ в течение трёх часов [97].

Шихта $LiNbO_3:Zn$ получалась путём смешивания гомогенно легированного цинком пентаоксида ниобия $Nb_2O_5:Zn$ и карбоната лития Li_2CO_3 . Смесь тщательно гомогенизировали в течение 24 часов в смесителе «пьяная бочка». Гомогенно легированные кристаллы $LiNbO_3:Zn$ также выращивались методом Чохральского на ростовой установке индукционного типа «Кристалл 2», оснащенной системой автоматического контроля диаметра кристалла.

Исследование кристаллов $LiNbO_3:(Er, Tb, Zn)$, полученных по различным технологиям легирования в широком концентрационном диапазоне, позволяет оценить изменения поведения структурных характеристик и физико-химических свойств кристаллов при приближении к пороговой концентрации примеси в расплаве.

2.1.2. Полнопрофильный анализ рентгенограмм поликристаллов (метод Ритвельда)

Дифракционные спектры были получены в лаборатории рентгеноструктурного анализа Петрозаводского государственного университета. Дифрактограммы регистрировались на дифрактометре ДРОН-6 в монохроматическом $CuK\alpha$ -излучении в интервале углов рассеяния 2θ от 5° до 145° с шагом по углам рассеяния $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ в области брегговских отражений и 0.2° в областях фона. Контроль за стабильностью работы дифрактометра осуществлялся путем регистрации рассеяния эталоном до и после получения каждой дифрактограммы образца. Эталоном служил поликристаллический образец корунда, предоставленный интернациональным центром дифракционных данных (International Centre of Diffraction Data, ICDD). Каждая рентгенограмма регистрировалась неоднократно, так что точность в определении интенсивности в каждой точке дифракционной линии была порядка 5%.

Метод полнопрофильного анализа был разработан Rietveld Н. М. [98, 99] с целью получения информации о структурных характеристиках, таких как координаты ионов, параметры тепловых смещений и заселённости позиций, на основе экспериментальных дифракционных картин от поликристаллов. К настоящему времени метод реализован в целом ряде программных комплексов [100-102,20], общим для которых является достижение совпадения профилей экспериментальной и теоретической рентгенограмм посредством минимизации функционала (2.1).

$$\Phi = \sum_{i=1} W_i \left(I^E(2\theta_i) - I^T(2\theta_i) \right)^2, \quad (2.1)$$

где $I^{\exists}(2\theta_i)$ – интенсивность в точке $2\theta_i$ на экспериментальной кривой; $I^T(2\theta_i)$ теоретически рассчитываемая в точке $2\theta_i$ интенсивность; S_c – нормирующий множитель (масштабный фактор); W_i – среднеквадратичное отклонение значения интенсивности в точке i , при этом статистическая ошибка отдельного измерения считается подчиняющейся распределению Пуассона [98, 99].

В процессе уточнения профильных характеристик рентгенограммы в программном комплексе MR1A точность подгонки профилей экспериментальной и рассчитанной дифрактограмм увеличивается за счет того, что имеется возможность разбиения фона на 3 интервала, подбора на каждом из них своей степени полинома фона и уточнения на каждом интервале своих значений коэффициентов полинома фона [20].

Кроме того, в используемом в данной работе программном комплексе MR1A реализован метод разложения порошковой рентгенограммы на сумму интегральных интенсивностей (FPD-разложение) [103], предложенный Pawley G. S. в 1981. На этапе FPD разложения необходимо ввести в программу пространственную группу симметрии кристалла и параметры (периоды и углы) элементарной ячейки, но не требуется вводить координаты атомов (ионов), параметры теплового движения, заселённости позиций [96], то есть структурные характеристики материала.

В процессе FPD разложения проверяется пространственная группа симметрии кристалла и уточняются все профильные параметры рентгенограммы: полиномиальные коэффициенты фона [20], параметры функции формы профиля, а также параметры элементарной ячейки. Последние относят к профильным характеристикам рентгенограммы, так как они определяют угловой сдвиг профилей экспериментальной и теоретической рентгенограмм.

Теоретические интенсивности рассеяния рассчитываются по формуле:

$$I^T(2\theta_i) = \sum_{hkl} L(2\theta_i) \cdot P(2\theta_i) \cdot A(2\theta_i) \cdot p_{hkl} \cdot P7(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) \cdot F_{hkl}^2 + B(i), \quad (2.2)$$

где $L(2\theta_i)$ – фактор интегральности (фактор Лоренца); $P(2\theta_i)$ – поляризационный фактор; p_{hkl} – фактор повторяемости; $A(2\theta_i)$ – фактор поглощения (геометрический фактор). В данном случае фактор поглощения не зависел от угла рассеяния и равнялся $1/(2\mu)$, где μ – линейный коэффициент поглощения для образца. $B(i)$ – функция, аппроксимирующая фон рентгенограммы полиномом.

Из 5-ти предлагаемых в программе профильных функций использование функции Пирсон 7 ($P7$) позволило наиболее точно описать профили брэгговских отражений на рентгенограммах исследуемых образцов.

$$P7 = \begin{cases} \frac{Q}{H_m} \left[1 + \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 (2^{1/R_L} - 1) \left(\frac{2\theta - 2\theta_m}{H_m} \right)^2 \right]^{-R_L}, & 2\theta \leq 2\theta_m \\ \frac{Q}{H_m} \left[1 + (1+A)^2 (2^{1/R_H} - 1) \left(\frac{2\theta - 2\theta_m}{H_m} \right)^2 \right]^{-R_H}, & 2\theta \geq 2\theta_m \end{cases}, \quad (2.3)$$

$$\text{где } Q = \frac{2(1+A)}{\pi^2} \left[A \frac{\Gamma(R_L - \frac{1}{2})}{\left(2^{\frac{1}{R_L}} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \Gamma(R_L)} + \frac{\Gamma(R_H - \frac{1}{2})}{\left(2^{\frac{1}{R_H}} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \Gamma(R_H)} \right]^{-1}, \quad (2.4)$$

В профильную функцию $P7$ входит параметр A , который учитывает асимметрию дифракционного отражения на рентгенограмме; $\Gamma(R)$ – гамма-функция; $2\theta_m$ – положение дифракционного максимума: $2\theta_m \equiv 2\theta_{hkl}$; R_L – степень убывания профиля пика со стороны малых углов и R_H – степень убывания профиля пика со стороны больших углов; H_m – полуширина дифракционного максимума с индексами hkl . Параметры A , R_L и R_H зависят от углов рассеяния 2θ .

$$A = a_1 + \frac{a_2}{\sin \theta} + \frac{a_3}{\sin^2 \theta} \quad (2.5)$$

$$R_L = r_{L1} + r_{L2} \sin \theta + \frac{r_{L3}}{\sin \theta} \quad (2.6)$$

$$R_H = r_{H1} + r_{H2} \sin \theta + \frac{r_{H3}}{\sin \theta} \quad (2.7)$$

Функция Пирсон 7 описывает профиль дифракционной картины максимально точно, так как она содержит большой набор уточняемых параметров: a_1 , a_2 , a_3 , r_{L1} , r_{L2} , r_{L3} , r_{H1} , r_{H2} , r_{H3} и H_m , что позволяет учесть асимметрию отражений, если она есть.

На этапе FPD разложения также вводятся поправки на сдвиг дифракционных максимумов, вызванный инструментальной погрешностью: сдвиг нуля счётчика (Z), смещение образца с оси гониометра (D) и сдвиг, обусловленный проникновением рентгеновских лучей в глубь образца (T). Здесь Z , D , T – уточняемые параметры.

$$\Delta(2\theta) = Z + D \cos \theta_m + T \sin \theta_m \quad (2.8)$$

Следует отметить, что наиболее важен тот факт, что в программном комплексе MRIA на этапе FPD-разложения уточняемыми параметрами являются структурные факторы F_{hkl}^2 и полученный набор уточнённых значений структурных факторов соответствует таковому для случая монокристаллического образца.

В процессе FPD разложения рассчитываются значения факторов недостоверности, которые характеризуют степень совпадения профилей экспериментальной и теоретически рассчитанной рентгенограмм. Факторы недостоверности, полученные на данном этапе, являются минимально возможными для исследуемого образца.

$$R_p = \frac{\sum |I^{\exists}(i) - I^T(i)|}{\sum I^{\exists}(i)}, \quad (2.9)$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (I^{\exists}(i) - I^T(i))^2}{\sum w_i (I^{\exists}(i))^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.10)$$

$$R_e = \left[\frac{N-P}{\sum w_i (I^{\exists}(i))^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.11)$$

$$GofF = \left(\frac{R_{wp}}{R_e} \right)^2, \quad (2.12)$$

В формулах (2.12–2.15) суммирование выполняется по всем (N-1) точкам рентгенограммы, R_e – ожидаемый R-фактор, который соответствует минимально возможному значению R в рамках достигнутой экспериментальной точности, $I^{\exists}(i)$ – экспериментальное значение интенсивности в точке i , $I^T(i)$ – рассчитанное значение интенсивности в точке i , w_i – весовая функция и P – число уточняемых параметров.

На следующем этапе методом Ритвельда выполняется уточнение структурных характеристик исследуемого материала.

Исходные значения — известные из литературных данных координаты ионов и величины теплового смещения ионов каждого сорта в модели изотропного кристалла. Заселённости позиций определяются стехиометрическим составом исследуемых кристаллов и, как и все структурные характеристики, уточняются в процессе расчётов.

Теоретические значения структурных факторов рассчитываются как квадрат структурной амплитуды: $F_{hkl}^2 = F_{hkl} \cdot F_{hkl}^*$, формула которой имеет вид:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j(s) T_j G_j e^{(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j))}, \quad (2.13)$$

где f_j – функция рассеяния ионов, T_j – фактор Дебая-Валлера, который зависит от амплитуды и направления тепловых колебаний атомов в решётке кристалла, G_j – заселенность j -ой позиции в кристаллической решетке.

В случае изотропных колебаний

$$T_j = e^{-M_j} = \exp\left(-\frac{8\pi^2 \sin^2(\theta)}{\lambda^2} \langle U_j^2 \rangle\right), \quad (2.14)$$

где $\langle U_j^2 \rangle$ – средний квадрат тепловых смещений иона, занимающего j -ю позицию в элементарной ячейке [20]. В случае анизотропных колебаний:

$$M_j = 2\pi^2 (U_{j11} h^2 a^{*2} + U_{j22} k^2 b^{*2} + U_{j33} l^2 c^{*2} + 2U_{j23} k l b^* a^* + 2U_{j31} l h c^* a^* + 2U_{j12} h k a^* b^*) \quad (2.15)$$

где a^* , b^* , c^* - периоды элементарной ячейки обратной решетки. Шесть величин U_{jmn} описывают эллипсоид колебаний данного атома (иона) [20].

Входными данными в метод Ритвельда является также набор уточнённых в процессе выполнения FPD экспериментальных значений структурных факторов, как для случая работы с монокристаллами [96], и уточненные значения периодов элементарной ячейки ниобата лития.

В случае обнаружения заметного перераспределения интенсивностей отражений определялся тип и уточнялись параметры текстуры. Возможность уточнения сложной, а не только аксиальной, текстуры — еще одно достоинство программного комплекса MR1A. Сложная текстура учитывалась методом симметризованных сферических гармоник [103, 105], часто называемым «финская текстура» [20].

Критерием качества полученных результатов, также, как и в процессе FPD разложения, служат факторы недоверности (2.12-2.15). Кроме того, по структурным факторам (2.16) и структурным амплитудам (2.17) рассчитываются [20] брэгговские факторы:

$$R_{b2} = \frac{\sum_{m=1}^X \left| |F^\partial(m)|^2 - |F^T(m)|^2 \right|}{\sum_{m=1}^X |F^\partial(m)|^2} \quad (2.16)$$

$$R_{b1} = \frac{\sum_{m=1}^X \left| |F^\partial(m)| - |F^T(m)| \right|}{\sum_{m=1}^X |F^\partial(m)|} \quad (2.17)$$

В формулах (2.16, 2.17) суммирование выполняется не по точкам, а по числу отражений на рентгенограмме.

Низкие значения факторов недоверности не всегда свидетельствуют о том, что модель подобрана правильно.

Достоверность полученных результатов дополнительно оценивается визуально по совпадению экспериментальной и теоретической кривых рассеяния, по стабильности уточняемых параметров в процессе проведения полнопрофильного анализа и по изменениям межатомных (межионных) расстояний при уточнении координат атомов (ионов) [20].

Обычно уточнение указанных характеристик выполняется до тех пор, пока уточняемые характеристики и факторы недоверности (достигая некоторого минимального значения, как правило $R_p, R_w < 15\%$) не перестают изменяться.

Затем проверяются все возможные модели как собственных [44, 46, 48], так и примесных дефектов структуры: предложенные в данной конкретной модели атомы (ионы) размещаются в соответствующих позициях, и заселенность этих позиций затем уточняется. В качестве моделей собственных дефектов рассматривались варианты, представленные в таблице 7.

Таблица 7 – Модели расположения собственных дефектов в кристалле ниобата лития

Модель	Формула
1) литиевых вакансий	$[\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{V}_{4x}]\text{NbO}_3$
2) ниобиевых вакансий	$([\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_{5x}][\text{Nb}_{1-4x}\text{V}_{4x}]\text{O}_3)$
3) ниобиевых вакансий с размещением ниобия в пустом октаэдре	$([\text{Li}][\text{Nb}_{\square x}][\text{Nb}_{1-x}\text{V}_x]\text{O}_3)$
4) литиевых вакансий с размещением ниобия в пустом октаэдре	$([\text{Li}_{1-5x}\text{V}_{5x}][\text{Nb}_x]\text{NbO}_3)$

В случае легированных кристаллов рассматривались различные механизмы внедрения примеси: в литиевую, ниобиевую позицию основного мотива или в пустой кислородный октаэдр. Рассматривались также различные комбинации возможных расположений. В сочетании с моделями собственных дефектов в общей сложности для каждого из легированных кристаллов анализировалось 28 моделей расположения дефектов.

Наилучшая модель описания дефектной структуры выбиралась по наименьшим значениям факторов недостоверности и по стабильности подгоняемых параметров в процессе уточнения (структурных и профильных характеристик). Кроме того, проводился анализ адекватности полученных результатов с точки зрения кристаллофизических представлений: расчёт электронейтральности, анализ изменения величины межионных расстояний в области основного мотива и дефектов.

2.1.3. Метод моментов в применении к расчету размеров областей когерентного рассеяния и величины микроискажений

Расчет размеров областей когерентного рассеяния и величины микроискажений в монокристаллических образцах ниобата лития в данной работе выполнялся методом моментов. Метод моментов достаточно универсален и позволяет проводить расчёты и в том случае, когда удаётся зарегистрировать только один порядок отражения от семейства плоскостей с индексами (hkl) [106].

Основной вклад в уширение линий на рентгенограмме вносят размеры областей когерентного рассеяния (блоки) и микродеформации, представляющие собой упругие искажения, которые уравниваются в пределах зерна. Кроме того, на уширение отражений оказывают влияние условия проведения эксперимента, то есть профиль экспериментальной рентгенограммы представляет собой свёртку профилей, обусловленных состоянием исследуемого образца и условиями проведения эксперимента [106].

Уравнения моментов функции распределения являются уравнениями, которые описывают исследуемую среду, как некую единую среду, а не как совокупность отдельных частей. Момент функции – интеграл вида:

$$M_n = \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} x^n f(x) dx \quad (2.18)$$

n – порядок момента, $f(x)$ – текущее значение функции [107].

1) При $n=0$ рассчитывается момент 0-го порядка, то есть площадь под кривой (в частности, интегральная интенсивность отражения на рентгенограмме).

2) При $n=1$ рассчитывается момент 1-го порядка, дающий положение центра тяжести (ц. т.) кривой (в частности, 2θ ц. т. отражения на рентгенограмме)

3) Моменты 2-го и 4-го порядков $n=2$, $n=4$ используются в рентгенографии для расчёта величины микроискажений и размеров блоков.

Если на рентгенограмме присутствует лишь одно отражение от данной системы плоскостей, то производится расчёт 2-го (W_2) и 4-го (W_4) моментов.

Для случая, когда функция $f(x)$ представляет собой распределение интенсивности рассеяния в области брэгговского максимума, то есть $f(x) \equiv I(m)$, где m – номер точки, W_2 и W_4 рассчитываются по формулам (2.19, 2.20).

Если от данной системы плоскостей можно зарегистрировать отражения нескольких порядков, то для каждого из них рассчитывается только момент 2-го порядка по формуле (2.19). Здесь $\Delta x = \Delta 2\theta$ [108].

$$W_2 = \frac{\sum_m I(m) m^2 \Delta x^2}{\sum_m I(m)} \quad (2.19)$$

$$W_4 = \frac{\sum_m I(m) m^4 \Delta x^4}{\sum_m I(m)} \quad (2.20)$$

Если исходная точка была выбрана не в центре тяжести кривой, то можно пересчитать моменты в центральные, используя формулы (2.21, 2.22).

$$W_{2\text{цт}} = (W_2)_{x_0} - (W_1)_{x_0}^2 \quad (2.21)$$

$$W_{4\text{цт}} = (W_4)_{x_0} - 4(W_1)_{x_0}(W_3)_{x_0} + 6(W_3)_{x_0}(W_1)_{x_0}^2 - 3(W_1)_{x_0}^4 \quad (2.22)$$

Если на рентгенограмме присутствует только одно отражение, то размер блоков ($\langle D_{hkl} \rangle$) рассчитывается по формуле (2.23), рассчитанное значение подставляется в формулу (2.24). Если на рентгенограмме присутствуют 2 отражения разных порядков, то составляется система

уравнений. Для исключения влияния условий эксперимента в качестве эталона был использован монокристалл конгруэнтного ниобата лития.

$$\langle D_{hkl} \rangle = \frac{\sigma_1^3 + \sigma_2^3 - 9\mu_2^{\text{эксп}}(\sigma_1 + \sigma_2)}{6\pi^2\{[\mu_4^{\text{эксп}} - 3(\mu_2^{\text{эксп}})^2] - [\mu_4^{\text{эт}} - 3(\mu_2^{\text{эт}})^2]\}} \quad (2.23)$$

$$\langle \varepsilon^2 \rangle = \frac{W_2^{\text{эксп}} - W_2^{\text{эт}} - \frac{\lambda(x_1 + x_2)}{2\pi^2 \cos\vartheta} \langle \frac{1}{D} \rangle}{4tg^2\theta} \quad (2.24)$$

Пределы интегрирования (σ_1, σ_2) и μ_2, μ_4 (нормировка моментов делением на площадь под кривой) при расчёте моментов в обратном пространстве рассчитываются по формулам (2.25, 2.26).

$$\sigma_1 = \frac{\cos\theta}{\lambda} x_1, \sigma_2 = \frac{\cos\theta}{\lambda} x_2 \quad (2.25)$$

$$\mu_2 = \frac{\cos^2\theta}{\lambda^2} W_2, \mu_4 = \frac{\cos^4\theta}{\lambda^4} W_4 \quad (2.26)$$

В начальный момент расчёта необходимо: зафиксировать начало линии (отражения) на рентгенограмме $2\theta_1=x_1$, конец линии $2\theta_2=x_2$ и исходную точку x_0 (вблизи положения центра тяжести); провести разбиение основания линии на равные участки (на m интервалов) с шагом $\Delta x = \Delta 2\theta$ [106-109].

2.2. Методика расчёта нелинейно-оптической восприимчивости кристаллов

Зная координаты ионов и периоды элементарной ячейки можно рассчитать межионные расстояния и проанализировать их изменения, происходящие в результате появления собственных и примесных дефектов.

Эта информация согласно методике, предложенной в работах [21,22-24] и опробованной в [18-82] позволяет рассчитать нелинейно-оптические свойства исследуемых кристаллов, что, с одной стороны, позволит связать тип и модель дефектности с величиной характеристик нелинейно-оптических свойств, с другой — появляется возможность предсказания нелинейно-оптического поведения кристаллов на основе установленных моделей дефектов.

Известно, что зависимость поляризационных свойств среды от напряжённости прикладываемого поля выражается материальным уравнением среды:

$$P_i = \chi_{ij}^{(1)} E_j \quad (2.27)$$

где χ_{ij} – тензор линейной диэлектрической восприимчивости. Уравнение представлено в координатной форме [110].

Однако в сильных полях, когда поле световой волны соизмеримо с внутренними полями в кристалле, возникает нелинейный отклик среды, и в уравнении (2.27) появляются члены высших порядков ($\chi_{ijk}^{(2)}$, $\chi_{ijkl}^{(3)}$), которые и определяют нелинейно-оптические свойства.

$$P_i = \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_m + \dots \quad (2.28)$$

Здесь $\chi_{ij}^{(1)}$ – компоненты тензора (2-го ранга) линейной восприимчивости, $\chi_{ijk}^{(2)}$ – компоненты тензора (3-го ранга) квадратичной нелинейной восприимчивости, $\chi_{ijkl}^{(3)}$ – компоненты тензора (4-го ранга) кубической нелинейной восприимчивости и т.д. [110].

Внешнее электрическое поле представляет собой плоскую монохроматическую волну и характеризуется вектором:

$$E(x, t) = E_m \cos(\omega t - kx) \quad (2.29)$$

Подставляя выражение (2.29) в материальное уравнение, получаем:

$$P^{(1)} = \chi^{(1)} E_m \cos(\omega t - kx) \quad (2.30)$$

$$P^{(2)} = \chi^{(2)} E_m^2 \cos^2(\omega t - kx) = \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_m^2 + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_m^2 \cos 2(\omega t - kx) \quad (2.31)$$

Первое слагаемое в $P^{(2)}$ характеризует постоянную поляризацию среды или процесс детектирования. Второе слагаемое описывает процессы возбуждения оптической гармоники с удвоенной частотой, амплитуда $E_m(2\omega)$ волны на удвоенной частоте будет пропорциональна квадрату амплитуды первичной волны и величине квадратичной восприимчивости данной среды [110, 111]:

$$E_m(2\omega) \sim [E_m(\omega)]^2 \chi^{(2)} \quad (2.32)$$

На практике для описания нелинейных взаимодействий второго порядка используется тензор:

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)} \quad (2.33)$$

Тензор d_{ijk} симметричен по последним двум индексам ($\chi_{ijk} = \chi_{ikj}$) и имеет 18 независимых координат, что позволяет перейти от системы трех индексов (χ_{ijk}) к системе двух индексов (d_{il}). Нелинейная поляризация при генерации второй гармоники описывается матричным уравнением [112]:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x E_x \\ E_y E_y \\ E_z E_z \\ E_y E_z + E_z E_y \\ E_x E_z + E_z E_x \\ E_x E_y + E_y E_x \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

Только кристаллы, не обладающие центральной симметрией, могут иметь ненулевую восприимчивость второго порядка. Наличие в среде элементов симметрии понижает число независимых компонент тензора. Для кристалла ниобата лития, который относится к классу симметрии $R3c$, тензор нелинейно-оптических коэффициентов будет выглядеть следующим образом [112]:

$$R3c - \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

Квадратичную нелинейную восприимчивость можно измерять экспериментально, либо вычислять с помощью теоретических моделей. Экспериментальные методы являются трудоемкими, так как для эффективного преобразования частот в нелинейной среде необходимо выполнение условия фазового синхронизма ($n_{2\omega} = n_{\omega}$), что является нетривиальной задачей. Одним из способов достижения фазового синхронизма является выбор угла θ между оптической осью кристалла и волновым вектором \bar{k} . Если в кристалле наблюдается сильная зависимость двулучепреломления от температуры, то синхронизм можно получить путём нагрева кристалла [113].

Теоретические расчеты таких характеристик позволят объяснить, а в ряде случаев и предсказать физические свойства кристаллов. В результате возникает возможность оптимизации поиска перспективных материалов и уменьшения объема экспериментальных исследований.

Расчёты коэффициентов нелинейного оптического тензора второго порядка d_{ij} проводились методом, разработанным на основе теории диэлектриков Phillips J.C. и Van V.J. и модели зарядовой связи Levine B. F. [22-24, 114].

Phillips J.C. в рамках квантово-химического подхода представляет ширину запрещённой зоны как аддитивную величину:

$$(E_g^{\mu})^2 = (E_h^{\mu})^2 + (C^{\mu})^2, \quad (2.36)$$

где компонента E_h – ковалентная составляющая, определяемая ионным радиусом химического элемента, а C – кулоновская часть, определяемая разностью электроотрицательностей.

Гомополярная E_h^μ и гетерополярная C^μ составляющие Eg рассчитываются по следующим формулам:

$$E_h^\mu = \frac{39.74}{(d^\mu)^{2.48}}, \quad (2.37)$$

$$C^\mu = \frac{14.4b^\mu \exp(-k_e^\mu r_0^\mu) [(Z_A^\mu)^* - n(Z_B^\mu)^*]}{r_0^\mu} \quad (n \geq 1), \quad (2.38)$$

$$C^\mu = \frac{14.4b^\mu \exp(-k_s^\mu r_0^\mu) [(1/n)(Z_A^\mu)^* - (Z_B^\mu)^*]}{r_0^\mu} \quad (n < 1), \quad (2.39)$$

где $k_s^\mu = \left(\frac{4k_F^\mu}{\pi\alpha_B}\right)^{1/2}$, $r_0^\mu = \frac{d^\mu}{2}$ – средний радиус ионов (A и B) в \AA ; α_B – Борковский радиус; n – соотношение двух элементов A и B ; $\exp(-k_s^\mu r_0^\mu)$ – экранирующий множитель Томаса-Ферми; b^μ – поправочный множитель, пропорциональный квадрату среднего значения координационного числа N_C^μ .

Основную роль в формировании различных структур играют типы химических связей, образующиеся между ионами. Параметры химических связей такие как: расстояния, энергия, симметрия электронного облака, объем, зависят от валентного состояния ионов, участвующих в формировании связи, эффективного заряда валентных электронов (q_A^μ и q_B^μ), а также ближайшего окружения соответствующих ионов. Характеристики ионов в значительной мере определяют тип и прочность образующихся связей.

Зная количество валентных электронов для ионов A и B (Z_A^μ , Z_B^μ) и эффективный заряд каждого из них (q_A^μ , q_B^μ), можно рассчитать число эффективных валентных электронов ионов следующим образом:

$$(Z_A^\mu)^* = Z_A^\mu q_A^\mu \quad (2.40)$$

$$(Z_B^\mu)^* = Z_B^\mu q_B^\mu \quad (2.41)$$

Число эффективных валентных электронов на связь μ соответственно равно:

$$(n_e^\mu)^* = \frac{(Z_A^\mu)^*}{N_{CA}^\mu} + \frac{(Z_B^\mu)^*}{N_{CB}^\mu} \quad (2.42)$$

где N_{CA}^μ и N_{CB}^μ – координационные числа, число ближайших ионов, непосредственно связанных с центральным ионом (A или B)

Объем связи v_b^μ для связей типа μ пропорционален $(d^\mu)^3$, где d^μ – расстояние до ближайшего соседа; в случае мультисвязи этот объем определяется как:

$$v_b^\mu = \frac{(d^\mu)^3}{\sum_v (d^v)^3 N_b^v}, \quad (2.43)$$

где N_b^v – количество связей типа v на кубический сантиметр, которое можно определить из структурных данных кристалла, тогда как знаменатель является нормирующим множителем, а сумма по v – сумма по всем различным типам связей.

Из объёма связи, рассчитывается эффективная плотность валентных электронов $(N_e^\mu)^*$, связанная со связью типа μ соотношением:

$$(N_e^\mu)^* = \frac{(n_e^\mu)^*}{v_b^\mu} \quad (2.44)$$

Согласно теории Phillips J.C. и Van V.J. линейная восприимчивость χ^μ каждого типа связи рассчитывается как [114, 21]:

$$\chi^\mu = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\hbar \Omega_p^\mu}{E_g^\mu} \right)^2, \quad (2.45)$$

где E_g^μ – средняя энергетическая щель; Ω_p^μ – плазменная частота.

$$\Omega_p^\mu = \left[\frac{4\pi (N_e^\mu)^* e^2}{m} \right] D_\mu A_\mu, \quad (2.46)$$

где D_μ и A_μ – поправки вида:

$$D_\mu = \Delta_A^\mu \Delta_B^\mu - (\delta_A^\mu \delta_B^\mu - 1) [(Z_A^\mu)^* - (Z_B^\mu)^*]^2, \quad (2.47)$$

$$A_\mu = 1 - \left(\frac{E_g^\mu}{E_F^\mu} \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{E_g^\mu}{4E_F^\mu} \right)^2, \quad (2.48)$$

Суммарное значение восприимчивости может быть рассчитано как сумма вкладов χ^μ для связей различных типов:

$$\chi = \sum_\mu F^\mu \chi^\mu = \sum_\mu N_b^\mu \chi_b^\mu, \quad (2.49)$$

где χ^μ – суммарная макроскопическая восприимчивость, которую имеет кристалл, в котором все связи типа μ , F^μ – доля связей типа μ в данном кристалле, χ_b^μ – восприимчивость одной связи типа μ и N_b^μ – число связей на кубический сантиметр.

Таким образом, общее выражение для суммарной нелинейной восприимчивости можно записать в виде [22-24]:

$$d_{ijk} = \sum_{\mu} d_{ijk}^{\mu} = \sum_{\mu} F^{\mu} [d_{ijk}^{\mu}(C_h^{\mu}) + d_{ijk}^{\mu}(E_h^{\mu})], \quad (2.50)$$

где d_{ijk} – суммарная макроскопическая нелинейность, которую будет иметь кристалл, имеющий только связи типа μ , $d_{ijk}(C_h^{\mu})$ – часть нелинейного оптического коэффициента, обусловленная ионностью связей, $d_{ijk}(E_h^{\mu})$, то же для случая ковалентности связей.

$$d_{ij} = \sum_{\mu} \frac{G_{ij}^{\mu} N_b^{\mu} (0.5) \left\{ \frac{[(z_A^{\mu})^* + n(z_B^{\mu})^*]}{[(z_A^{\mu})^* - n(z_B^{\mu})^*]} \right\} f_i^{\mu} (\chi_b^{\mu})^2}{d^{\mu} q^{\mu}} + \frac{G_{ij}^{\mu} N_b^{\mu} s(2s-1) \left[\frac{r_0^{\mu}}{(r_0^{\mu} - r_c^{\mu})} \right]^2 f_c^{\mu} (\chi_b^{\mu})^2 \rho^{\mu}}{d^{\mu} q^{\mu}}, \quad (2.51)$$

где G_{ij}^{μ} – геометрический вклад связей типа μ , различие в размерах ионов $\rho^{\mu} = (r_A^{\mu} - r_B^{\mu}) / (r_A^{\mu} + r_B^{\mu})$, r_A^{μ} и r_B^{μ} – ковалентные радиусы ионов А и В, r_0^{μ} – средние значения радиусов ионов А и В в Å, r_c^{μ} – радиус ядра и $r_c^{\mu} = 0,35r_0^{\mu}$, q^{μ} – заряд μ -й связи, f_i^{μ} доли ионности и f_c^{μ} ковалентности отдельных связей типа μ .

Первоначально теория Phillips J. С. и Van V. J. применялась только к структурам типа ZnS и NaCl [21]. Впоследствии Levine В. F. провёл такие расчёты для более широкого круга кристаллических структур [23].

Чтобы провести данный расчёт для сложных кристаллов типа $A_a B_b D_d G_g$, необходимо разделить многосвязность на одинарные связи и рассмотреть вклад каждой связи в нелинейно-оптические коэффициенты.

Подформулу любой химической связи А-В в многокомпонентных кристаллах $A_a B_b D_d G_g$ можно получить следующим образом [115]:

$$\left[\frac{N(B-A)a}{N_{CA}} \right]_A \left[\frac{N(A-B)b}{N_{CB}} \right]_B, \quad (2.52)$$

где А, В, D, G – химические элементы в формуле соединения; а, b, d, g – число ионов соответствующих элементов в структурной единице; N(B-A) – число ионов В в координационной группе иона А; N_{CA} и N_{CB} – это первые координационные числа ионов А и В.

Для номинально чистого кристалла ниобата лития LiNbO_3 , граф представлен на рисунке 18. Каждый катион Li^+ и Nb^{5+} окружен шестью ионами кислорода, образуя многогранники LiO_6 и NbO_6 . Октаэдры искажены так, что имеют место три короткие и три длинные связи металл-кислород. Таким образом, при расчёте нелинейно-оптических коэффициентов d_{ij} , отдельно рассматривается вклад 4х типов связей в октаэдрах: длинные и короткие связи Li-O , длинные и короткие связи Nb-O .

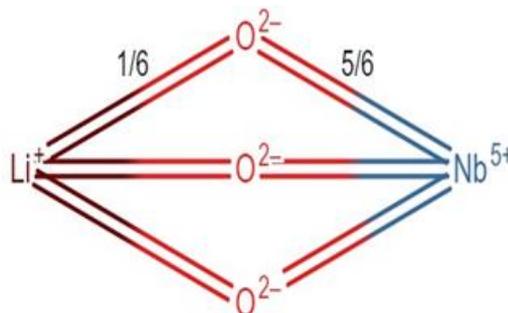


Рисунок 18 – Граф связей в LiNbO_3 [18]

Для кристалла LiNbO_3 деление на подформулы согласно уравнению (2.53) [18] имеет вид:

$$\begin{aligned} \text{LiNbO}_3 &= \left[\frac{N(\text{O} - \text{Li})a}{N_{\text{CLi}}} \right] \text{Li} \left[\frac{N(\text{Li} - \text{O})b}{N_{\text{CO}}} \right] \text{O} + \left[\frac{N(\text{O} - \text{Nb})a}{N_{\text{CNb}}} \right] \text{Nb} \left[\frac{N(\text{Nb} - \text{O})b}{N_{\text{CO}}} \right] \text{O} \\ &= \frac{1}{2} \text{LiO}(l)_{3/2} + \frac{1}{2} \text{LiO}(s)_{3/2} + \frac{1}{2} \text{NbO}(l)_{3/2} + \frac{1}{2} \text{NbO}(s)_{3/2} \end{aligned} \quad (2.53)$$

В легированных кристаллах необходимо учитывать модель расположения примеси, искажения структуры при внедрении примеси, валентность и эффективный радиус примесного иона. Для кристалла ниобата лития $\text{LiNbO}_3:\text{Me}^{2+}$ рассматривается бинарная смесь $(1-x)(\text{LiNbO}_3)$ и $(x/2)(\text{Me}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6)$. Расчёты нелинейно-оптических коэффициентов для LiNbO_3 и MeNb_2O_6 проводятся отдельно, а затем полученные результаты комбинируются с учётом заселённостей ионов в основных позициях и концентрации легирующей примеси. Граф структурной единицы MeNb_2O_6 , будет сложнее, чем для номинально чистого кристалла (рисунок 19) [18].

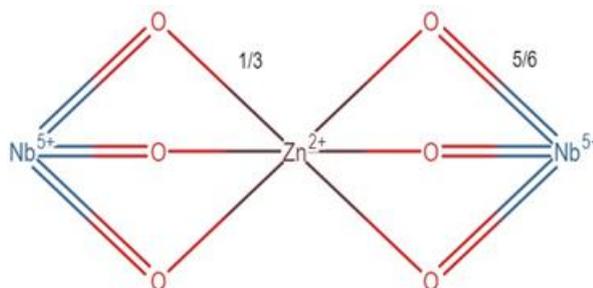


Рисунок 19 – Граф связей в ZnNb_2O_6 [18]

Катионы Me^{2+} в структуре $MeNb_2O_6$, как и катионы Li^+ в структуре $LiNbO_3$ окружены шестью ионами кислорода, однако меняется окружение ионов O: теперь координационное число кислорода 3, каждый кислород связан с 2-мя ионами ниобия и с одним ионом цинка.

Рассматриваемые многосвязные соединения $LiNbO_3$ и $ZnNb_2O_6$ разбиваются на сумму одиночных связей [18]:

$$\begin{aligned} LiNbO_3 &= \frac{1}{2}LiO(l)_{\frac{3}{2}} + \frac{1}{2}LiO(s)_{\frac{3}{2}} + \frac{1}{2}NbO(l)_{\frac{3}{2}} + \frac{1}{2}NbO(s)_{\frac{3}{2}} \\ ZnNb_2O_6 &= \frac{1}{2}ZnO(l)_2 + \frac{1}{2}ZnO(s)_2 + \frac{1}{2}NbO(l)_2 + \frac{1}{2}NbO(s)_2 \end{aligned} \quad (2.54)$$

где l – длинные связи и s – короткие связи между катионом и кислородом в октаэдре.

В кристаллах, легированных Me^{3+} , ситуация усложняется, так как валентность увеличивается и при внедрении примеси в позицию лития образуется больше вакансий для сохранения электронейтральности кристалла. При расчётах нелинейно-оптических коэффициентов кристаллов $LiNbO_3:Me^{3+}$ рассматривается следующая бинарная смесь $(1-x)(LiNbO_3)$ и $(x/3)(MeNb_3O_9)$. Граф для $MeNb_3O_9$ будет ещё сложнее, чем предыдущие, как и в $LiNbO_3$, ионы Me^{3+} и ниобия будут окружены шестью кислородами. Но у ионов кислорода меняется координационное число 6 ионов кислорода окружены 4-мя ионами ниобия и 3 - двумя (рисунок 20).

Изменение окружения и валентности связей необходимо учитывать при расчёте нелинейно-оптических коэффициентов, рассматривая все возможные типы связей в $MeNb_3O_9$.

В случае кристаллов, легированных трехвалентным элементом (эрбием), кристаллографическая формула разбивается на подформулы следующим образом [81]:

$$\begin{aligned} LiNbO_3 &= \frac{1}{2}LiO(l)_{3/2} + \frac{1}{2}LiO(s)_{3/2} + \frac{1}{2}NbO(l)_{3/2} + \frac{1}{2}NbO(s)_{3/2} \\ ErNb_3O_9 &= ErO(l)_2 + ErO(s)_2 + 2NbO(l)_2 + 2NbO(s)_2 + NbO(l)_3 + NbO(s)_3 \end{aligned} \quad (2.55)$$

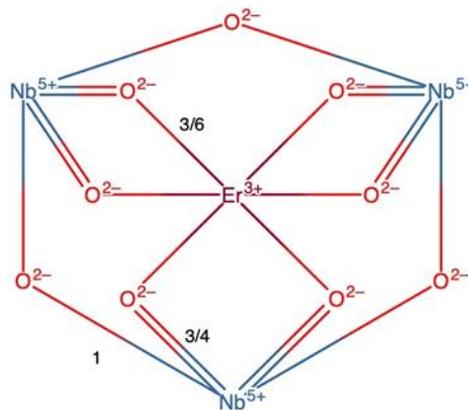


Рисунок 20 – Граф связей в $ErNb_3O_9$ [75]

Методика расчёта нелинейно-оптических коэффициентов была реализована с использованием среды программирования MatLab и программы, блок-схема алгоритма, которой приведена в приложении 1 (прил. 1.1).

2.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Спектры КРС исследованных в работе номинально чистых и легированных кристаллов LiNbO_3 регистрировались с помощью спектрографа Т64000 производства фирм Horiba Jobin-Yvon. Основная часть прибора — тройной монохроматор с плоскими дифракционными решетками (1800 штр./мм). Регулировка прямых входных и выходных щелей каждого монохроматора осуществляется вручную. Разрешающая способность спектрометра при длине волны $\lambda=5791\text{\AA}$ — до 0.15 см^{-1} . Прибор позволяет регистрировать спектры КРС в диапазоне частот от 5 до 5036 см^{-1} .

В данной работе спектры КРС регистрировались в диапазоне частот от 7 до 1000 см^{-1} . Для возбуждения спектров КРС использовался Кг-Аг лазер SpectraPhysics, позволяющий регулировать длину волны возбуждающего излучения в различных режимах. В работе спектры КРС возбуждались излучением с длиной волны 514.5 нм. На спектрометре Т64000 установлен стандартный дальнефокусный микроскоп Olympus с тремя объективами (10-, 50- и 100-кратным увеличением), позволяющий выделять исследуемую поверхность образца размером до 2 мкм^2 . Прибор оснащён платформой, положение которой регулируется шаговым двигателем. Шаговый двигатель оснащён пультом управления, с помощью которого можно с высокой точностью устанавливать положение образца относительно лазерного излучения.

Спектры КРС несут важную информацию как о структурном совершенстве кристаллов, так и о процессах упорядочения и взаимодействия структурных единиц в нём. На конечный вид спектра оказывает влияние ряд факторов, таких как: температура образца и окружающего воздуха, апертурные погрешности, фон (шумы приемно-регистрающей системы, присутствие паразитного рассеянного излучения, свечение образца) и др. Спектр КРС представляет собой совокупность линий, соответствующих различным структурным взаимодействиям и отличающихся уникальными частотой, интенсивностью и шириной. Но, как правило, реальный спектр представляет собой совокупность сильно перекрывающихся полос разной формы и интенсивности, что значительно осложняет процесс расшифровки спектра. Поэтому обработка спектра КРС — задача, во многом зависящая от степени удаленности спектральных пиков друг от друга. Для обработки полученных в данной работе сложных спектральных линий и определения их основных параметров был использован пакет программ, включающий в себя

Вомет 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 $\pm 1.0 \text{ см}^{-1}$, $\pm 3.0 \text{ см}^{-1}$ и 5 % соответственно.

Исследования спектров КРС выполнены в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН.

2.4. Фотоиндуцированное рассеяние света (ФИРС), лазерная коноскопия, получение и анализ оптических спектров поглощения

Методами фотоиндуцированного рассеяния света и лазерной коноскопии исследовано оптическое качество (оптическая однородность и стойкость к лазерному излучению) выращенных кристаллов LiNbO_3 различного состава и генезиса. Коноскопические картины и ФИРС регистрировались на оригинальной установке, разработанной в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Образцы для исследований размерами $6 \times 7 \times 8 \text{ мм}^3$ вырезались из кристаллической булы. При этом ребра исследуемых образцов совпадали по направлению с основными кристаллографическими осями (X, Y, Z). Грани кристаллов тщательно полировались.

В качестве источника излучения в экспериментах по получению картин ФИРС использовался лазер YAG:Nd^{3+} с характеристиками: длина волны $\lambda = 532 \text{ нм}$, интенсивность I до $\sim 6,3 \text{ Вт/см}^2$, (MLL-100, Changchun New Industries Optoelectronics, China). На рисунке 21 представлена принципиальная схема регистрации ФИРС. Образец помещался между источником лазерного излучения и полупрозрачным экраном так, что ось Y совпадала с направлением волнового вектора световой волны, а ось Z кристалла была параллельна вектору напряженности электрического поля световой волны (\vec{E}) и вектору спонтанной поляризации \vec{P}_S . Данная геометрия рассеяния позволяет получить максимальный фоторефрактивный отклик кристалла LiNbO_3 .

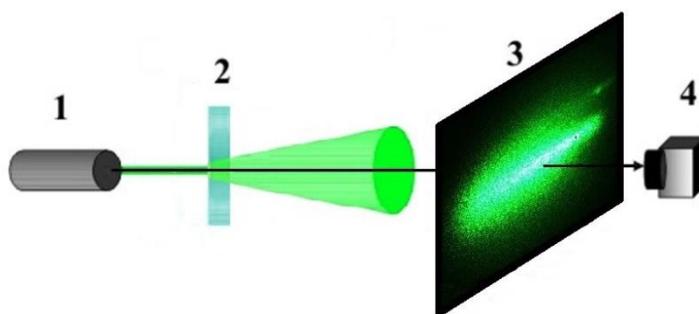


Рисунок 21 – Схема установки для проведения эксперимента по фотоиндуцированному рассеянию света: 1- лазер, 2 – кристалл, 3 – полупрозрачный экран, цифровая видеокамера

В качестве датчика для измерения мощности лазерного излучения, направленного на кристалл, использовался регистратор Carl Zeiss LM-2. Цифровая фотокамера SONY NEX-F3 с разрешением 4912×3264 пикселя регистрировала фоторефрактивное рассеянное излучение, падающее на полупрозрачный экран с линейными размерами 50×65 см. Регистрация кинетики раскрытия индикатрисы ФИРС осуществлялась через каждые 2 сек после включения лазера. Обработка полученных изображений проводилась в программных комплексах Microsoft Office Image Manager и GIMP 2.6.12.

Определение геометрических размеров индикатрисы ФИРС проводилось с помощью метрической линейки, расположенной на полупрозрачном экране. Расчёт значения угла рассеяния θ выполнялся по формуле: $\theta = \arctg(a/b)$, где a — размер индикатрисы ФИРС в положительном направлении полярной оси кристалла, b — расстояние от крайней освещенной точки на экране до кристалла, согласно геометрии эксперимента. За крайнюю точку индикатрисы ФИРС выбиралась точка, в которой оптическая индикатриса не выходила бы за рамки экрана, а интенсивность рассеянного излучения падала на порядок. Расстояние между образцом и экраном находилось опытным путем.

Определение оптического качества выращенных образцов проводилось с помощью поляризационно-оптического метода (метод лазерной коноскопии). Коноскопическая картина, состоящая из сложной системы конструктивной и деструктивной интерференционных полос, получается при прохождении лазерного излучения через систему «поляризатор-кристалл-анализатор». В кристалле каждому направлению падающего излучения соответствуют обыкновенная и необыкновенная волны, распространяющиеся с разной скоростью вдоль кристалла и имеющие взаимноортогональные колебания световых векторов. После прохождения оптического пути на выходе из кристалла возникает разность фаз между обыкновенной и необыкновенной волной.

Коноскопическая картина одноосного кристалла средней сингонии, вырезанного вдоль его оптической оси, состоит из концентрических колец (изохром), в центральной части которых формируется «мальтийский крест» (рисунок 22). Четыре лепестка на картине формируют две пересекающиеся в центре изогиры (рисунок 22). Ориентация «мальтийского креста» совпадает с ориентацией оси пропускания поляризатора, а интенсивность зависит от угла между осями пропускания поляризатора и анализатора [116].

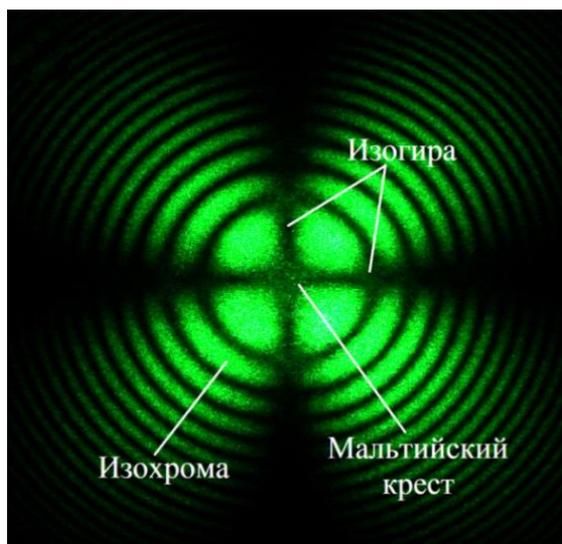


Рисунок 22 – Коноскопическая картина кристаллической пластины LiNbO₃ Z-ориентации.

Коноскопические картины можно получить и с помощью поляризационного микроскопа. Однако схема регистрации коноскопической картины в сильно расходящихся лучах лазерного излучения имеет ряд преимуществ из-за бóльшего масштаба и высокого разрешения, что позволяет более детально рассмотреть оптические искажения (структурные, ростовые и фотоиндуцированные искажения), а также микронеоднородности в кристалле [116]. В работе представлены коноскопические картины исследуемых кристаллов ниобата лития, полученные методом лазерной коноскопии. В лазерной коноскопии в отличие от традиционного коноскопического метода между поляризатором и исследуемым образцом помещается рассеивающий экран (матовое стекло). Это позволяет увеличить изображение коноскопической картины до 0.5 м.

Схема регистрации коноскопических картин методом лазерной коноскопии представлена на рисунке 23. В качестве источника монохроматического излучения выступает YAG:Nd³⁺ лазер. Световой луч направляется на систему, состоящую из поляризатора (2), рассеивателя (3), исследуемого кристалла (4), анализатора (5) и полупрозрачного экрана с цифровой фотокамерой (6, 7). В качестве цифровой фотокамеры используется SONY NEX-F3. Кристалл помещается на двухкоординатный оптический столик, и ось лазерного луча совпадает с оптической осью кристалла. Двухкоординатный оптический столик позволяет исследовать входную грань кристалла как на периферии, так и в его центре, и провести множество коноскопических экспериментов. Угол между осями поляризатора и анализатора составляет 90°. При этом образец ориентируется так, чтобы плоскость главного сечения составляла 45° с направлениями пропускания поляризатора и анализатора. Назначение поляризатора заключается в получении стационарной интерференционной картины, а анализатор выделяет

колебания световой волны в одном направлении так, что возникает интерференционная картина.

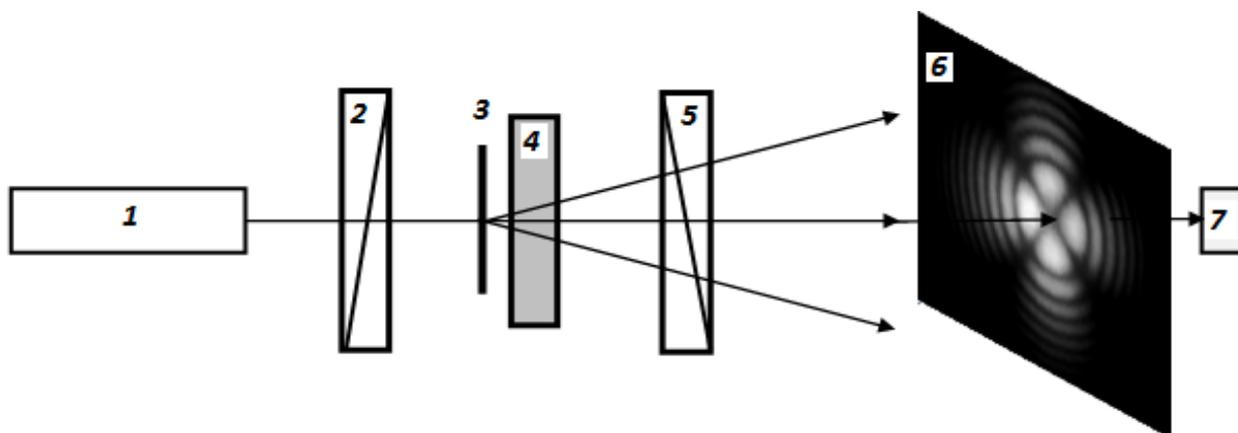


Рисунок 23 – Схема получения коноскопических картин: 1 – YAG:Nd³⁺ лазер; 2 – поляризатор; 3 – рассеиватель; 4 – образец; 5 – анализатор; 6 – полупрозрачный экран; 7 – цифровая фотокамера

При исследовании влияния эффекта фоторефракции на коноскопические картины мощность лазерного излучения варьировалась от 1 до 160 мВт. Обработка полученных данных осуществлялась на персональном компьютере в программных комплексах Microsoft Office Image Manager и GIMP 2.6.12.

Регистрация спектров оптического поглощения (пропускания) кристаллов LiNbO₃ проводилась на спектрофотометре СФ-256 УВИ производства ООО "ЛОМО Фотоника" (г. Санкт-Петербург). Образцы для исследования представляли собой полированные пластины Z-ориентации толщиной ~ 1 мм.

ГЛАВА 3. КАЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ПОРОШКОВЫХ ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Как уже отмечалось выше, в основе структуры ниобата лития лежит плотнейшая гексагональная упаковка ионов кислорода. Кислородные октаэдры в структуре располагаются винтообразно. Октаэдрические пустоты, образованные ионами кислорода, на $1/3$ заняты ионами ниобия, на $1/3$ ионами лития, $1/3$ остается пустой.

В кристаллах ниобата лития октаэдры LiO_6 и NbO_6 искажены так, что имеют место три короткие $\text{Nb}(\text{Li})\text{-O}$ 4, 5, 6 (рисунок 24а) и три длинные $\text{Nb}(\text{Li})\text{-O}$ 1, 2, 3 (рисунок 24а) связи металл-кислород. На рисунке 24б показано чередование длинных и коротких расстояний между катионами Li и Nb вдоль полярной оси в элементарной ячейке ниобата лития.

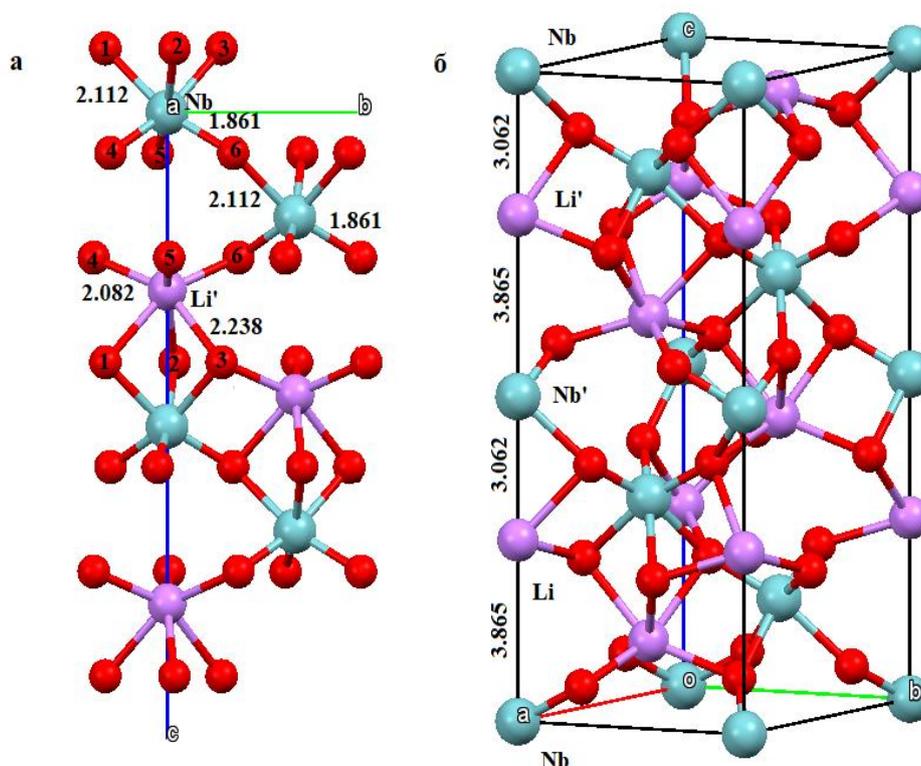


Рисунок 24 – Мотив соединения октаэдров вдоль полярной оси, короткие и длинные расстояния металл-кислород в октаэдрах LiO_6 и NbO_6 (а); элементарная ячейка LiNbO_3 и расстояния между катионами (Li , Nb) вдоль полярной оси (б)

На рисунке 25 приведены дифрактограммы порошковых образцов номинально чистого ниобата лития, технологии выращивания кристаллов которых различны. Дифрактограммы подобны и соответствуют теоретически рассчитанной картине рассеяния ниобатом лития с пространственной группой симметрии $R3c$ во всем интервале углов 2θ , кроме интервалов от 11

до 22° и от 25.3 до 31° (указаны красным цветом на рисунке 25). В области этих углов наблюдаются очень слабые дополнительные отражения, запрещённые пространственной группой симметрии $R3c$. Соответствующие картины рассеяния представлены отдельно на рисунке 26.

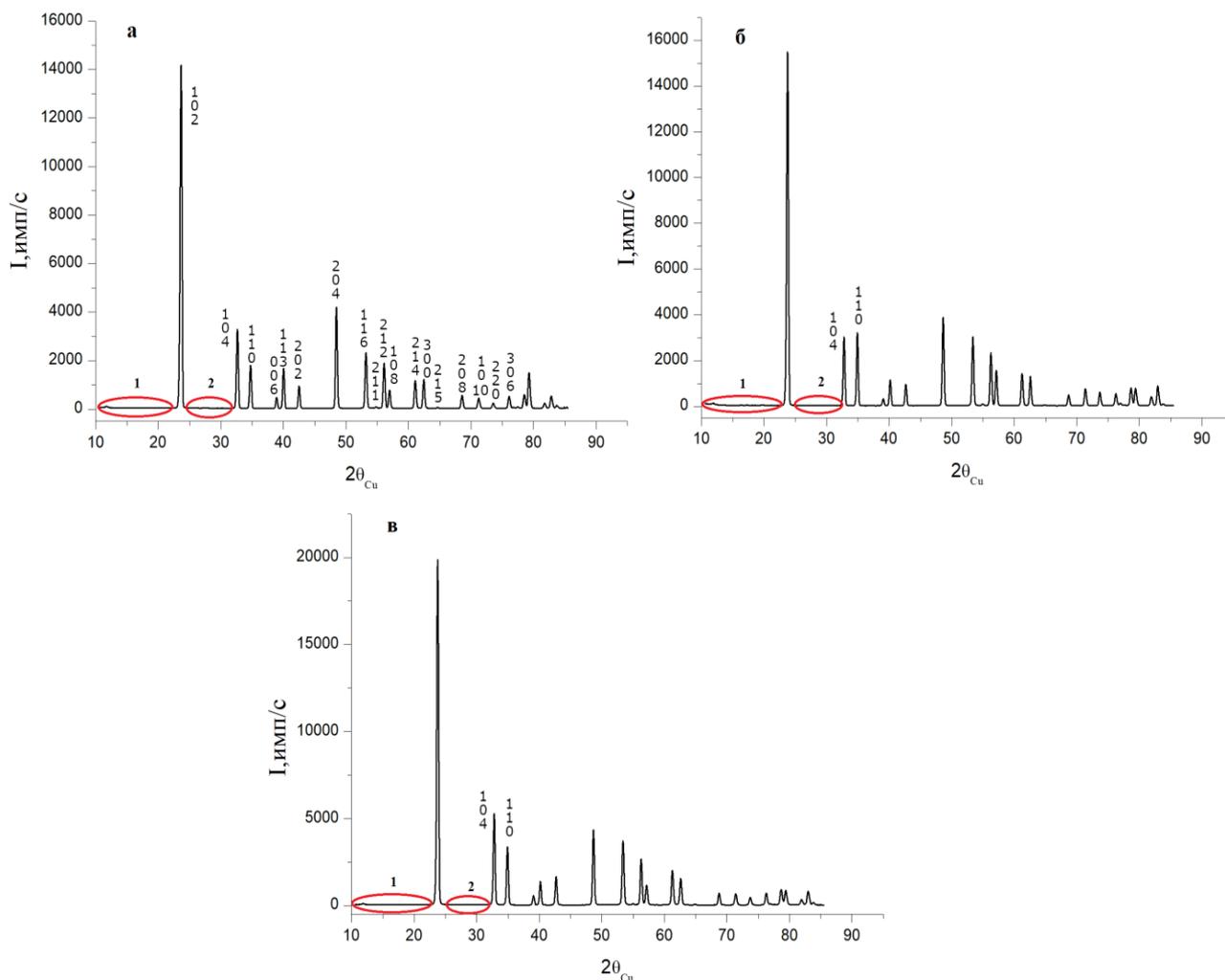


Рисунок 25 – Рентгенограммы ниобата лития: а) стехиометрического, выращенного с избытком в расплаве лития ($[Li_2O]=58.6$ мол. %); б) стехиометрического, выращенного с добавлением в расплав флюса K_2O 5.5 мас. %; в) конгруэнтного. Красным отмечены области (1, 2) углов рассеяния от 11 до 22° и от 25 до 31° с дополнительными отражениями

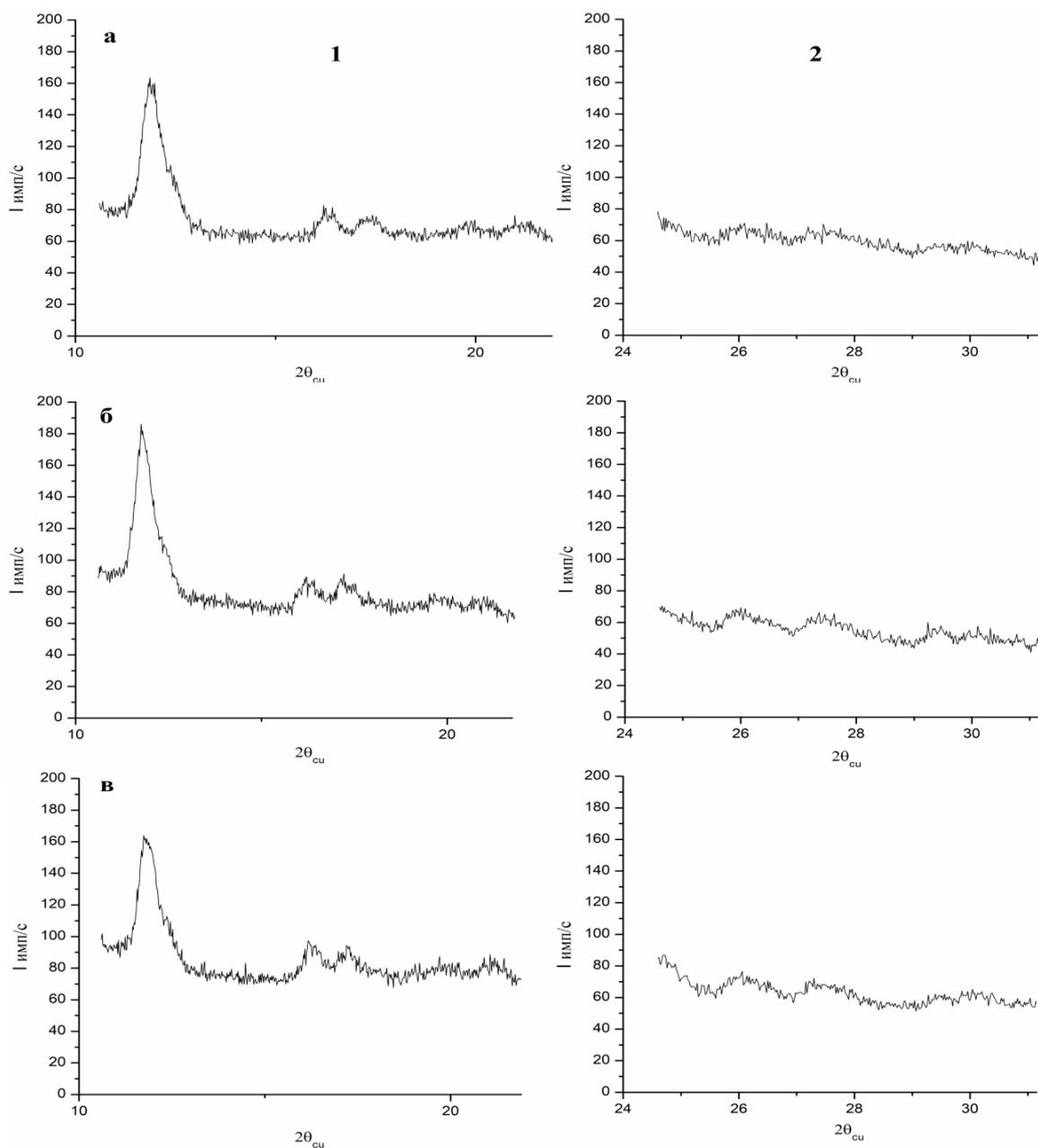


Рисунок 26 – Области углов рассеяния от 11 до 22° и от 25 до 31° с дополнительными отражениями для ниобата лития: а) конгруэнтного, б) стехиометрического, выращенного из расплава с избытком лития [Li_2O]=58.6 мол. %), в) стехиометрического, выращенного из расплава с добавлением K_2O 5.5 мас. %

Характер распределения интенсивности и положения дополнительных отражений на рентгенограммах ниобата лития стехиометрического и конгруэнтного составов практически одинаков (рисунок 26а-в).

Установлено, что слабые отражения, запрещённые пространственной группой $R3c$, появляются и на рентгенограммах легированных (Zn, Er, Tb) кристаллов.

На рисунке 27 представлена область (от 11 до 22°) слабых дополнительных отражений, наблюдающихся на рентгенограммах образцов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ с концентрациями примеси 5.07 мол% и 5.84 мол%, полученных методом прямого легирования, и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ с концентрациями примеси 3.85 мол% и 6.52 мол%, полученных методом гомогенного легирования, а на рисунке 28 — аналогичные картины для кристаллов, легированных тербием.

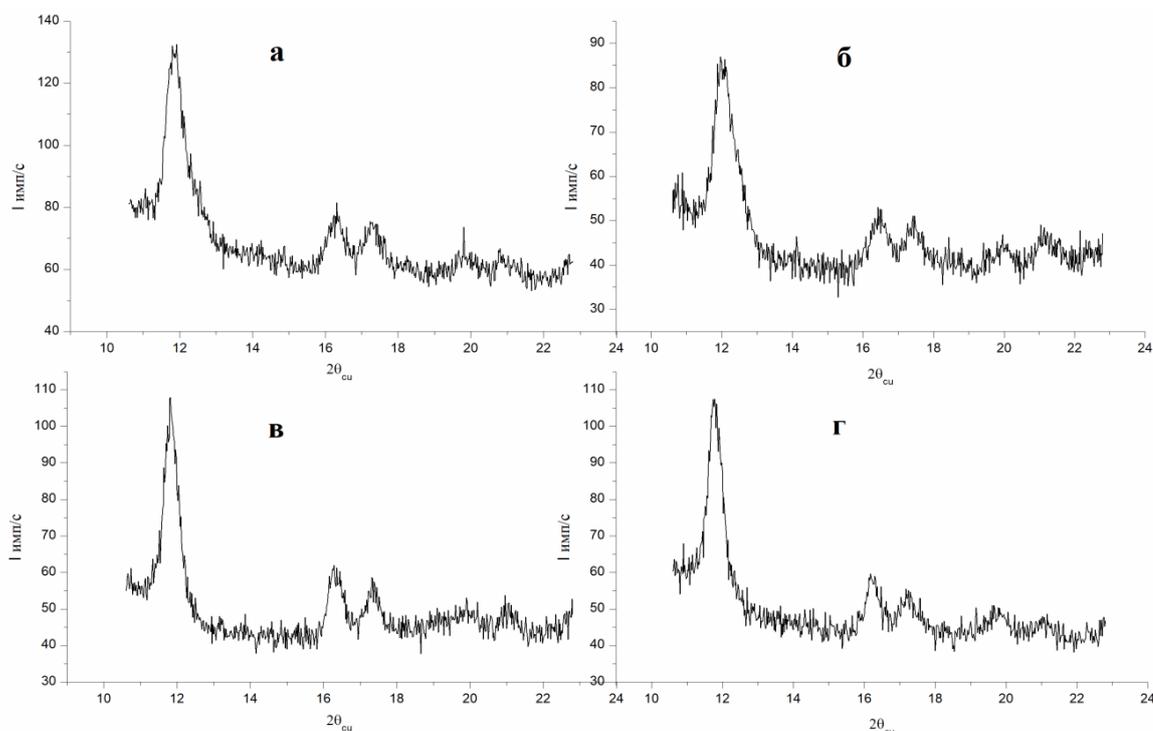


Рисунок 27 – Область углов рассеяния от 11 до 22° на рентгенограммах: а) $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ 5.07 мол. %, прямое легирование; б) $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ 5.84 мол. %, прямое легирование; в) $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ 3.85 мол. %, гомогенное легирование; г) $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ 6.52 мол. %, гомогенное легирование

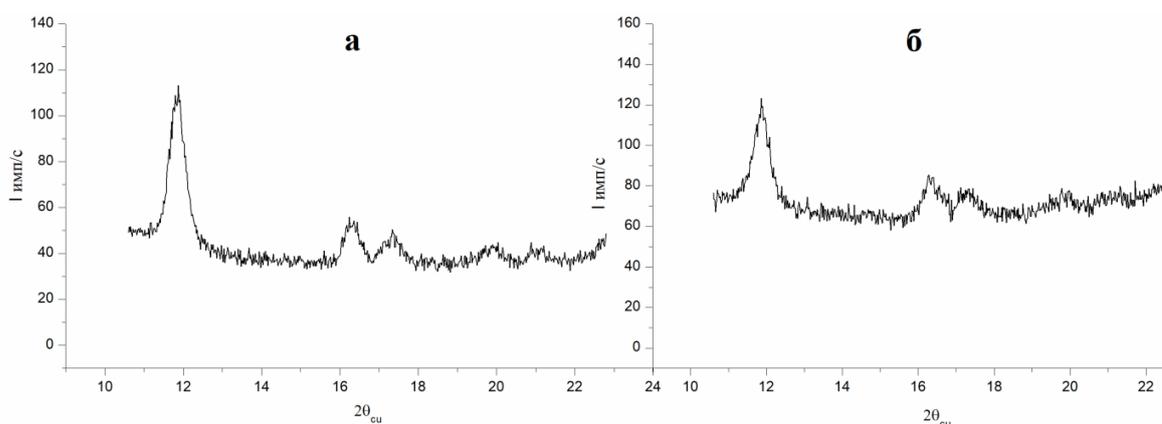


Рисунок 28 – Область углов рассеяния (11÷22°) с дополнительными отражениями на рентгенограмме $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ прямого легирования: а) $\text{Tb} \approx 0.1$ мол. %, б) $\text{Tb} \approx 3$ мол. %

На рисунке 29 представлена рентгенограмма $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($\text{Tb} \approx 3$ мол%) в сравнении с рентгенограммой, рассчитанной по данным Abrahams S.C. [117].

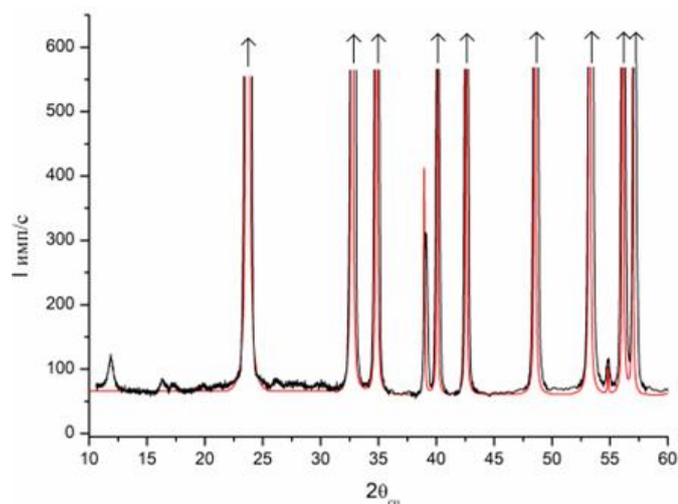


Рисунок 29. — Экспериментальная рентгенограмма кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($\text{Tb} \approx 3$ мол. %),
 — рентгенограмма, рассчитанная по данным Abrahams S.C. [31]

Как показывает анализ рисунка 29 в областях углов рассеяния от 11° до 22° и от 25.3° до 31° на рассчитанной кривой не наблюдается дополнительных отражений, что ещё раз доказывает тот факт, что малоинтенсивные линии на экспериментальной рентгенограмме $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($\text{Tb} \approx 3$ мол%) не относятся к фазе LiNbO_3 ($R3c$).

Исходя из того, что слабые отражения присутствуют не только на рентгенограммах легированных образцов, но и на рентгенограммах номинально чистого стехиометрического и конгруэнтного ниобата лития, можно сделать вывод, что данные отражения не являются следствием легирования, а их появление может быть связано с наличием упорядоченных протяженных дефектов в решётке ниобата лития.

В таблице 8 приведены результаты расчёта углов рассеяния и межплоскостных расстояний для дополнительных линий на рентгенограммах стехиометрического и конгруэнтного образцов ниобата лития.

Таблица 8 – Углы рассеяния 2θ для дополнительных линий на рентгенограммах и межплоскостные расстояния

образец	отражение	1	2	3	4	5	6	7	8
стех.	$2\theta^\circ$	11.76	16.20	17.23	19.63	21.07	26.06	27.58	29.97
	$d, \text{Å}$	7.53	5.47	5.15	4.52	4.22	3.42	3.23	2.98
конг.	$2\theta^\circ$	11.82	16.26	17.35	19.87	21.09	26.22	27.55	30.07
	$d, \text{Å}$	7.49	5.45	5.11	4.47	4.21	3.39	3.24	2.97

Рентгенограммы индицировались с использованием программы автоиндицирования "Ind" программного комплекса PDWin (АО "ИЦ "Буревестник"), в которой реализован метод Ито. Индицирование проводилось по всем линиям, включая слабые дополнительные отражения.

В таблице 9 приведён типичный результат индирования на примере стехиометрического кристалла ниобата лития.

Таблица 9 – Результаты индирования: столбцы 1-6 – для структуры $R3c$; столбцы 7-12 – для решетки со сверхструктурой. Обозначения: Q_s – экспериментальные значения $10^4/d_s^2$, где d_s – экспериментальные значения межплоскостных расстояний; Q_c – значения $10^4/d_c^2$, где d_c – значения межплоскостных расстояний, рассчитанные по полученным в результате индирования периодам решетки и индексам отражений (hkl); $|\Delta Q| = 10^4 / \Delta d^2$

$a = 5.1494 \text{ \AA}; c = 13.862 \text{ \AA}; V = 318.3 \text{ \AA}^3$						$a = 10.301 \text{ \AA}; c = 13.876 \text{ \AA}; V = 1277 \text{ \AA}^3$						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Q_s	Q_c	$ \Delta Q $	h	k	l	Q_s	Q_c	$ \Delta Q $	h	k	l	
176.6						176.6	177.4	0.8	1	0	1	*
333.1						333.1	333.2	0.05	1	0	2	◆
376.1						376.1	376.4	0.3	1	1	0	~
492.1						492.1	501.9	9.8	2	0	0	●
566.1						566.1	553.8	12.4	2	0	1	○
706.9	711.0	4.1	1	0	2	706.9	709.6	2.7	2	0	2	*
856.9						856.9	843.8	13.1	1	1	3	
951.8						951.8	956.3	4.5	1	0	4	∇
1094.2						1094.2	1086.0	8.2	2	1	2	+
1138.1						1138.1	1129.2	8.9	3	0	0	◇
1331.1	1335.5	4.4	1	0	4	1331.1	1332.7	1.6	2	0	4	◆
1504.4	1508.5	4.0	1	1	0	1504.4	1505.6	1.2	2	2	0	~
1869.8	1873.5	3.7	0	0	6	1869.8	1869.5	0.3	0	0	6	
1973.4	1976.8	3.5	1	1	3	1973.4	1973.0	0.4	4	0	0	●
2215.8	2219.4	3.7	2	0	2	2215.8	2215.2	0.6	4	0	2	○
2840.5	2843.9	3.4	2	0	4	2840.5	2842.5	2.0	4	0	4	*
3379.8	3381.9	2.1	1	1	6	3379.8	3375.1	4.8	3	3	0	
3569.8	3571.8	2.0	2	1	1	3569.8	3564.9	4.9	4	2	1	
3725.3	3727.9	2.6	2	1	2	3725.3	3720.7	4.5	4	2	2	
3830.2	3833.5	3.2	1	0	8	3830.2	3825.4	4.8	2	0	8	∇
4349.4	4352.4	3.0	2	1	4	4349.4	4343.9	5.5	4	2	4	+
4523.7	4525.4	1.6	3	0	0	4523.7	4516.8	6.9	6	0	0	◇
4822.5	4820.8	1.7	2	1	5	4822.5	4829.1	6.6	2	2	8	

В процессе индирования в гексагональной решетке с периодами $a=5.146$, $c=13.855 \text{ \AA}$ (таблица 9) указанные выше дополнительные отражения не индицируются. Аналогичный результат имеет место при индировании в гексагональной решётке с периодами $a'=a$, $c'=2c$.

Полностью, включая слабые дополнительные линии, рентгенограммы были проиндицированы в гексагональной сингонии с вдвое увеличенным периодом a элементарной ячейки: $a'=2a$, $c'=c$. Критерий де Вольфа M_{20} был равен 30, что говорит о высокой степени надёжности результатов.

Видно, что слабые линии являются отражениями первого порядка от плоскостей основной решетки. В таблице 9 отражения первого и второго порядка от одной и той же системы плоскостей обозначены одинаковыми значками. Линия с индексами (226) (второй порядок отражения от плоскостей (113)) попадает в область перекрывающихся отражений (330) и (421).

Таким образом, наблюдаемые на рентгенограммах слабые отражения — это сверхструктурные линии, запрещённые пространственной группой симметрии $R3c$ такие, что их идентификация возможна только в предположении об удвоении периода a . Поскольку для кристаллов ниобата лития характерно присутствие дефектов в катионной подрешетке, то появление запрещенных отражений на рентгенограмме может быть результатом упорядочения этих дефектов.

В спектрах комбинационного рассеяния света также помимо линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки и спектру второго порядка, как номинально чистых (с разным отношением Li/Nb), так 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} .

Наиболее интенсивная из группы указанных выше слабых линий зарегистрирована на частоте 738 см^{-1} в геометрии рассеяния $Z(YX)Z$ и не соответствует фундаментальным колебаниям кристаллической решетки симметрии $R3c$ (рисунок 30). Согласно данным работ [53,57] эта линия 738 см^{-1} представляет собой след самой сильной линии ильменитовой фазы ниобата лития. Это означает, что в структуре ниобата лития симметрии $R3c$ могут присутствовать области, в которых нарушается упаковка катионов. А именно, нормальная последовательность укладки катионов вдоль оси c : Li, Nb, \square , Li, Nb, \square , Li, Nb, \square , локально заменяется чередованием катионов, характерным для кристаллов, относящихся к структурному типу ильменита: Nb, Li, \square , Li, Nb, \square Nb, Li (\square – пустой октаэдр).

В результате образования областей с ильменитоподобной укладкой в решётке ниобата лития на рентгенограммах возможно появление дополнительных отражений, которые в идеальной структуре $\text{LiNbO}_3(R3c)$ гасятся. На рентгенограмме ниобата лития ($R3c$) не наблюдается линий с индексами $h0l$, где l нечётное число. В ильмените ($R\bar{3}$) линии $h0l$, где l нечётное, слишком слабые, чтобы их можно было заметить. Появление на рентгенограмме дополнительного отражения ($\sim 11.7^\circ$) с индексами (101) — это результат образования сверхструктуры с удвоенным периодом a , причиной которого может быть достаточно регулярное расположение протяженных дефектов упаковки катионов ильменитового типа.

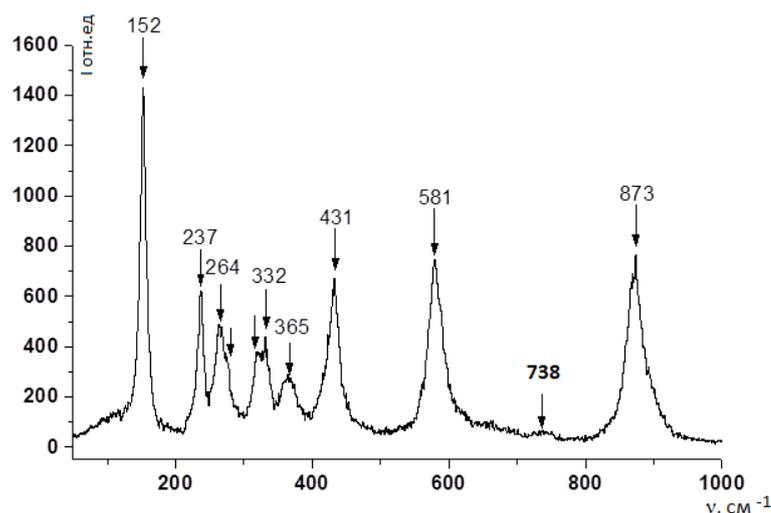


Рисунок 30 – КР спектр кристалла ниобата лития, конгруэнтного состава, поляризационная геометрия $Z(YX)Z_{[118]}$

Исходя из этого предположения, модель указанного выше дефекта была построена в рамках удвоенной ячейки $a'=2a$, $c'=c$. На такую ячейку приходится 120 ионов: 24 лития, 24 ниобия и 72 кислорода. На рисунке 32б показана проекция удвоенной $a'=2a$, $c'=c$ ячейки на плоскость ab . Внутри ячейки находятся 9 цепочек октаэдров, параллельных оси c (1-9 рисунок 31а), и по 4 цепочки в вершинах (10-13 рисунок 31а) и на рёбрах (14-17 рисунок 31а).

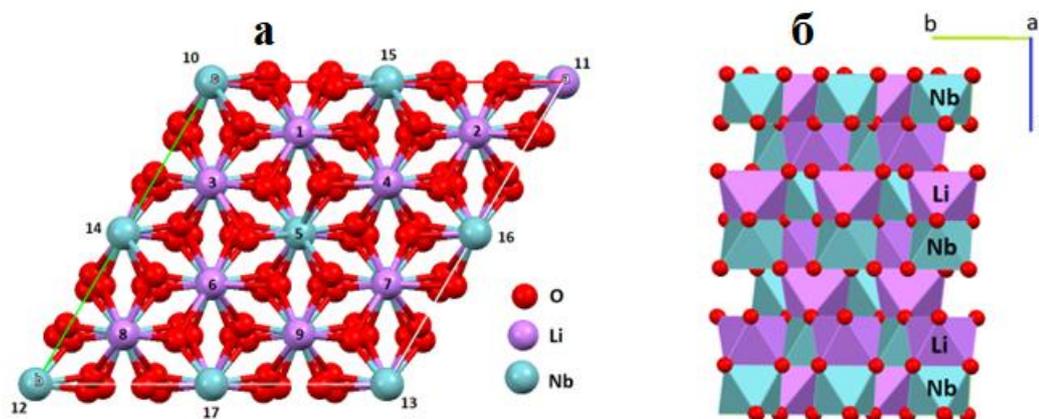


Рисунок 31 – Элементарная ячейка ниобата лития $a'=2a$, $c'=c$ в проекции на плоскость ab (а); расположение ионов в удвоенной ячейке $a'=2a$, $c'=c$, в которой чередование катионов вдоль полярной оси характерно для структуры с пространственной группой $R3c$: Nb, Li, □, Nb, Li, □ ... (б)

Моделирование дефекта упаковки катионов в элементарной ячейке ниобата лития с периодами $a'=2a$, $c'=c$ проводилось путём замены нормального порядка чередования катионов в цепочках кислородных октаэдров, характерного для ниобата лития с пространственной группой $R3c$, на ильменитоподобный: Nb, Li, □, Li, Nb, □ Nb, Li. На рисунке 32 схематично приведены наиболее вероятные модели расположения ильменитоподобного дефекта укладки

катионов в удвоенной ячейке $a'=2a$, $c'=c$ ниобата лития. В процессе моделирования распределения катионов в сверхячейке рассматривались также различные сочетания данных моделей.

В каждом случае элементарная ячейка ниобата лития строилась по уточненным методом полнопрофильного анализа координатам ионов и периодов элементарной ячейки. Ячейка с удвоенным периодом a получалась путем трансляции ионов и последующего пересчета их количества и координат.

Схематическое изображение моделей расположения ильменитоподобного дефекта чередования катионов в удвоенной ячейке $a'=2a$, $c'=c$ приведено на рисунке 32. В процессе построения моделей нормальная укладка катионов (... Li, Nb, □, Li, Nb, □...) в цепочках кислородных октаэдров замещалась на ильменитоподобную (... Nb, Li, □, Li, Nb, □ Nb, Li...) следующим образом: на 4х рёбрах вдоль оси c (рисунок 32а); на плоскости (110) в середине ячейки (рисунок 32б); в цепочках, проходящих через середины граней параллельно оси c (рисунок 32в); на плоскости (110) (рисунок 32г,д).

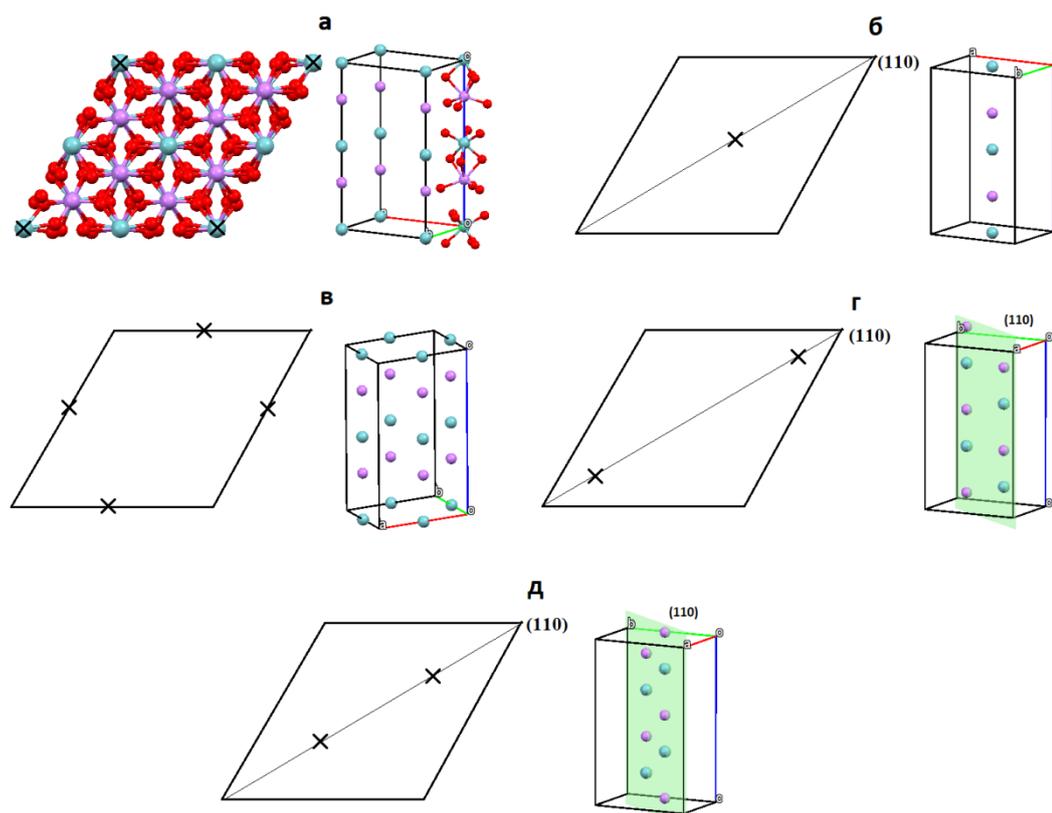


Рисунок 32 – Схематическое изображение моделей расположения ильменитоподобных дефектов чередования катионов в удвоенной ячейке $a'=2a$, $c'=c$

Наилучшее совпадение экспериментальных и рассчитанных рентгенограмм в областях углов рассеяния от 11° до 22° и от 25.3° до 31° наблюдалось для случая сочетания моделей дефектов г и д (рисунок 32г,д, 33).

При такой замене количество ионов ниобия и лития на элементарную ячейку не изменялось, но ионы ниобия и лития на плоскости (110) в области дефекта располагались в новых позициях, относительно нормальной укладки, характерной для структуры ниобата лития ($R3c$) (рисунок 33а). То есть, расположение рассеивающих центров на плоскости (110) изменяется, что приводит к возникновению дополнительных отражений на рентгенограмме и, как следствие к удвоению периода элементарной ячейки.

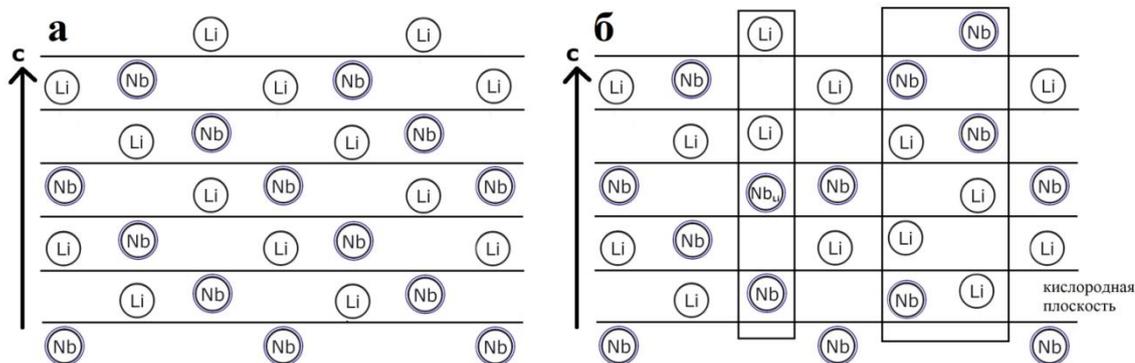


Рисунок 33 – Расположение катионов на плоскости (110) удвоенной ячейки $a'=2a$, $c'=c$ а) в нормальной структуре LiNbO_3 $R3c$, б) в случае рассматриваемой модели упорядочения дефектов. Сплошными линиями указаны кислородные плоскости

На рисунке 34 для примера приведены рассчитанная для модели (рисунок 33б) и экспериментальная рентгенограммы в области углов рассеяния от 11° до 31° для $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($\text{Tb} \approx 3$ мол%).

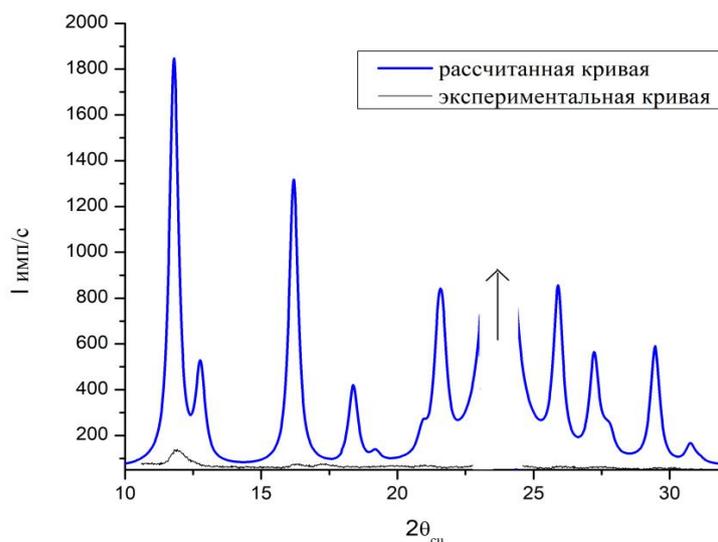


Рисунок 34 – — Экспериментальная рентгенограмма $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($[\text{Tb}] \approx 3$ мол. %); — рентгенограмма, рассчитанная для удвоенной ячейки с периодами $a'=2a$, $c'=c$, в которой имеется ильменитоподобный дефект укладки, показанный на рисунке 6 б

Однако дополнительные отражения на рассчитанной рентгенограмме (рисунок 34) имеют высокую интенсивность по сравнению с таковыми на экспериментальной рентгенограмме образца $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($\text{Tb} \approx 3$ мол%). Это связано с тем, что при моделировании концентрация таких дефектов считалась равной 100%. Наилучшее совпадение рентгенограмм наблюдалось, когда концентрация дефектов упаковки составляла 4% (рисунок 35).

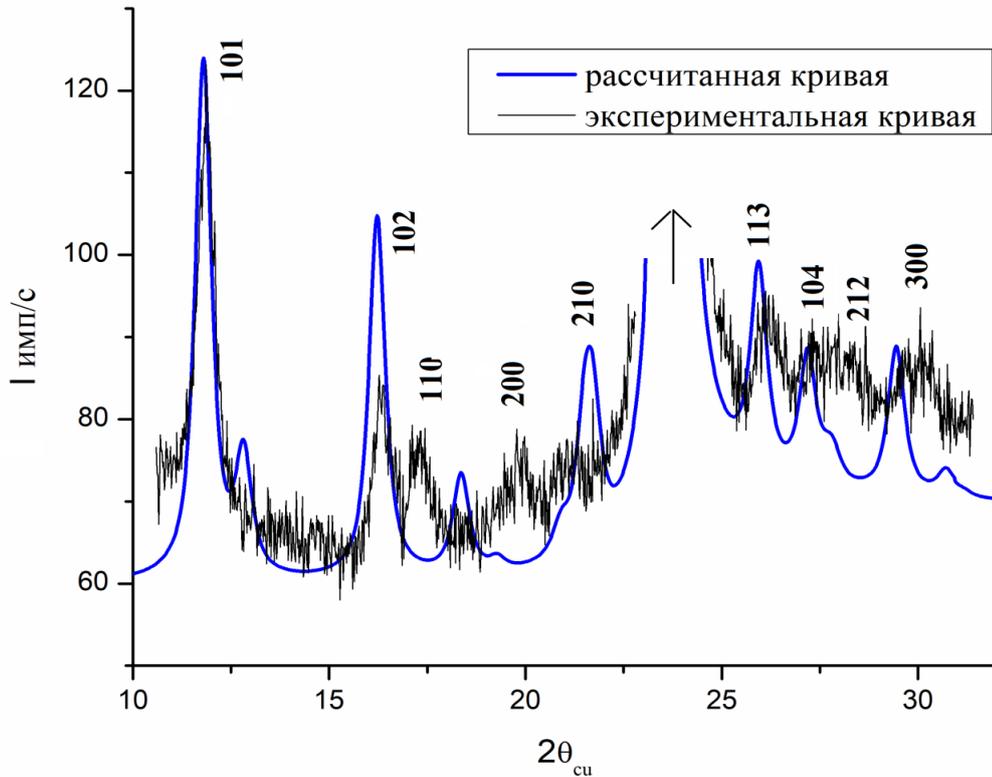


Рисунок 35 – — Экспериментальная рентгенограмма образца $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($[\text{Tb}] \approx 3$ мол. %),
 — рассчитанная рентгенограмма для удвоенной ячейки с периодами $a'=2a$, $c'=c$,
 в которой имеется ильменитоподобный дефект укладки с концентрацией 4 %

В целом распределение интенсивностей на теоретической рентгенограмме соответствует распределению на экспериментальной (рисунок 35). Однако на рисунке видно, что на рассчитанной рентгенограмме отсутствуют слабые отражения (110) и (200), а интенсивность отражений (102) и (210) завышена, по сравнению с соответствующими данными для экспериментальной рентгенограммы образца $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($\text{Tb} \approx 3$ мол%).

Следы отражений (110) и (200) на рассчитанной рентгенограмме (рисунок 36а) появлялись при размещении на плоскости (110) антиструктурного дефекта: ионов ниобия в позиции лития Nb_{Li} . На рисунке 36б приведено расположение катионов при замещении иона лития в его основной позиции ионом ниобия.

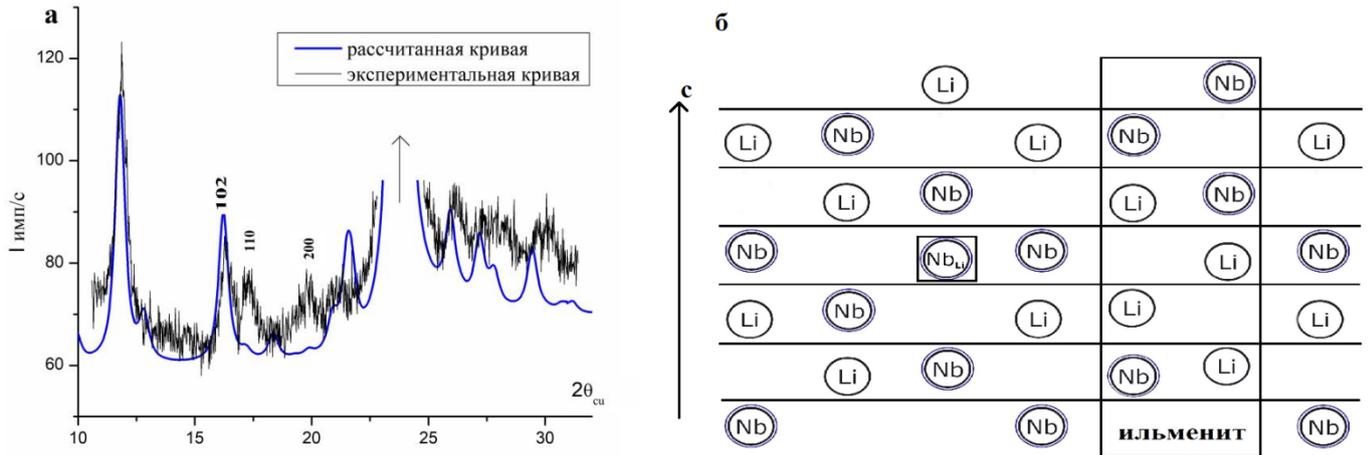


Рисунок 36 – — экспериментальная рентгенограмма образца $LiNbO_3:Tb$ ($Tb \approx 3$ мол. %) (а),
 — рентгенограмма рассчитанная для удвоенной ячейки $a'=2a$, $c'=c$ с расположением катионов на плоскости (110, представленном на рисунке б)

Анализ рисунка 36 показывает, что добавление в ячейку дефекта Nb_{Li} приводит не только к появлению малоинтенсивных отражений (110) и (200), но также влияет и на интенсивность отражения (102).

Таким образом, методами рентгеноструктурного анализа и комбинационного рассеяния света было установлено, что сверхструктурные линии на рентгенограмме ниобата лития являются результатом появления дефектов, представляющих собой нарушения чередования катионов, то есть с образованием дефекта упаковки с упорядочением катионов по типу ильменита на плоскости (110). Кроме того, показано, что на данной плоскости возникает антиструктурный дефект Nb_{Li} .

Линия на КРС спектре, наблюдающаяся около значения частоты рамановского сдвига 738 см^{-1} в геометрии рассеяния $Z(YX)Z_c$ подтверждает наличие в исследуемых кристаллах областей с ильменитоподобным упорядочением катионов.

Результаты Главы 3 опубликованы в статьях и сборниках научных трудов [А7, А9, А10].

ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Данная глава посвящена исследованию структурного состояния серии порошковых образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ ($\text{ZnO} \approx 5.4 \div 6.4$ мол% в расплаве), выращенных методом Чохральского из шихты, полученной при гомогенном легировании цинком пентаоксида ниобия (Nb_2O_5), и из шихты, полученной путем прямого твердофазного легирования. Целью исследования является установление закономерностей изменения оптических свойств исследуемых кристаллов в зависимости от их структурного состояния при различных концентрациях легирующей примеси и способа синтеза.

В качестве эталонного образца используется кристалл стехиометрического состава, полученный методом HTTSSG (High temperature top seeded solution growth) с добавлением к исходному расплаву флюса K_2O . Предполагалось, что такие кристаллы стехиометрического состава структурно однородны, то есть имеют минимальное количество собственных дефектов. Результаты исследования его структурного состояния анализируются в первом разделе данной главы.

4.1 Номинально чистые кристаллов ниобата лития

В таблице 10 приведены уточнённые методом Ритвельда значения периодов элементарной ячейки, координат ионов и заселённостей позиций номинально чистого кристалла ниобата лития.

Таблица 10 – Уточнение структурных характеристик номинально чистого ниобата лития. Приведены значения весового профильного и профильного факторов недостоверности

Стехиометрический LiNbO_3 стех: $R_{wp}(\%)=9.55$, $R_p(\%)=7.96$ $a=5.1429\text{Å}$; $c=13.8446\text{Å}$				
	G	x/a	y/b	z/c
Nb	0.986	0	0	0
O	1.00	0.064(3)	0.339(2)	0.065(2)
Li	0.989	0	0	0.281(6)
Nb_{Li}	0.004	0	0	0.279(5)

Заселённости литиевых и ниобиевых позиций равны $G_{\text{Li}}=0.986$, $G_{\text{Nb}}=0.989$, отношение $\text{Li}/\text{Nb} \approx 1$, и такие кристаллы считаются, стехиометрическими [51]. Концентрация антиструктурных дефектов низка: заселенность катионов ниобия в вакантные позиции лития

мала: $G_{\text{Nb(Li)}}=0.004$, то есть кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, выращенный с добавлением 5.5 мас% флюса K_2O , отличается высокой степенью структурной однородности.

Результаты расчета длин связей в октаэдрах LiO_6 , NbO_6 (основные позиции лития и ниобия) и $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}_6$ (ниобий в позиции лития), выполненные по данным, приведенным в таблице 9, показали, что при замещении лития ниобием длинные связи увеличиваются, а короткие – уменьшаются, что говорит об увеличении степени искажения октаэдров при образовании дефекта Nb_{Li} (таблица 11).

Таблица 11 – Межионные расстояния, рассчитанные для исследованных в данной работе номинально чистых кристаллов LiNbO_3

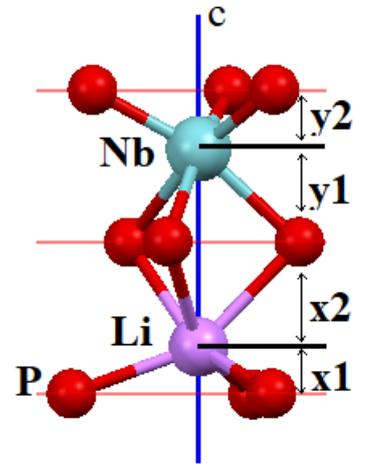
Пары Me-O	$\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ Расстояния r, Å
Li-O	2.244(1)
Li-O	2.143(6)
Nb-O	2.098(9)
Nb-O	1.839(5)
$\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$	2.265(1)
$\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$	2.134(4)

Поляризационные свойства кристаллов ниобата лития определяются расположением катионов в кислородном октаэдре (LiO_6 , NbO_6 и $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}_6$), смещением катионов вдоль полярной оси относительно кислородных плоскостей [39] и комплексными дефектами: катион + вакансия [39]. При вхождении катионов ниобия Nb^{+5} в позиции лития или в пустой кислородный октаэдр для сохранения суммарной электронейтральности кристалла должны возникнуть ниобиевые и литиевые вакансии. При этом в зависимости от расположения катиона и вакансии друг относительно друга должны измениться величины спонтанной поляризации (P_s) и температуры Кюри (T_c) [39]. В таблице 11 приведены расстояния между катионами в соответствующих октаэдрах и кислородными плоскостями, рассчитанные в данной работе для исследуемого номинально-чистого кристалла и приведенные в работе Abrahams S. C. [31].

Положения катионов ниобия в кислородном октаэдре $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ и образца, исследованного в работе Abrahams S. C. [31], практически аналогичны (таблица 12). Катионы же лития в исследуемом в данной работе образце $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ смещены к центру октаэдра, при этом увеличивается общий объем октаэдра LiO_6 по сравнению с данными, приведенными в [31]. Указанное различие может быть связано с разными технологиями получения кристаллов и, как следствие, с различной заселенностью катионных позиций.

Таблица 12 – Расстояния между катионами и кислородной плоскостью (P) в ниобате лития стехиометрического состава и соответствующие расстояния, рассчитанные по данным Abrahams S. C. [31]

расстояние, Å		x1 (Li-P)	x2 (Li-P)	y1 (Nb-P)	y2 (Nb-P)
LiNbO ₃ [31]	Li	0.596	1.414	1.414	0.897
LiNbO ₃ стех	Li	0.691(3)	1.616(1)	1.407(4)	0.900(1)
	Nb _{Li}	0.655(5)	1.652(3)		



Используя приведенные в таблице 11 длины связей (r) металл - кислород в октаэдрах, были выполнены расчёты коэффициентов нелинейного оптического тензора второго порядка d_{ij} методом, описанным ранее в главе 2.1.3, граф связей представлен на рисунке 18, а деление на подформулы — уравнением (2.54). Нелинейно-оптическая восприимчивость, определяет эффективность преобразования и интенсивность излучения второй гармоники. Величина нелинейно-оптической восприимчивости среды пропорциональна амплитуде волны $E_m(2\omega)$ генерируемой на частоте 2ω , то есть, чем выше значения нелинейно-оптических коэффициентов, тем эффективнее происходит преобразование лазерного излучения во вторую гармонику.

Квадратичная нелинейно-оптическая восприимчивость кристалла описывается тензором третьего порядка и имеет 18 независимых коэффициентов.

Ниобат лития LiNbO₃ (точечная группа симметрии $3m$) имеет три независимых нелинейных коэффициента $d_{311} \approx d_{131}$, d_{333} , d_{222} , допускаемых симметрией кристаллической решетки и правилами симметрии Клейнмана [110]. Результаты расчета приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Теоретически рассчитанные значения линейной восприимчивости и тензорные нелинейно-оптические коэффициенты для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$

Линейная оптическая восприимчивость				
параметры	<i>Li-O(s)</i>	<i>Li-O(l)</i>	<i>Nb-O(s)</i>	<i>Nb-O(l)</i>
$r, \text{Å}$	2.143	2.244	1.839	2.099
n_e^μ	0.667	0.667	3.333	3.333
$N_b^v, \text{Å}^{-3}$	0.057	0.057	0.057	0.057
N_c^μ	4.8	4.8	4.8	4.8
$E_h^\mu, \text{эВ}$	6.002	5.354	8.771	6.319
$E_F^\mu, \text{эВ}$	9.867	8.999	39.178	30.073
$E_g^\mu, \text{эВ}$	7.450	6.691	18.656	13.664
D^μ	1	1	1.225	1.225
A^μ	0.823	0.826	0.886	0.891
$C^\mu, \text{эВ}$	-4.413	-4.012	-16.466	-12.115
f_c^μ	0.649	0.640	0.221	0.214
f_i^μ	0.351	0.360	0.779	0.786
χ^μ	0.229	0.248	0.349	0.439
Компоненты нелинейно-оптической восприимчивости				
$N_b^\mu, \text{Å}^{-3}$	0.057	0.057	0.057	0.057
χ_b^μ	1.091	1.008	1.936	1.535
$q^\mu \cdot 10^{-11}$	-7.677	-8.155	-.2436E	-.2956
$r_c, \text{Å}$	0.393	0.375	0.367	0.322
ρ^μ	0.357	0.357	0.4	0.4
G_{31}	0.173	-0.144	-0.185	0.186
$F^\mu d_{31}(C) \cdot 10^{-9}$	2.445	-1.671	-6.034	3.567
$F^\mu d_{31}(E) \cdot 10^{-9}$	-36.15	25.7	15.3	-9.411
d_{31}	-33.703	23.991	9.227	-5.844
Σd_{31}	-6.2698*10⁻⁹ см/статВ.			
G_{33}	0.374	-0.034	-0.302	0.117
$F^\mu d_{33}(C) \cdot 10^{-9}$	5.271	-3.876	-9.859	2.245
$F^\mu d_{33}(E) \cdot 10^{-9}$	-77.916	5.952	24.9	-5.922
d_{33}	-72.645	5.565	15.078	-3.678
Σd_{33}	-55.1022*10⁻⁹ см/статВ.			
G_{22}	-0.040	-0.008	-0.049	0.085
$F^\mu d_{22}(C) \cdot 10^{-9}$	-.5686	-0.091	-1.607	1.622
$F^\mu d_{22}(E) \cdot 10^{-9}$	8.406	1.404	4.066	-4.279
d_{22}	7.8374	1.3123	2.4584	-2.657
Σd_{22}	8.85323*10⁻⁹ см/статВ.			

Полученные данные показывают, что в зависимости от типа связи (короткие ($\text{Li-O}(s)$, $\text{Nb-O}(s)$) и длинные ($\text{Li-O}(l)$, $\text{Nb-O}(l)$) связи в октаэдрах LiO_6 и NbO_6 соответственно) вклад в суммарное значение (Σd_{ij}) соответствующих нелинейно-оптических коэффициентов различен. Наибольший вклад в суммарные значения d_{ij} вносят связи Li-O . Однако в величину линейной восприимчивости (χ^μ) больше вклад связей Nb-O (таблица 12). Знак суммарной величины (Σd_{ij}) нелинейно-оптических коэффициентов определяется направлением вектора спонтанной поляризации (\bar{P}_s).

Коэффициенты восприимчивости (d_{ij}), рассчитанные на основе значений длинных и коротких связей одного типа, имеющие противоположные знаки геометрического фактора (G_{ij}), «гасят» друг друга, что приводит к уменьшению суммарной восприимчивости по направлению. Наибольшее «гашение» суммарной восприимчивости наблюдается в направлении ZX (величины G_{31}).

Наибольшим по модулю оказалось значение компоненты тензора d_{33} , то есть наиболее эффективное преобразование второй гармоники (2ω) в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ происходит вдоль полярной оси кристалла.

Авторами работы [119] были получены теоретические и экспериментальные значения нелинейных восприимчивостей 2-го порядка для номинально чистых кристаллов LiNbO_3 . Было показано, что с увеличением отношения Li/Nb увеличивается эффективность преобразования лазерного излучения во вторую гармонику. В таблице 13 приведены литературные данные для компонент тензора (d_{ij}) номинально чистых кристаллов LiNbO_3 и кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, исследуемого в данной работе.

Таблица 14 – Нелинейно-оптические коэффициенты d_{ij} исследуемого в данной работе $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ в сравнении с результатами работ [119-121]

d_{ij}	Li/Nb ≈ 1 Данная работа	Li/Nb=0.98 49.6 mol.% Li_2O (эксп.), [120].	Li/Nb ≈ 1 49.96 mol.% Li_2O (эксп.) [120].	Li/Nb =0.95 (эксп.) [121].	Li/Nb =0.99 (теор.) [119].	Li/Nb =1.08 (теор.) [119].
$d_{33}, 10^{-9}$ см/статВ.	-55.1	-	-	-72.4	-59.65	-67.6
$d_{22}, 10^{-9}$ см/статВ.	8.8	1.7	2.3	5.6	6.41	4.4
$d_{31}, 10^{-9}$ см/статВ.	-6.3	4.8	5.9	-11.6	-11.65	-13.5

Следует отметить, что приведенные в таблице 14 литературные данные показывают, что тензорные коэффициенты нелинейно-оптических восприимчивостей (d_{31} , d_{22} , d_{33}) чувствительны к изменениям состава и стехиометрии кристаллов.

С учетом этого можно утверждать, что рассчитанные для $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ значения нелинейно-оптических коэффициентов по порядку величины коррелируют с

соответствующими теоретическими и экспериментальными значениями, приведенными в литературе [119-121] для номинально чистых кристаллов ниобата лития.

4.2. Мозаичная структура монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ прямого и гомогенного легирования

Рентгенографические исследования структурных особенностей кристаллов ниобата лития, легированных цинком двумя методами, началось с получения информации о характеристиках их мозаичной структуры. В таблице 15 приведены концентрации цинка в кристалле ($C_{\text{в}}$ – конус, $C_{\text{н}}$ – торец) и оксида цинка в расплаве ($C_{\text{р}}$), а также величина коэффициента распределения $K_{\text{р}}$ ($K_{\text{р}} = C_{\text{кр}}/C_{\text{р}}$ ($C_{\text{кр}}$ – концентрация примеси в твердой фазе)).

Таблица 15 – Характеристики исследуемых образцов

№ кристалла	Способ легирования	$C_{\text{р}}$, мол%	$C_{\text{в}}$, мол%	$\Delta C = C_{\text{в}} - C_{\text{н}}$, мол%	$K_{\text{р}}$
1	Прямое	6.1	4.5	0.1	0.77
2	Прямое	6.4	4.55	-0.6	0.71
3	Гомогенное	5.4	4.8	-0.07	0.89

Исследовались образцы, вырезанные в виде параллелепипедов (\sim размеры $8 \times 7 \times 6 \text{ мм}^3$), с верхней части монокристалла, представляющего собой булю. Отражения регистрировались от трёх взаимно перпендикулярных плоскостей (XY, YZ, ZX).

В таблице 16 приведены результаты расчета средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР): ($\langle D_{100} \rangle$), ($\langle D_{001} \rangle$), ($\langle D_{110} \rangle$), и углов ($\alpha_{\text{min}}^\circ$, $\alpha_{\text{max}}^\circ$) разориентировки блоков в кристаллографических направлениях [100], [001], [110] для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{конг}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:ZnO}$ № 1,3 (4.5 мол% и 4.8 мол% Zn в кристалле). Средние размеры ОКР и величина микроискажений кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:ZnO}$ рассчитывались с использованием метода моментов, описанного в разделе 2.1.3. Минимальное значение размера ОКР принято за 1.

Таблица 16 – Характеристики мозаичной структуры кристаллов ниобата лития $\text{LiNbO}_3\text{:ZnO}$

образец	Конгруэнтный LiNbO_3 , эталон	Концентрация Zn	
		4.5 мол% (прямое)	4.8 мол% (гомогенное)
направление [100] от плоскости кристалла XZ			
d_{300} , Å	1.4842	1.485	1.4849
$\langle D_{100} \rangle$, отн.ед.	Эталон	1.1	3
α_{min} , °	0.071	0.06	0.03
α_{max} , °		0.32	0.34
Направление [001] от плоскости кристалла XY			

$d_{006}, \text{Å}$	2.307	2.308	2.311
$d_{0012}, \text{Å}$	1.1545	1.1547	1.1553
$\langle D_{001} \rangle$, отн.ед.	Эталон	2	2
$\alpha_{\min}, ^\circ$	-	0.03÷0.04	0.04
$\alpha_{\max}, ^\circ$	-	0.17÷0.2	0.12÷0.49
направление [110] от плоскости кристалла YZ			
$d_{110}, \text{Å}$	2.5707	2.5686	2.5768
$d_{220}, \text{Å}$	1.2863	1.2865	1.2863
$d_{330}, \text{Å}$	0.8581	0.8584	0.8584
$\langle D_{110} \rangle$, отн.ед.	Эталон	1.3	1
$\alpha_{\min}, ^\circ$	-	0.04÷0.05	0.04÷0.06
$\alpha_{\max}, ^\circ$	-	0.14÷0.2	0.21÷0.32

Структурно однородными считаются кристаллы, в которых размеры ОКР в любых кристаллографических направлениях одинаковы, а угол разориентировки составляет не более $\sim 20'$ [122].

Из анализа данных таблицы 16 можно видеть, что в исследуемых кристаллах размеры ОКР в направлении [001] практически в 2 раза превышают соответствующие размеры ОКР в направлении [110]. В направлениях [100] размеры ОКР увеличиваются, причем это увеличение весьма существенно. Следовательно, наименьшей пространственной анизотропией обладает кристалл, полученный методом прямого легирования, – $\langle D_{100} \rangle : \langle D_{001} \rangle : \langle D_{110} \rangle \approx 1:2:1.3$. Кристалл, полученный методом гомогенного легирования, по этому параметру обладает наибольшей пространственной анизотропией – $\langle D_{100} \rangle : \langle D_{001} \rangle : \langle D_{110} \rangle \approx 3:2:1$.

Полученные рентгенографическим методом данные коррелируют с данными лазерной коноскопии.

На рисунке 37 представлены коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (№ 1–3, таблица 15) полученные при мощности излучения ($P = 1$ и 90 мВт). При малой мощности лазерного излучения искажения коноскопических картин связаны с неравномерным вхождением легирующего компонента в кристалл и структурной неоднородностью, возникающей в процессе роста кристаллов. Изменения коноскопических картин, появляющиеся дополнительно при увеличении мощности лазерного излучения, дают информацию об изменениях структуры кристаллов, вызванных воздействием мощного лазерного излучения и эффектом фоторефракции.

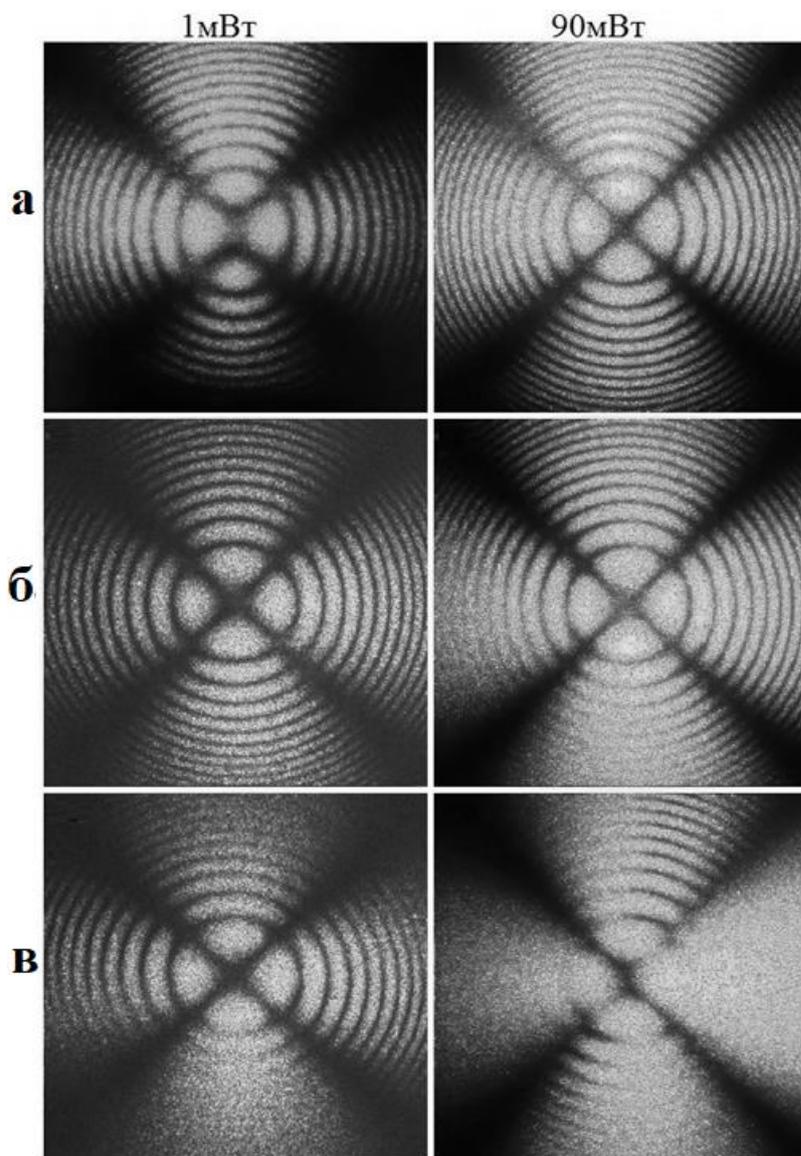


Рисунок 37 – Коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ № 1(а); 2(б);
3(в); $\lambda = 532$ нм, $P = 1$ и 90 мВт

Коноскопическая картина, полученная для кристалла № 1, при $P = 1$ мВт имеет признаки аномальной оптической двуосности: просветление в центральной части «мальтийского креста», отличие углов между его ветвями от 90° , эллипсоидальная форма изохром (рисунок 37(а)). Поскольку для этого кристалла ($C_b=4.5$ мол%) величина ΔC незначительна (таблица 15), то указанные искажения коноскопической картины не связаны с неоднородностью вхождения легирующей примеси, а обусловлены структурными неоднородностями, в частности анизотропией размеров ОКР (таблица 16).

При увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт получена практически стандартная коноскопическая картина одноосного кристалла (рисунок 37(а)), свидетельствующая о повышении оптической однородности образца и его хорошем оптическом качестве. Очевидно, что в кристалле, полученном методом прямого легирования с

концентрацией цинка $C_B=4.5$ мол%, при увеличении мощности излучения происходит лазерный отжиг («залечивание») дефектов.

Коноскопические картины кристалла с концентрацией цинка $C_B=4.55$ мол% (образец 2, таблица 15) как при мощности излучения 1 мВт, так и при 90 мВт близки к стандартным для одноосного кристалла, рисунок 37(б). В то же время, деформация в области ветвей «мальтийского» креста и некоторая размытость изображения указывают на наличие оптической неоднородности, связанной, по-видимому, с неоднородностью вхождения легирующей примеси в кристалл (таблица 15). Повышенная неоднородность расположения примеси в кристалле № 2 по сравнению с кристаллом № 1 обусловлена большей концентрацией примеси в расплаве и ее приближением к основному концентрационному порогу, в области которого дефектность кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ повышается [17].

Для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученного методом гомогенного легирования, коноскопические картины имеют значительные аномалии (рисунок 37 (в)). При мощности излучения 1 мВт получена коноскопическая картина одноосного кристалла, однако нижняя полуплоскость картины имеет размытый вид, ее детали становятся неразличимыми. Как указывалось выше, полученный методом гомогенного легирования кристалл характеризуется наибольшей анизотропией размеров ОКР.

При мощности излучения 90 мВт искажения коноскопической картины кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученного методом гомогенного легирования, усиливаются (рисунок 37(в)). Появляются явные признаки аномальной оптической двуосности: «мальтийский» крест вытянут в вертикальном направлении, изохромы имеют вид эллипсов. Ветви «мальтийского» креста также деформированы. Деформация коноскопической картины связана с большей рассеивающей способностью и фоторефрактивной чувствительностью этого кристалла.

Таким образом, методами рентгенографии и лазерной коноскопии было показано, что кристалл, полученный методом гомогенного легирования при общей высокой композиционной однородности ($\Delta C = -0.07$ мол% ZnO , таблица 15) имеет неоднородную структуру и худшее оптическое качество, чем кристаллы, полученные методом прямого легирования.

Дополнительно были выполнены исследования дефектности монокристаллов методом оптической микроскопии с помощью системы анализа изображений «Thixomet», включающей оптический микроскоп Axio Observer.D1m фирмы «Carl Zeiss». Для данных исследований кристаллические пластины $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ предварительно шлифовались, полировались и травились при комнатной температуре в течение 20 часов в смеси минеральных кислот $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:3$.

Для количественной оценки дефектности была использована методика, описанная в [92]: строится панорамное изображение поверхности кристалла, затем выполняется математическая

обработка изображения с помощью системы «Тиксомет» и рассчитываются метрологические параметры: плотность дефектов (ρ , мм^{-2}); средний диаметр этих дефектов ($d_{\text{ср}}$, мкм); относительная площадь, занимаемая дефектами (s , %). Результаты исследования Z^+ -поверхности в областях кристаллов, размерами $10 \div 500$ мкм, показали, что кристалл, полученный методом прямого легирования с концентрацией цинка $C_{\text{в}}=4.55$ мол%, характеризующийся сильной композиционной неоднородностью (образец 2, таблица 15), имеет наибольшую плотность дефектов и относительную площадь, занимаемую дефектами (таблица 17). Средний размер дефектов уменьшается в ряду кристаллов № 1–3 (таблица 17). При этом кристалл гомогенного легирования (образец 3, таблица 14) в этой области размеров дефектов оказывается наименее макроскопически дефектным (таблица 17).

Таблица 17 – Параметры микроструктуры кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ в областях, размерами $10 \div 500$ мкм, по данным оптической микроскопии

Кристалл $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$	$\rho, \text{мм}^{-2}$	$d_{\text{ср}}, \text{мкм}$	$s, \%$
№ 1	210 ± 3.0	44 ± 2.0	0.21
№ 2	438 ± 5.0	32 ± 1.0	0.45
№ 3	41 ± 1.0	15 ± 0.5	0.018

При больших увеличениях в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ проявляется субструктура в виде «сетки», а также треугольных, шестиугольных и нечетко оформленных структурных элементов (рисунок 38). «Сетка» – субструктура легированного кристалла LiNbO_3 , то есть совокупность отдельных, слегка разориентированных блоков (областей) с размерами порядка тысяч межионных расстояний.

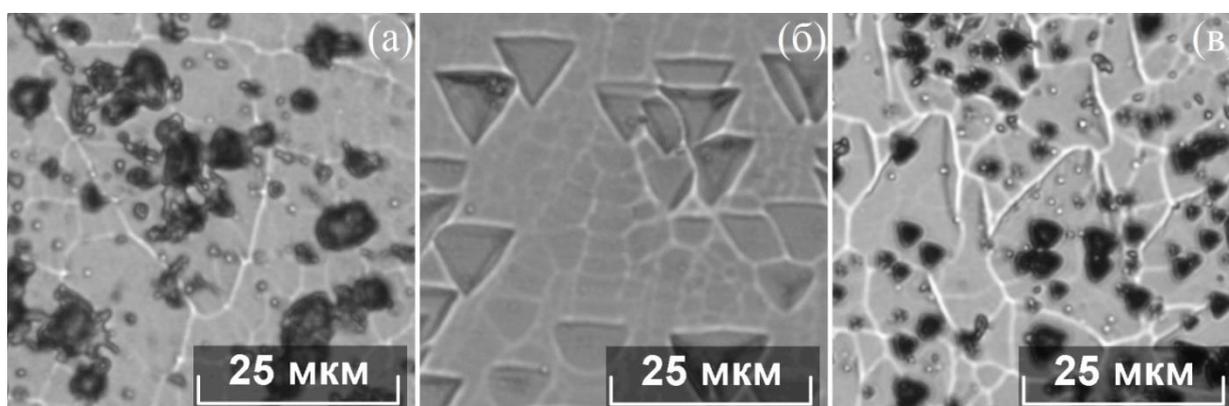


Рисунок 38 – Микроструктура поверхностей травления кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$: № 1 (а), № 2 (б), № 3 (в). Z -ориентация

Поскольку размеры блоков (ОКР) в монокристаллах не превышали 1500\AA , то при такой плотности дислокаций (таблица 17), последние, по-видимому, образуют малоугловые границы ОКР [123].

Субструктурная «сетка», образованная дислокациями, расположенными определенным образом, характеризует общее структурное совершенство кристалла: слабо проявленная граница «сетки» свидетельствует о более высоком структурном совершенстве, а наличие хорошо ограненных ячеек «сетки» – о ярком проявлении ячеистой субструктуры [123].

Кристаллы, полученные методом прямого легирования с концентрацией цинка $C_{\text{в}}=4.55$ мол% (образец 2, таблица 15), обладают наименее сформированной субструктурой со сравнительно малым размером ячеек (до ~ 5 мкм). В то же время, отдельные ячейки имеют треугольную форму с размером до 9 мкм и располагаются как локально, так и группами (рисунок 38б). В образце 2 наличие хорошо оформленных треугольных элементов и их скоплений увеличивает объем субграниц, что закономерно снижает общее структурное совершенство кристалла.

Таким образом, кристалл гомогенного легирования (образец 3, таблица 14), имеющий в области масштаба дефектов $10\div 500$ мкм наилучшую макроскопическую структурную однородность (таблица 17), на уровне микронных и субмикронных размеров обладает наибольшей из трех исследованных кристаллов дефектностью, поскольку имеет субструктурную «сетку» со сплошными и четкими границами, а форма отдельных структурных образований с размерами от ~ 0.5 до 2.0 мкм приближена к треугольной (рисунок 38в). Это подтверждает результаты рентгеноструктурных и оптических исследований, приведенных выше.

Таким образом, сравнительное исследование оптической и структурной однородности методами рентгеноструктурного анализа, лазерной коноскопии и оптической микроскопии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, легированных двумя различными методами, показали, что кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученные методом гомогенного легирования, имеют худшее оптическое качество, что связано с более высокой степенью дефектности структуры на микронном и субмикронном уровнях.

4.3. Образцы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученные методом прямого легирования

Рентгенограммы порошков $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (концентрация цинка в кристалле 3.43-5.84 мол%) подобны и соответствуют рентгенограмме ниобата лития с пространственной группой симметрии $R3c$. Первое отражение, соответствующее $R3c$ фазе LiNbO_3 , появляется на рентгенограммах под углом рассеяния 23.7° , являясь при этом наиболее интенсивным. На

рисунке 39 представлена рентгенограмма образца $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, концентрация Zn в кристалле составляет 3.48 мол%, концентрация ZnO в расплаве равна 4.03 мол%.

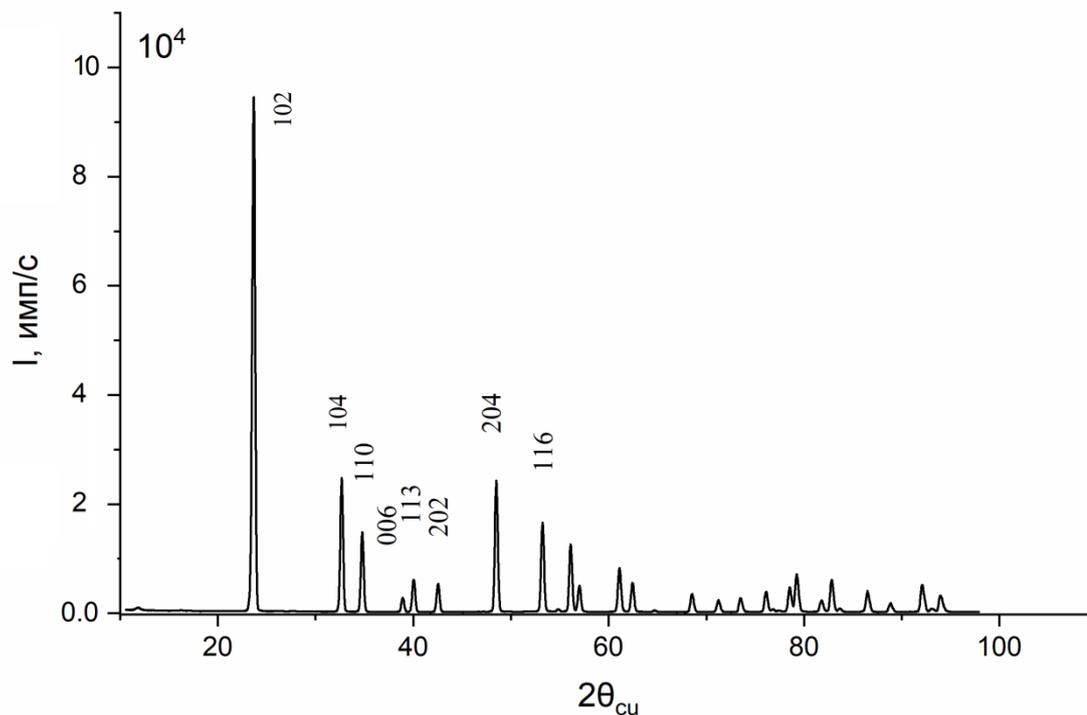


Рисунок 39 – Рентгенограмма порошкового образца $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3,48 мол. % в кристалле, прямое легирование)

Уточненные значения периодов элементарной ячейки исследуемых образцов приведены в таблице 18, указаны концентрации оксида цинка в расплаве (C_p) и концентрации цинка в верхней части кристалла (C_b), которая и была размолота до порошкового состояния.

Таблица 18 – Периоды элементарной ячейки (a , c) кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных методом прямого легирования, концентрации ZnO в расплаве (C_p) и в верхней части исследуемых кристаллов (C_b)

№ обр.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$a, \text{Å}$	5.151(0)	5.151(4)	5.151(5)	5.150(4)	5.150(0)	5.148(7)	5.147(9)	5.150(3)	5.149(6)
$c, \text{Å}$	13.863(3)	13.864(9)	13.864(4)	13.862(0)	13.860(0)	13.855(1)	13.854(7)	13.861(4)	13.859(9)
C_p , мол%	4.03	5.38	6.12	6.67	6.76	6.88	6.99	7.8	8.91
C_b , мол%	3.43	3.95	4.54	5.07	5.19	4.68	4.76	5.19	5.84

На рисунке 40 представлены концентрационные зависимости периодов a , c для указанных образцов. Зависимости построены как от концентрации оксида цинка в расплаве (рисунок 40 а,б), так и от концентрации цинка в кристалле (рисунок 40 в,г).

Анализ графиков показывает, что в области около пороговой концентрации оксида цинка в расплаве ~ 6.88 мол% оба периода a и c резко уменьшаются. В образце 7, полученном при концентрации цинка в кристалле равной 4.76 мол% (6.99 мол% в расплаве), значения периодов: $a=5.147(9)$ Å, $c=13.854(7)$ Å минимальны. При дальнейшем увеличении концентрации значения периодов вновь резко возрастают (рисунок 40).

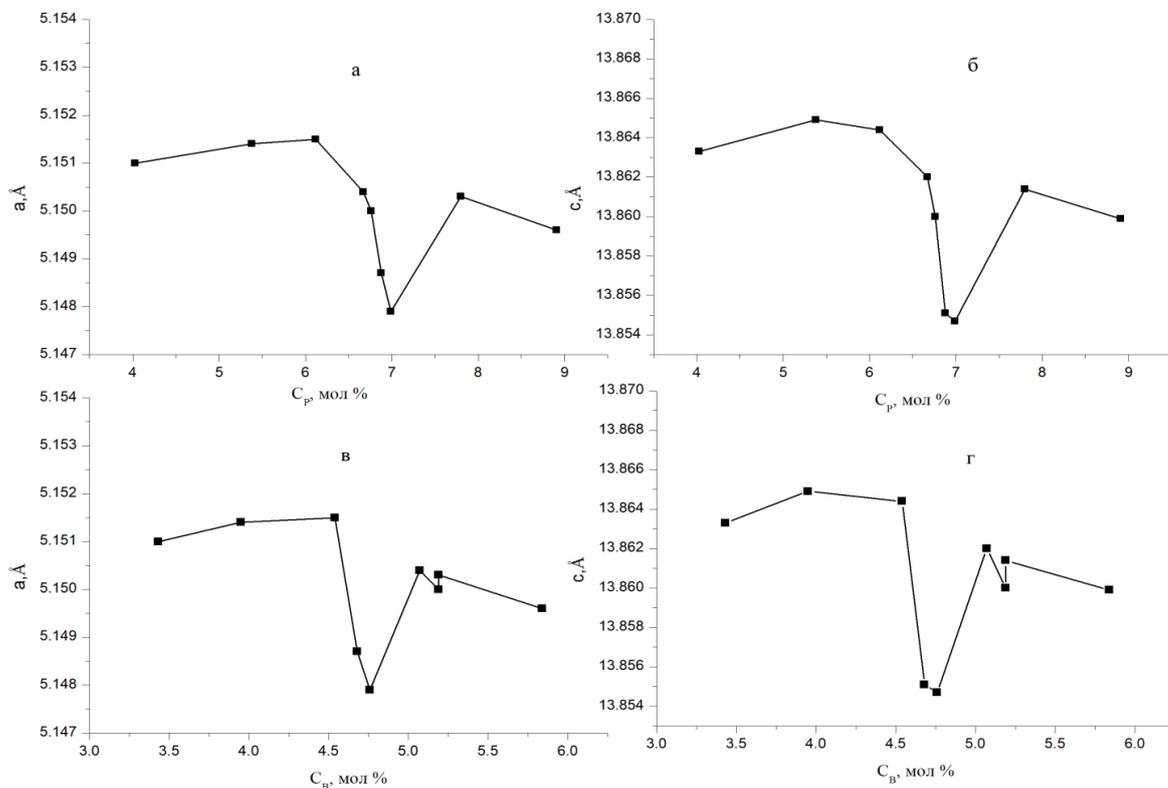


Рисунок 40 – Зависимости периодов a и c исследуемых кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ от концентрации оксида цинка: а, б в расплаве; г, в – в кристалле

В работе [124] для данных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ приведены зависимости концентрации цинка в кристалле (C_b) от концентрации цинка в расплаве (C_p) (рисунок 41а) и зависимость коэффициента $K_{\text{оэф}}$ распределения примеси, равного отношению (C_b / C_p), от концентрации цинка в расплаве (C_p). На зависимости ($K_{\text{оэф}}$) от концентрации цинка в расплаве, также как и на концентрационных зависимостях периодов элементарной ячейки, выделяются 3 участка: при низких концентрациях цинка (первый участок) в расплаве наблюдается заметное уменьшение коэффициента $K_{\text{оэф}}$ с 0.87 до 0.74. На втором участке происходит незначительное увеличение $K_{\text{оэф}}$, кристаллы, получаемые в данном концентрационном диапазоне, отличаются высокой степенью оптической однородности и стойкостью к оптическому повреждению, не склонны к растрескиванию. В кристаллах, полученных при концентрациях ZnO в расплаве выше, чем 6.76 мол%, наблюдается неравномерное распределение примеси: концентрация цинка увеличивается от конуса кристаллической були к торцу. Вследствие неоднородности состава по объему

данные кристаллы имеют склонность к растрескиванию и содержат больше дефектов. Концентрация цинка 6.76 мол% в расплаве считается пороговой [124].

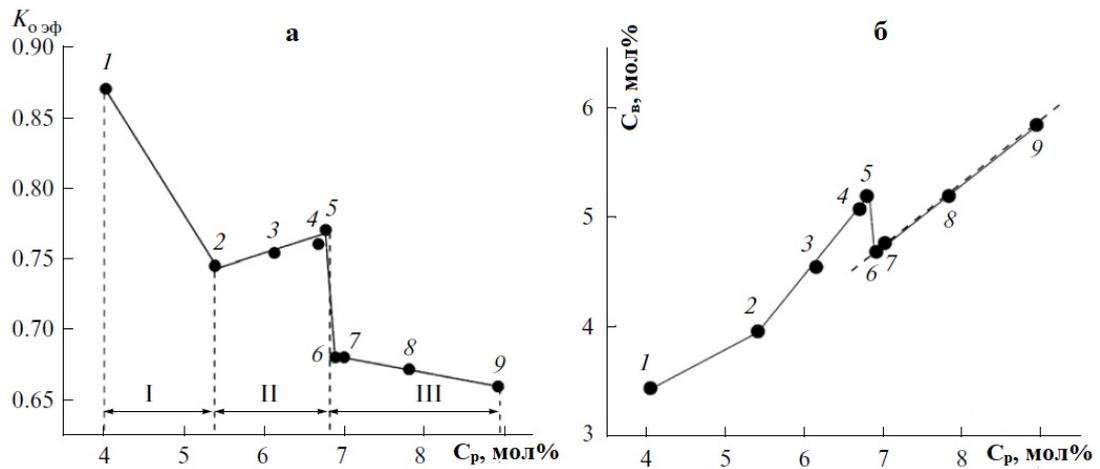


Рисунок 41 – Зависимость коэффициента распределения примеси $K_{эф}$ от концентрации цинка в расплаве (а) зависимость концентрации цинка в кристалле $LiNbO_3:Zn$ от концентрации цинка в расплаве (б) [124]

Оптическое качество, в частности, фоторефрактивный отклик кристаллов, выращенных в допороговой и послепороговой областях концентраций оксида цинка в расплаве, оценивалось по картинам ФИРС. На рисунке 42 представлены временные зависимости картин ФИРС, полученные при мощности возбуждающего лазера 160 мВт ($\lambda = 532$ нм) для кристаллов, легированных цинком, с концентрацией примеси в «допороговой» области 3.3 мол% и «послепороговой» 6 мол%.

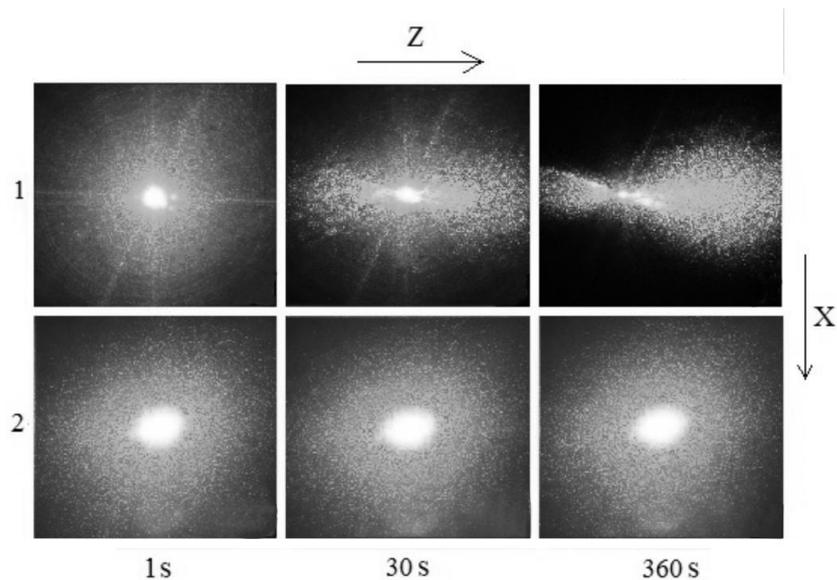


Рисунок 42 – Картины ФИРС кристаллов $LiNbO_3:Zn$: (1) – «допороговой» 3,3 мол. % цинка в кристалле; (2) – «послепороговой» 6 мол. % цинка в кристалле. $\lambda = 532$ nm, $P = 160$ mW [A12]

Для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ также, как и при легировании другими нефоторефрактивными катионами: In^{3+} , Sc^{3+} и др. [124, A12, 125], наибольшее повышение оптической стойкости (снижение фоторефрактивного отклика) и соответственно отсутствие деструкции лазерного луча наблюдаются при приближении к пороговым значениям концентрации примеси или их превышении, когда существенно изменяются структура расплава и механизм вхождения легирующих катионов в структуру кристалла LiNbO_3 [124, A12] (рисунок 42(2)). Например, для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ концентрационный порог находится вблизи $\text{Zn} \approx 5.3$ мол%, и на картинах ФИРС кристаллов с малой концентрацией примеси ниже пороговой наблюдается явная деструкция лазерного луча, то есть их оптическая стойкость невелика (рисунок 42(1)). В «допороговых» кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ раскрытие индикатрисы происходило во времени: картина ФИРС изменялась в течении времени от нескольких десятков секунд до нескольких минут [A12] (рисунок 42(1)).

В то же время, у «послепороговых» кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (6 мол%) деструкция лазерного луча на картинах ФИРС не проявляется совсем (рисунок 42(2)) [A12].

Существенно бóльшее рассеяние лазерного луча в первый момент облучения в «послепороговом» кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (6 мол%) по сравнению с «допороговым» $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.3 мол%) (рисунок 42), по-видимому, обусловлено скачкообразным уменьшением коэффициента распределения цинка в области концентрационного порога ($\Delta C = 0.12$ мас%, $K_{\text{эф}} = 0.1$) [125]. Последнее приводит к заметному понижению композиционной и оптической однородности «послепорогового» кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ вследствие неоднородного вхождения примеси в растущий кристалл и соответственно к увеличению рассеяния лазерного луча на статических структурных дефектах (рисунок 42(2)).

Таким образом, было показано [124], что изменение физико-химических свойств расплава влечёт за собой изменение физических характеристик кристаллов, полученных методом прямого легирования. Концентрационные зависимости периодов элементарной ячейки также подтверждают наличие концентрационного порога около $C_p \sim 7$ мол%: в данной области наблюдаются наиболее заметные изменения периодов.

С уменьшением периода c меняются расстояния в катионной подрешётке, в частности, расстояния между металлами, расположенными вдоль полярной оси, что, как известно [39], влияет на сегнетоэлектрические свойства выращенных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$.

Для полного понимания причин формирования и изменения оптических свойств в зависимости от степени легирования необходимо оценить структурное состояние, в частности, искажение октаэдров основного мотива при внедрении примеси, так как именно анионная подрешётка является каркасом структуры, а также установить количество и типы собственных структурных дефектов и модель расположения катионов примеси.

В таблице 19 приведены уточнённые значения координат ионов Li, Nb, Zn, O (x/a , y/b , z/c), заселенностей соответствующих позиций (G) в решётке, а также значения факторов недоверности для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$.

Таблица 19 – Результаты полнопрофильного анализа рентгенограмм образцов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных методом прямого легирования. Расположение собственных (Nb_{Li}) и примесных (Zn_{Li}) дефектов в $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и значения весового профильного R_{wp} и профильного R_p факторов недоверности

	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
Образец 1: $C_p=4.03$, $C_b=3.43$ $R_{\text{wp}}(\%)=17$, $R_p(\%)=12.07$					Образец 2: $C_p=5.38$, $C_b=3.95$ $R_{\text{wp}}(\%)=16.19$, $R_p(\%)=13.10$				
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: $C_p=6.12$, $C_b=4.54$ $R_{\text{wp}}(\%)=15.09$, $R_p(\%)=11.04$					Образец 4: $C_p=6.67$, $C_b=5.07$ $R_{\text{wp}}(\%)=15.31$, $R_p(\%)=11.57$				
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: $C_p=6.76$, $C_b=5.19$ $R_{\text{wp}}(\%)=8.28$, $R_p(\%)=6.16$					Образец 6: $C_p=6.88$, $C_b=4.68$ $R_{\text{wp}}(\%)=14.7$, $R_p(\%)=10.51$				
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: $C_p=6.99$, $C_b=4.76$ $R_{\text{wp}}(\%)=6.62$, $R_p(\%)=4.84$					Образец 8: $C_p=7.8$, $C_b=5.19$ $R_{\text{wp}}(\%)=11.87$, $R_p(\%)=8.77$				
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: $C_p=8.91$, $C_b=5.84$ $R_{\text{wp}}(\%)=10.93$, $R_p(\%)=7.9$									
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)					

Анализируя данные рентгеноструктурного анализа, представленные в таблице 18, можно констатировать, что примесь (Zn) в случае прямого легирования кристаллов ниобата лития занимает регулярные позиции лития в решётке. При этом в данных позициях также наблюдаются катионы ниобия с заселённостями $G=0.01 \div 0.015$. 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.

В таблице 20 приведены результаты расчёта электронейтральности для полученных моделей расположения собственных и примесных ионов в решётке исследуемых кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$. Проверка на электронейтральность показала, что рассчитанные значения для исследуемых кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ практически соответствуют значению равному 6-ти.

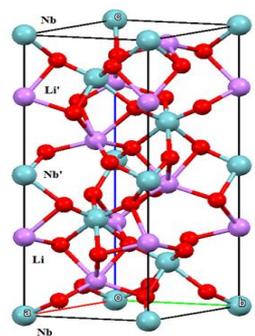
Таблица 20 – Рассчитанные значения электронейтральности моделей дефектов структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ прямого легирования. Здесь \square – вакансия элемента, находящегося в данной квадратной скобке

№ обр	Формула	электронейтральность
1	$[\text{Li}_{0,95}\text{Zn}_{0,045}\text{Nb}_{0,005}][\text{Nb}_{0,975}\square_{0,025}]\text{O}_3$	$0.95+5*0.98+2*0.045=$ 5.94
2	$[\text{Li}_{0,94}\text{Zn}_{0,05}\text{Nb}_{0,014}][\text{Nb}_{0,99}\square_{0,01}]\text{O}_3$	$0.94+5*1+2*0.05=$ 6.04
3	$[\text{Li}_{0,95}\text{Zn}_{0,045}\text{Nb}_{0,007}][\text{Nb}_{0,98}\square_{0,02}]\text{O}_3$	$0.95+5*0.987+2*0.045=$ 5.98
4	$[\text{Li}_{0,945}\text{Zn}_{0,046}\text{Nb}_{0,006}\square_{0,003}][\text{Nb}_{0,98}\square_{0,02}]\text{O}_3$	$0.945+5*0.986+2*0.046=$ 5.97
5	$[\text{Li}_{0,94}\text{Zn}_{0,049}\text{Nb}_{0,009}\square_{0,002}][\text{Nb}_{0,98}\square_{0,02}]\text{O}_3$	$0.94+5*0.989+2*0.049=$ 5.98
6	$[\text{Li}_{0,95}\text{Zn}_{0,046}\text{Nb}_{0,004}][\text{Nb}_{0,99}\square_{0,01}]\text{O}_3$	$0.95+5*0.994+2*0.046=$ 6.01
7	$[\text{Li}_{0,936}\text{Zn}_{0,049}\text{Nb}_{0,013}\square_{0,002}][\text{Nb}_{0,98}\square_{0,02}]\text{O}_3$	$0.936+5*0.993+2*0.049=$ 6
8	$[\text{Li}_{0,94}\text{Zn}_{0,058}\text{Nb}_{0,002}][\text{Nb}_1]\text{O}_3$	$0.94+5*1+2*0.058=$ 6.06
9	$[\text{Li}_{0,931}\text{Zn}_{0,056}\text{Nb}_{0,009}\square_{0,004}][\text{Nb}_{0,98}\square_{0,02}]\text{O}_3$	$0.931+5*0.989+2*0.056=$ 5.99

Для оценки степени искажения октаэдров и установления положения катионов вдоль полярной оси относительно кислородных плоскостей из уточнённых значений координат ионов и периодов элементарной ячейки рассчитывались расстояния Me-O и Me-Me (таблица 21).

Расчеты выполнены как для ниобия и лития в основных позициях, так и для случая дефектов цинк и ниобий в позиции лития: Nb_{Li} и Zn_{Li} соответственно.

Таблица 21 – Межионные расстояния, рассчитанные для исследованных в данной работе кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, и данные для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$

Пары ионов	$\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$	Номера образцов								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
		Концентрация ZnO в расплаве								
C_p , мол %		4.03	5.38	6.12	6.67	6.76	6.88	6.99	7.8	8.91
длины связей Me-O в MeO_6 октаэдрах										
Li-O	2.244(6)	2.329(9)	2.284(6)	2.355(4)	2.355(7)	2.311(9)	2.334(2)	2.204(9)	2.261(1)	2.411(9)
Li-O	2.143(4)	2.144(1)	2.130(5)	2.097(1)	2.141(7)	2.035(7)	2.153(2)	2.084(6)	2.093(5)	2.035(4)
Nb-O	2.099(3)	2.084(9)	2.055(7)	2.019(3)	2.023(4)	2.043(4)	2.028(8)	2.055(0)	2.026(7)	1.971(5)
Nb-O	1.839(3)	1.832(0)	1.877(6)	1.912(4)	1.881(7)	1.943(6)	1.872(1)	1.930(5)	1.931(0)	1.980(1)
длины связей $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$, $\text{Zn}_{\text{Li}}\text{-O}$										
$\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$	2.270(3)	2.319(8)	2.328(4)	2.365(5)	2.454(0)	2.410(2)	2.260(9)	2.207(8)	2.384(5)	2.401(3)
$\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$	2.132(7)	2.148(0)	2.113(1)	2.093(0)	2.113(7)	2.001(6)	2.182(5)	2.083(1)	2.046(4)	2.038(6)
$\text{Zn}_{\text{Li}}\text{-O}$	-	2.319(8)	2.328(4)	2.365(5)	2.408(1)	2.318(1)	2.346(0)	2.322(4)	2.353(1)	2.412(9)
$\text{Zn}_{\text{Li}}\text{-O}$	-	2.148(0)	2.113(1)	2.093(7)	2.125(3)	2.033(3)	2.148(9)	2.030(4)	2.057(0)	2.035(0)
расстояния Me-Me вдоль полярной оси c										
Nb - Li	3.898(7)	3.868(0)	3.937(0)	3.881(2)	3.867(0)	3.881(1)	3.917(1)	4.059(2)	3.978(0)	3.874(1)
Li - Nb'	3.024(7)	3.063(8)	2.990(6)	3.050(8)	3.063(5)	3.049(2)	3.010(4)	2.867(9)	2.938(5)	3.056(0)
Nb - Zn_{Li}	-	3.882(0)	3.882(3)	3.868(3)	3.743(0)	3.867(1)	3.902(1)	3.896(2)	3.867(1)	3.872(5)
$\text{Zn}_{\text{Li}}\text{-Nb}'$	-	3.049(9)	3.050(1)	3.064(1)	3.132(8)	3.057(5)	3.026(3)	3.031(4)	3.063(2)	3.057(1)
Nb - Nb_{Li}	3.862(1)	3.882(0)	3.882(0)	3.868(1)	3.798(3)	3.742(0)	4.017(1)	4.046(1)	3.826(0)	3.887(7)
$\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-Nb}'$	3.060(1)	3.049(9)	3.050(2)	3.064(2)	3.188(2)	3.179(5)	2.909(9)	2.822(1)	3.104(9)	3.042(1)
<p>Обозначения расстояний: длинные (Nb-Li; Nb'-Li')</p> <p>короткие(Li-Nb'; Li'-Nb) расстояния вдоль полярной оси.</p> <p>Аналогично для дефектов: длинные (Nb-Zn_{Li}, Nb'-Zn'_{Li}) и короткие(Zn_{Li}-Nb'; Zn'_{Li}-Nb) расстояния.</p>										
										

Из данных таблицы 21 следует, что во всех кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (прямое легирование) значения длинных расстояний кислород-металл в октаэдрах NbO_6 в среднем ниже на $\sim 0.065\text{\AA}$, чем соответствующие расстояния в LiNbO_3 стехиометрического состава. Значения коротких расстояний кислород-металл в октаэдрах NbO_6 во всех легированных образцах, кроме первого ($C_p=4.03$ мол%), в среднем выше на $\sim 0.076\text{\AA}$ соответствующих значений в октаэдрах NbO_6 стехиометрического ниобата лития (таблица 21).

На рисунке 43 представлены зависимости межионных расстояний металл-кислород в октаэдрах NbO_6 от концентрации ZnO в расплаве.

При увеличении концентрации ZnO в расплаве до области критических концентраций (6.67 мол% ZnO) степень деформации ниобиевого октаэдра уменьшается, сокращается разность между длинными и короткими расстояниями Nb-O (рисунок 43, таблица 21). В области критических концентраций (6.67-6.99 мол% ZnO в расплаве) короткие и длинные расстояния Nb-O изменяются немонотонно (рисунок 43).

Дальнейшее увеличение концентрации ZnO в расплаве (7.8, 8.91 мол%) не приводит к аномальным изменениям расстояний Nb-O: длинные расстояния уменьшаются, а короткие увеличиваются. Минимальная степень искажения ниобиевых октаэдров наблюдается в образце 9, полученном при концентрации ZnO в расплаве 8.91 мол%: значения коротких и длинных расстояний Nb-O равны друг другу (рисунок 43).

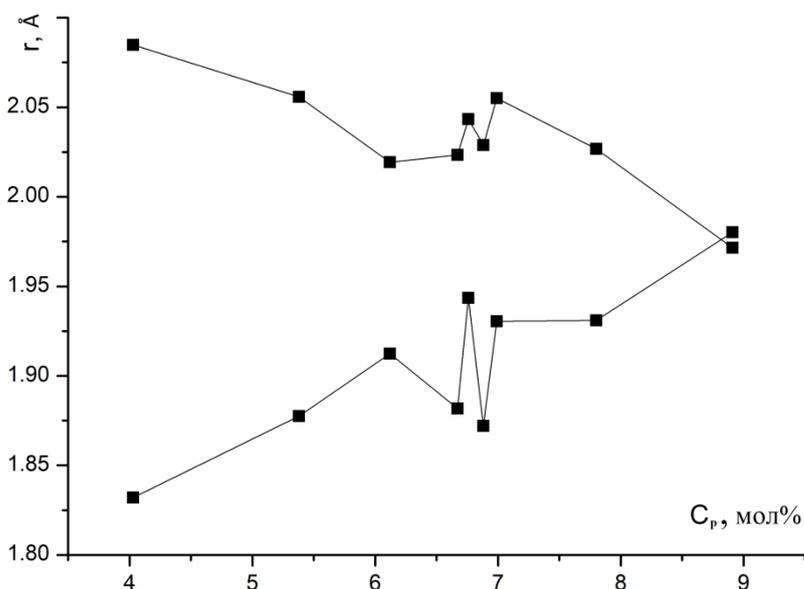


Рисунок 43 – Зависимости межионных расстояний Nb-O в октаэдре NbO_6 кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ от концентрации оксида цинка в расплаве

На рисунке 44 представлены концентрационные зависимости расстояний Li-O, а также $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$ и $\text{Zn}_{\text{Li}}\text{-O}$.

С увеличением концентрации оксида цинка изменения длин связей в литиевом октаэдре LiO_6 (рисунок 44а) выражены сильнее, чем в ниобиевом октаэдре NbO_6 (рисунок 43). Однако на концентрационных зависимостях также имеет место аномальное изменение межионных расстояний в области концентраций 6.67-6.99 мол% ZnO в расплаве.

Следует отметить, что наибольшая степень искажения литиевого октаэдра наблюдается при максимальной концентрации 8.91 мол% ZnO в расплаве (рисунок 44). В ниобиевых октаэдрах наблюдалась обратная ситуация (рисунок 43): с увеличением концентрации степень

искажения NbO_6 октаэдров уменьшалась, и при максимальной концентрации октаэдры имели правильную форму (длинные и короткие расстояния равны друг другу).

При вхождении цинка в литиевый октаэдр изменения длин связей в области критических концентраций носит менее выраженный характер, чем в октаэдре LiO_6 основного мотива, а при вхождении ниобия в литиевый октаэдр наблюдается обратная ситуация: имеют место более резкие изменения длин связей по величине, чем в LiO_6 (рисунок 44).

В октаэдрах $\text{Zn}_{\text{Li}}\text{O}_6$ и $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}_6$ в докритической области концентраций длинные связи плавно возрастают до концентрации оксида цинка в расплаве 6.67 мол% (образец 4) (рисунок 44, таблица 21).

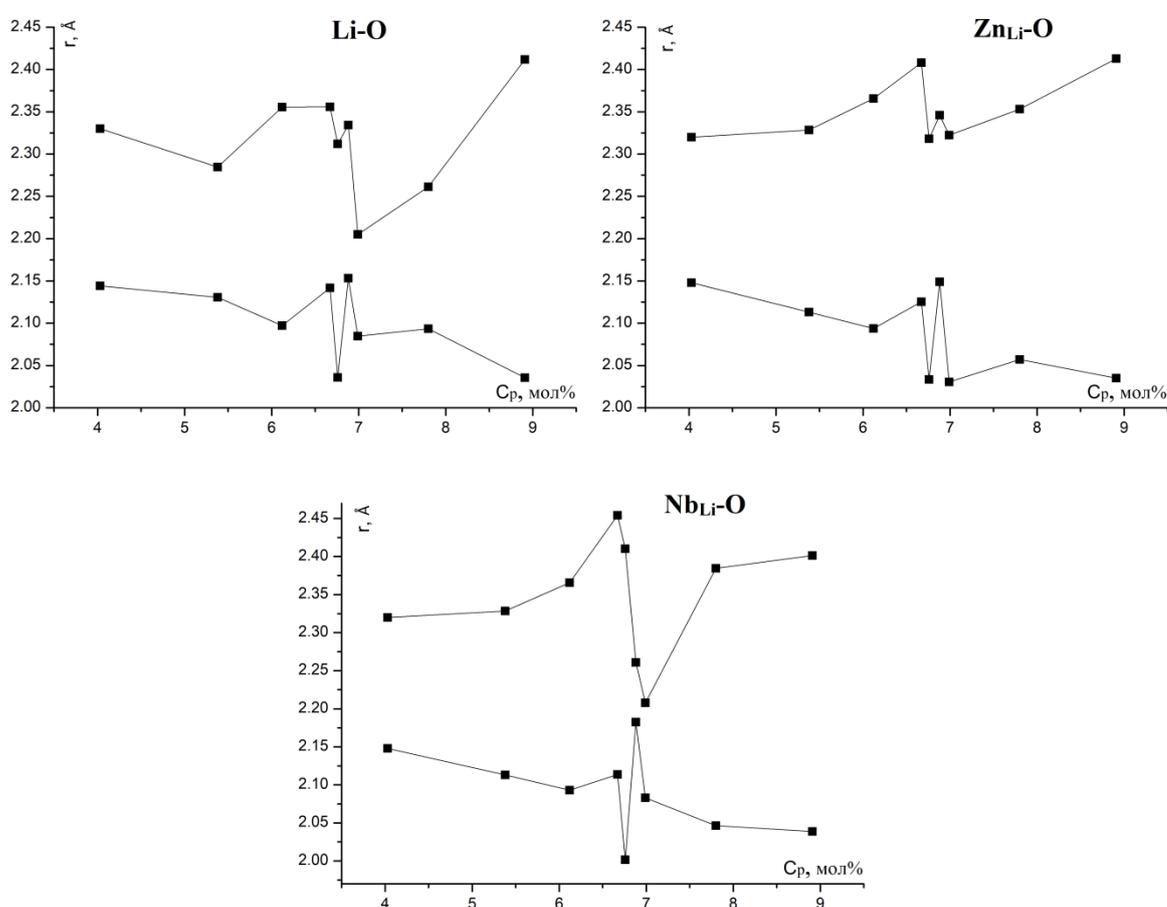


Рисунок 44 – Зависимости межионных расстояний Li-O , $\text{Zn}_{\text{Li}}\text{O}$, $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}$ в соответствующих октаэдрах от концентрации оксида цинка в расплаве.

На рисунке указаны номера образцов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$

Таким образом, с возрастанием концентрации оксида цинка в расплаве происходят изменения длин связей металл-кислород как в «литиевых» октаэдрах, в центре которых находятся цинк или ниобий, так и в октаэдрах LiO_6 и NbO_6 основного мотива.

В области критических концентраций имеет место anomальное поведение зависимостей длин связей металл-кислород от концентрации оксида цинка в расплаве.

На рисунке 45 представлены зависимости расстояний металл–металл вдоль полярной оси от концентрации оксида цинка в расплаве, а в таблицах 22-24 приведены значения расстояний между соответствующим катионом (Li, Nb, Nb_{Li}) и кислородной плоскостью. Как уже отмечалось выше, вдоль полярной оси чередуются длинные (Nb-Li) и короткие (Li-Nb') расстояния.

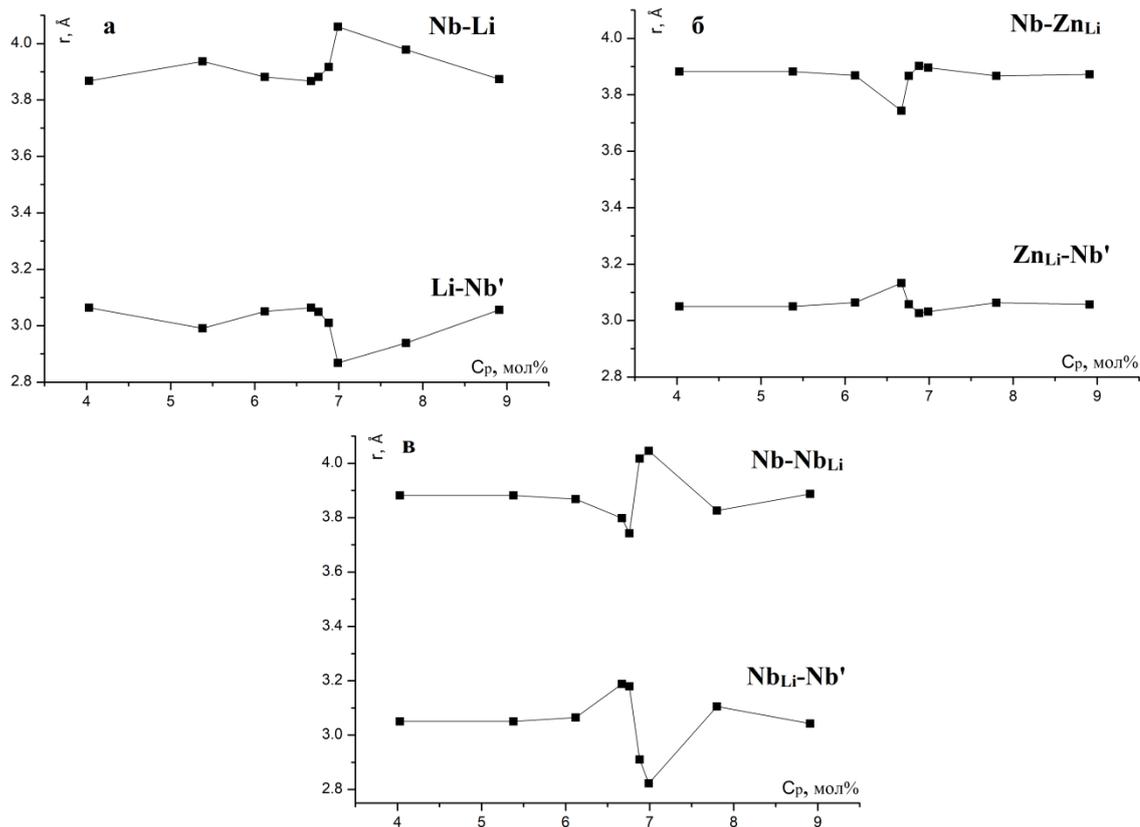


Рисунок 45 – Зависимости межионных расстояний металл–металл от концентрации оксида цинка в расплаве вдоль полярной оси кристаллов LiNbO₃:Zn; а – основной мотив; б – область дефекта по цинку; в – область антиструктурного дефекта по ниобию

Из анализа указанных зависимостей видно, что как в области основного мотива структуры (рисунок 45а), так и в областях дефектов Zn_{Li} и Nb_{Li} (рисунок 45б, в) заметные изменения в межионных расстояниях наблюдаются у образцов, полученных при пороговой концентрации оксида цинка в расплаве.

Вдоль полярной оси длинные расстояния Nb-Li основного мотива (рисунок 45а) максимальны – 4.059 Å, а короткие минимальны – 2.867 Å для образца 7 ($C_p=6.99$ мол%). По

сравнению с аналогичными расстояниями в кристалле стехиометрического состава длинные расстояния увеличиваются на $\sim 0.2 \text{ \AA}$, а короткие уменьшаются на $\sim 0.2 \text{ \AA}$.

В области дефекта по цинку Zn_{Li} длины связей $Nb-Zn_{Li}$ вдоль полярной оси практически равны таковым для стехиометрического кристалла. Минимальные значения длинных расстояний $Nb-Zn_{Li}$ (рисунок 45б) и максимальные значения коротких расстояний $Zn_{Li}-Nb'$ имеют место при концентрации цинка в расплаве 6.67 мол% (образец 4).

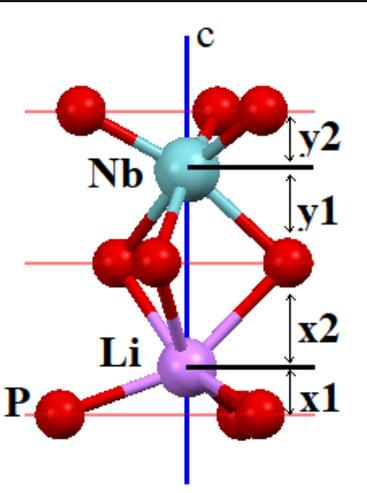
В области антиструктурного дефекта по ниобию минимальные значения длинных расстояний $Nb-Nb_{Li}$ наблюдаются при концентрации оксида цинка в расплаве 6.88 мол% (образец 5). Короткие расстояния $Nb_{Li}-Nb'$ (рисунок 45в) достигают максимума при значениях концентраций оксида цинка в расплаве, равных 6.67 и 6.88 мол% (образцы 4, 5 соответственно). Наибольшее различие между короткими и длинными межионными расстояниями $\sim 1.2 \text{ \AA}$ имеет место в образце 7 (6.99 мол%), в стехиометрическом кристалле данное различие составляет $\sim 0.8 \text{ \AA}$.

Таким образом, изменения длин связей между катионами вдоль полярной оси, наблюдающиеся в области дефектов, выражены более резко, чем изменения в области основного мотива.

Для исследования структурной обусловленности сегнетоэлектрических свойств кристаллов, легированных цинком, рассчитывались смещения катионов из centrosymmetric положений в октаэдре. Расположение катионов относительно кислородных плоскостей вдоль полярной оси в первую очередь обуславливает изменение величины спонтанной поляризации (P_s) (1.2) и температуры Кюри (T_c) (1.1).

Таблица 22 – Значения расстояний между Li, Nb и кислородной плоскостью (P) $LiNbO_3:Zn$ (прямое легирование) и данные для кристалла $LiNbO_{3\text{стех}}$

C_b , мол%, № образца	C_p , мол%	x1 (Li-P)	x2 (Li-P)	y1 (Nb-P)	y2 (Nb-P)
$LiNbO_{3\text{стех}}$	-	0.687	1.620	1.403	0.904
3.43, (1)	4.03	0.615	1.696	1.368	0.943
3.95, (2)	5.38	0.660	1.650	1.340	0.970
4.54, (3)	6.12	0.545	1.765	1.285	1.029
4.68 (6)	6.88	0.573	1.736	1.284	1.025
4.76, (7)	6.99	0.767	1.542	1.325	0.984
5.07, (4)	6.67	0.545	1.765	1.298	1.012
5.19, (5)	6.76	0.601	1.709	1.340	0.970
5.19, (8)	7.8	0.656	1.654	1.298	1.012
5.84, (9)	8.91	0.476	1.834	1.229	1.081



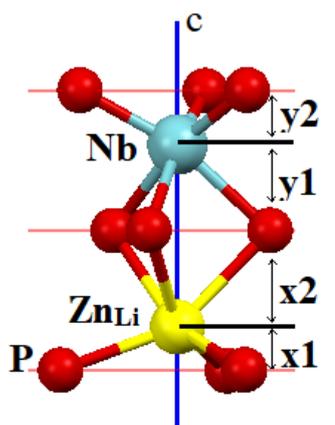
В кристаллах прямого легирования цинком искажения октаэдров LiO_6 основного мотива, исключая образец №7, больше, чем в стехиометрическом ниобате лития: расстояния x1 до

кислородной плоскости, проходящей через ионы кислорода, общие с пустым октаэдром, уменьшаются, а расстояния x_2 до кислородной плоскости, проходящей через ионы кислорода, общие с октаэдром NbO_6 , возрастают. Литий смещается от центра октаэдра по направлению к кислородной плоскости. Следует отметить, что образец №7 получен при пороговой концентрации оксида цинка в расплаве 6.99 мол%.

В указанных кристаллах (прямое легирование цинком) искажения октаэдров NbO_6 основного мотива меньше, чем в стехиометрическом: расстояния y_2 до кислородной плоскости, проходящей через ионы кислорода, общие с пустым октаэдром уменьшаются, а расстояния y_1 до кислородной плоскости, проходящей через общие с октаэдром LiO_6 ионы O, возрастают.

Таблица 23 – Значения расстояний между Zn_{Li} , Nb и кислородной плоскостью (P) $LiNbO_3:Zn$ (прямое легирование) и соответствующие данные для кристалла $LiNbO_{3стех}$

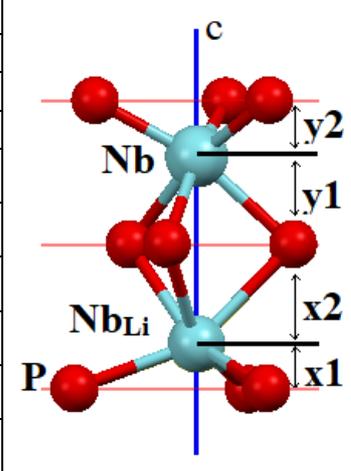
C_B , мол%	C_P , мол%	x_1	x_2	x_1	x_2
№ образца		(Zn_{Li} -P)	(Zn_{Li} -P)	(Li-P)	(Li-P)
$LiNbO_{3стех}$		-	-	0.687	1.620
3.43 (1)	4.03	0.628	1.682	0.615	1.696
3.95 (2)	5.38	0.601	1.710	0.660	1.650
4.54(3)	6.12	0.531	1.779	0.545	1.765
4.68(6)	6.88	0.559	1.750	0.573	1.736
4.76(7)	6.99	0.600	1.709	0.767	1.542
5.07(4)	6.67	0.476	1.834	0.545	1.765
5.19(5)	6.76	0.587	1.723	0.601	1.709
5.19(8)	7.8	0.545	1.765	0.656	1.654
5.84(9)	8.91	0.476	1.834	0.476	1.834



Октаэдры, в которых вместо лития размещается цинк: $Zn_{Li}O_6$, также искажены больше, чем октаэдры LiO_6 основного мотива стехиометрического кристалла: расстояния x_1 до кислородной плоскости, проходящей через ионы кислорода, общие с пустым октаэдром, уменьшаются, а расстояния x_2 до кислородной плоскости, проходящей через ионы кислорода, общие с октаэдром NbO_6 , возрастают. Во всех образцах, кроме №1, цинк смещается от центра октаэдра по направлению к кислородной плоскости, проходящей через ионы кислорода, общие с пустым октаэдром, по сравнению с положением лития в октаэдре основного мотива LiO_6 . Тем самым, с увеличением концентрации цинка увеличивается искажение в октаэдрах $Zn_{Li}O_6$ по сравнению с LiO_6 .

Таблица 24 – Значения расстояний между Nb_{Li} , Nb и кислородной плоскостью (P) $LiNbO_3:Zn$ (прямое легирование) и соответствующие данные для кристалла $LiNbO_3_{стех}$

C_b , мол%	C_p , мол%	x1	x2	x1	x2
№ образца		(Nb_{Li} -P)	(Nb-P)	(Li-P)	(Li-P)
$LiNbO_3_{стех}$		0.662	1.645	0.687	1.620
3.43(1)	4.03	0.628	1.682	0.615	1.696
3.95(2)	5.38	0.601	1.710	0.660	1.650
4.54(3)	6.12	0.531	1.779	0.545	1.765
4.68(6)	6.88	0.670	1.640	0.573	1.736
4.76(7)	6.99	0.753	1.556	0.767	1.542
5.07(4)	6.67	0.420	1.890	0.545	1.765
5.19(5)	6.76	0.462	1.848	0.601	1.709
5.19(8)	7.8	0.504	1.807	0.656	1.654
5.84(9)	8.91	0.490	1.820	0.476	1.834



В целом в октаэдрах $Nb_{Li}O_6$ (по сравнению с положением лития в октаэдре основного мотива LiO_6) наблюдается ситуация аналогичная таковой в октаэдрах $Zn_{Li}O_6$ (за исключением образцов №1 и №6): ниобий смещается от центра октаэдра по направлению к кислородной плоскости, проходящей через ионы кислорода, общие с пустым октаэдром.

Таким образом, в большинстве случаев цинк и ниобий в литиевом октаэдре смещаются от центра октаэдра по направлению к кислородной плоскости, проходящей через ионы кислорода, общие с пустым октаэдром. Скорее всего, это следствие электростатического отталкивания соответствующих ионов и соседнего ниобия.

Метод КРС спектроскопии позволяет одновременно исследовать процессы упорядочения структурных единиц и фоторефрактивные свойства кристаллов. В работе [A12] исследовались спектры КРС кристаллов $LiNbO_3:Zn$ (4.03, 5.38, 6.76, 7.8, 8.91 мол% ZnO, образцы 1,2,5,8,9). На рисунке 46 представлены фрагменты спектров КРС данных кристаллов $LiNbO_3:Zn$.

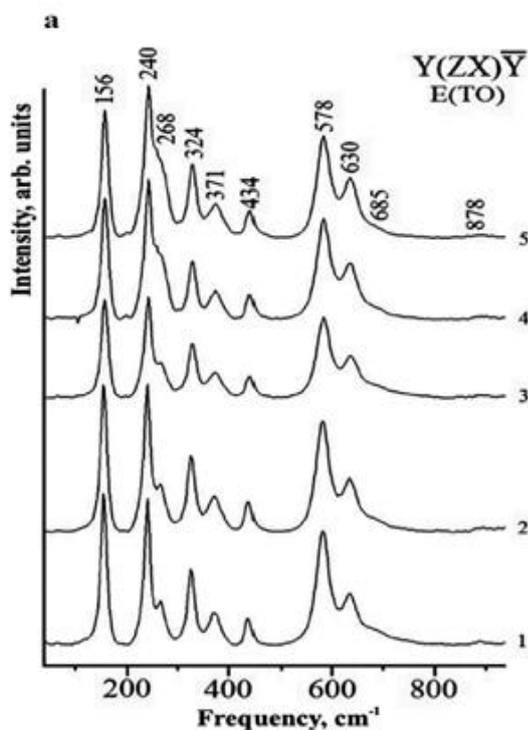


Рисунок 46 – КРС спектр кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.03 (1), 5.38(2), 6.76(3), 7.8 (4), 8.91(5) мол. % ZnO в расплаве) в геометрии рассеяния $Y(ZX)\bar{Y}$ [A12]

На рисунке 47 показана концентрационные зависимости ширины линий соответствующих фундаментальным колебаниям типа симметрии $E(\text{TO})$ кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$. Ширина спектральной линии связана с упорядочением катионной подрешетки: чем шире линия, тем она является менее упорядоченной.

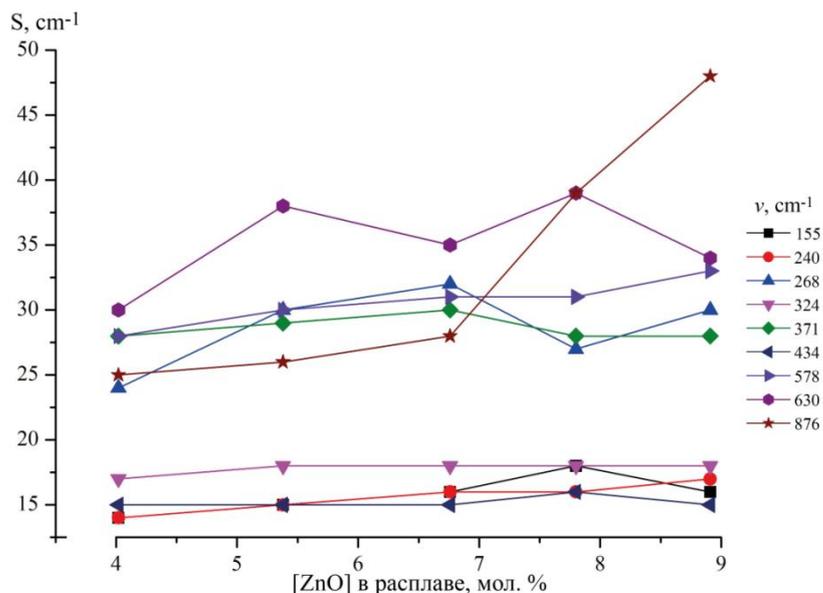


Рисунок 47 – Концентрационные зависимости ширины (S) линий $E(\text{TO})$ в спектрах КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ [A12]

Ширины большинства линий незначительно увеличиваются с увеличением концентрации ZnO в расплаве, и это говорит о том, что в катионной подрешётке увеличивается степень разупорядочения. Наиболее заметные уширения при увеличении концентрации ZnO наблюдаются у линии 878 см^{-1} (A1(TO)), которая связана с колебаниями ионов кислорода в мостике Me-O-Me [A12].

Изменение ширины линий в спектрах КРС указывает на увеличение степени разупорядочения катионной подрешётки, но не определяет тип разупорядочения, а из приведенных выше данных, полученных методом рентгеноструктурного анализа, следует, что в исследуемых кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.43-5.84 мол%) ключевую роль в увеличении степени разупорядочения катионов вдоль полярной оси кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ играют примесные дефекты Zn_{Li} и вакансии по ниобию V_{Nb} . Концентрация остальных дефектов в данных кристаллах невелика: практически отсутствуют литиевые вакансии, а заселённость литиевых позиций (G) ионами ниобия Nb_{Li} лежит в диапазоне от 0.002 до 0.014.

С использованием знаний о структуре кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (прямое легирование, таблицы 18, 21) проведена теоретическая оценка величины нелинейной восприимчивости, и выполнен анализ поведения нелинейно-оптических восприимчивостей данных кристаллов от концентрации цинка в кристалле, граф связей представлен на рисунке 19, а деление на подформулы — уравнением (2.54). Подробно результаты расчёта представлены в Приложении 2.1.

На рисунке 48 представлены концентрационные зависимости суммарных коэффициентов нелинейно-оптических восприимчивостей для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.43-5.84 мол% в кристалле). Для удобства зависимости нелинейно-оптических коэффициентов d_{33} от концентрации построены в масштабе $d_{33}/10$, (рисунок 48).

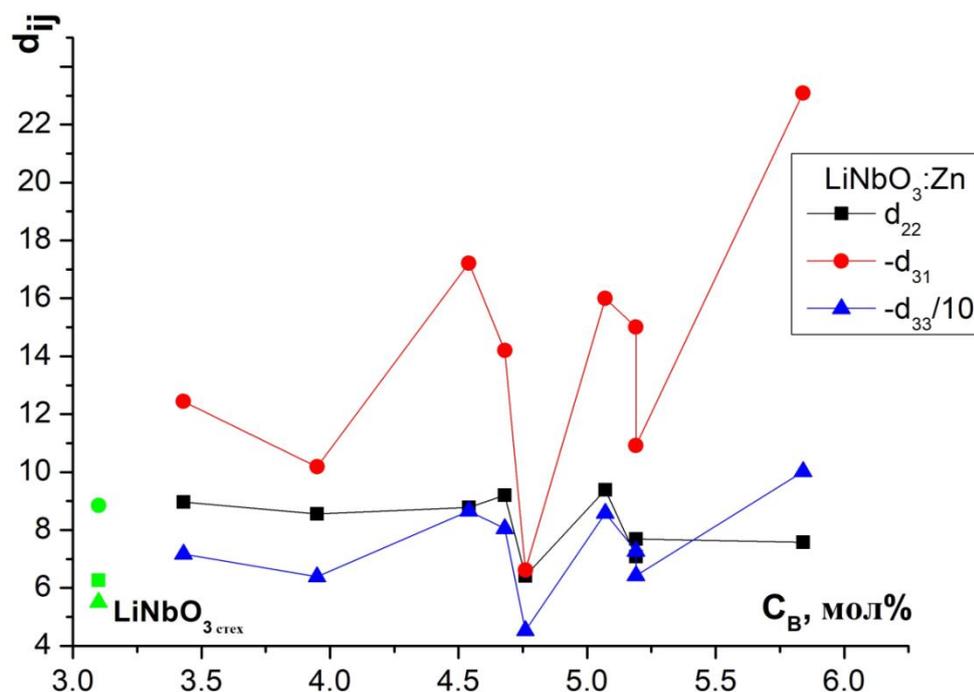


Рисунок 48 – Концентрационные зависимости коэффициентов нелинейной восприимчивости для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.43÷5.84 мол. % в кристалле), полученных методом прямого легирования, и для кристалла стехиометрического состава $\text{LiNbO}_3_{\text{стех}}$.

В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ на кривых $d_{ij}(C_B)$ наблюдается несколько областей, имеющих максимумы и минимумы, при этом наиболее заметные изменения нелинейно-оптических коэффициентов наблюдаются в области пороговых концентраций.

Значения коэффициентов d_{33} в разы превышают соответствующие значения коэффициентов d_{22} и d_{31} , что связано с величиной и знаком геометрических факторов G_{22} и G_{31} .

В целом, исключая образец $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученный при пороговой концентрации 6.99 мол% оксида цинка в расплаве, рассчитанные нелинейно-оптические коэффициенты превышают таковые значения для кристалла стехиометрического состава (рисунок 48). Дефекты по цинку Zn_{Li} усиливают эффективность преобразования второй гармоники, о чём говорит увеличение d_{ij} при учёте соответствующих нелинейно-оптических коэффициентов связей $\text{Zn}_{\text{Li}}-\text{O}$ (Приложение 2.1).

Наибольшее рассчитанное значение коэффициента d_{33} наблюдается у кристалла, легированного цинком, с максимальной концентрацией примеси 5.48 мол% в кристалле. В данном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ разность между короткими и длинными расстояниями $\text{Li}-\text{O}$ и $\text{Zn}_{\text{Li}}-\text{O}$ в соответствующих октаэдрах максимальна по сравнению с соответствующими данными для кристаллов с иными концентрациями цинка. Кроме того, в этом кристалле наблюдается наибольшее смещение катионов (Li , Zn_{Li}) из центра октаэдра по направлению к кислородной плоскости, чем в остальных исследуемых кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (таблица 23). Следовательно,

чем меньше ацентричность катиона в соответствующем октаэдре, тем ниже значения тензорных коэффициентов d_{33} .

Таким образом, при легировании кристаллов ниобата лития цинком методом прямого легирования ионы цинка занимают литиевый октаэдр и образуется дефект Zn_{Li} . Кроме того, литиевые октаэдры частично заселены ниобием, но концентрация антиструктурных дефектов Nb_{Li} мала и составляет величину от 1 до 1.5 ат%. В целом все потенциально вакантные позиции лития заселены цинком и ниобием, и во всех образцах, в которых есть дефекты Nb_{Li} , кроме 8, присутствуют вакансии в позиции ниобия V_{Nb} .

Установлено, что в области критических (пороговых) концентраций цинка в расплаве не просто уменьшаются значения периодов элементарной ячейки ниобата лития, но и наблюдается аномальный ход зависимостей как длин связей металл-кислород в октаэдрах, так и расстояний между ближайшими соседями в подрешетке металла. Структурные изменения в области пороговых концентраций приводят к заметным изменениям физических свойств исследуемых кристаллов $LiNbO_3:Zn$.

При высоких концентрациях примеси дефекты играют значительную роль в формировании нелинейно-оптических свойств и величины спонтанной поляризации кристаллов $LiNbO_3:Zn$. Увеличение концентрации примеси ведёт к заметному уменьшению степени структурного упорядочения и, как следствие, к ухудшению макроскопической однородности.

В целом легирование цинком увеличивает эффективность преобразования излучения второй гармоники в кристаллах $LiNbO_3:Zn$ по сравнению с номинально-чистым кристаллом. В кристалле с максимальной концентрацией примеси 5.48 мол% значение суммарного коэффициента $d_{33}=100.2556 \times 10^{-9}$ см/статВ, что практически в 2 раза превышает соответствующее значения в кристалле $LiNbO_{3\text{стех}}$ $d_{33}=55.1022 \times 10^{-9}$ см/статВ. Высокие значения суммарных нелинейно-оптических коэффициентов d_{33} по сравнению с данными для кристалла номинально-чистого состава указывают на то, что полученные методом прямого легирования кристаллы $LiNbO_3:Zn$ более перспективны, чем стехиометрические, для применения в нелинейной оптике с целью генерации второй гармоники.

4.4. Образцы $LiNbO_3:Zn$, полученные методом гомогенного легирования

Рентгенограммы порошков $LiNbO_3:Zn$ (3.85-6.52 мол%), полученных методом гомогенного легирования, в целом подобны рентгенограммам образцов $LiNbO_3:Zn$, полученных методом прямого легирования.

На рисунке 49 представлена рентгенограмма порошка кристалла $LiNbO_3:Zn$, полученного методом гомогенного легирования, с концентрацией легирующей примеси ~3.85 мол% в

кристалле. Рентгенограмма соответствуют рентгенограмме ниобата лития с пространственной группой симметрии $R3c$.

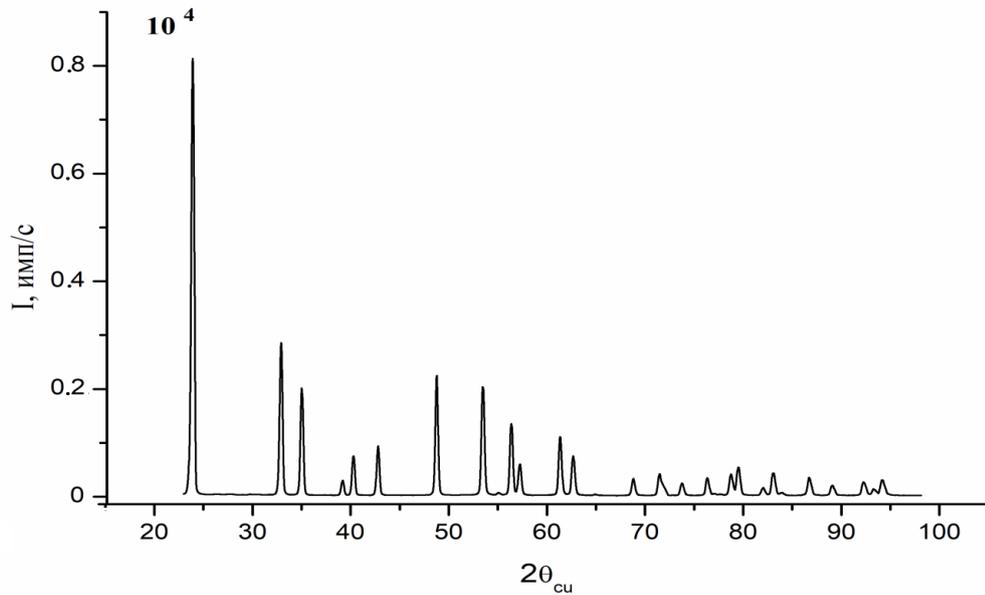


Рисунок 49 – Рентгенограмма $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (~ 3,85 мол. % в кристалле), полученного методом гомогенного легирования

По результатам уточнения периодов элементарной ячейки порошковых образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных методом гомогенного легирования, было установлено, что оба периода ближе к таковым для ниобата лития стехиометрического состава (таблица 25), чем соответствующие данные для образцов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных методом прямого легирования (таблица 18).

Таблица 25 – Уточнённые значения периодов элементарной ячейки (a , c) кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных методом гомогенного легирования, концентрации оксида цинка в расплаве - C_p и в верхней части кристалла - C_b

№ образца		1	2	3	4
$\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$	a , Å	5.144(9)	5.146(5)	5.146(7)	5.144(9)
	c , Å	13.847(3)	13.851(5)	13.853(7)	13.848(6)
	V , Å ³	317.431(2)	317.725(1)	317.800(2)	317.461(1)
	C_p , мол%	4.1	5.43	7.43	8.07
	C_b , мол%	3.85(51)	4.79(33)	6.16(19)	6.52(21)
Кристалл состава, близкого к стехиометрическому: $a=5.1429$, $c=13.8446$ Å					
Для $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ прямого легирования в области тех же концентраций: $a_{max}=5.1151(0) \div a_{min}=5.147(9)$ Å ; $c_{min}=13.854(7) \div c_{max}=13.864(7)$ Å					

В отличие от ниобата лития прямого легирования с увеличением концентрации цинка в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ гомогенного легирования период a практически не изменяется. Значение периода c сначала увеличивается (1-3 образцы), а при концентрации 6.52 мол% цинка в кристалле (образец 4) уменьшается до значения, наблюдающегося в первом образце.

Изменение периода c в образцах с разными концентрациями цинка, при практически одинаковом периоде a , указывает на то, что наиболее заметные искажения структуры в исследуемых образцах будут происходить вдоль полярной оси (Z).

В таблице 26 приведены уточнённые значения координат ионов и заселённостей позиций, полученные на этапе полнопрофильного анализа рентгенограмм гомогенно легированных образцов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (~ 3.85-6.52 мол% цинка в кристалле).

Как и в кристаллах прямого легирования, часть позиций лития занята ионами ниобия Nb_{Li} (таблица 26). Однако часть ионов ниобия располагается ещё и в пустом кислородном октаэдре $\text{Nb}_{\text{окт}}$ (таблица 26). Такие дефекты вносят сильные искажения в структуру кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, так как внедрение ниобия в пустой октаэдр меняет характер чередования катионов вдоль полярной оси. Как следствие, в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных методом гомогенного легирования, наблюдается большее количество ниобиевых вакансий V_{Nb} (таблица 26) по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученными методом прямого легирования.

Таким образом, кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.85-6.52 мол% цинка в кристалле), полученные методом гомогенного легирования, содержат больше дефектов по ниобию, чем кристаллы, полученные методом прямого легирования.

Таблица 26 – Уточнённые значения координат ионов (x/a , y/b , z/c) и коэффициентов заполнения позиций G в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (~3,85-6.52 мол. %), полученных методом гомогенного легирования. Расположение собственных (Nb_{Li} , $\text{Nb}_{\text{окт}}$) и примесных (Zn_{Li} , $\text{Zn}_{\text{окт}}$) дефектов в $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и значения весового профильного R_{wp} и профильного R_p факторов недостоверности

Образец 1: $C_B=3.85$ мол%					Образец 2: $C_B=4.79$ мол%				
$R_{\text{wp}}(\%)=8.76$, $R_p(\%)=8.29$					$R_{\text{wp}}(\%)=10.39$, $R_p(\%)=10.71$				
	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)
$\text{Nb}_{\text{окт}}$	0.015	0	0	0.110(1)	$\text{Nb}_{\text{окт}}$	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)
Образец 3: $C_B=6.16$ мол%					Образец 4: $C_B=6.52$ мол%				
$R_{\text{wp}}(\%)=5.58$, $R_p(\%)=5.37$					$R_{\text{wp}}(\%)=8.29$, $R_p(\%)=8.96$				
	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)
$\text{Nb}_{\text{окт}}$	0.001	0	0	0.120(3)	$\text{Nb}_{\text{окт}}$	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)
$\text{Zn}_{\text{окт}}$	0.024	0	0	0.102(5)	$\text{Zn}_{\text{окт}}$	0.038	0	0	0.135(1)

Как и в случае прямого легирования кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, примесь занимает позиции лития, но при высоких концентрациях цинка в кристалле (6.16; 6.65 мол%) часть ионов цинка занимает вакантный кислородный октаэдр идеальной структуры. В образце 3 (6.16 мол%) цинк преимущественно входит в позицию лития. При дальнейшем увеличении концентрации до 6.65 мол% (образец 4) цинк, в основном, занимает пустой кислородный октаэдр. Таким образом, можно говорить, что с увеличением концентрации цинка уменьшается степень упорядочения катионной подрешётки кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ гомогенного легирования.

Несмотря на предположение о том, что кристаллы, полученные методом гомогенного легирования, должны обладать более упорядоченной структурой, рентгенографические данные показывают обратное: в кристаллах в бóльшем количестве присутствуют дефекты $\text{Nb}_{\text{окт}}$, $\text{Zn}_{\text{окт}}$, которые приводят к разупорядочениям и искажениям катионной подрешётки вдоль полярной оси.

Анализ адекватности полученных результатов с точки зрения кристаллофизических представлений, в частности, расчёт электронейтральности, представлен в таблице 27.

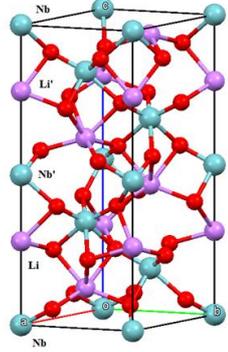
Таблица 27 – Рассчитанные значения электронейтральности моделей дефектов структуры образцов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных методом гомогенного легирования

№ обр.	Формула	Электронейтральность
1	$[\text{Li}_{0,95}\text{Zn}_{0,038}\text{Nb}_{0,01}\square_{0,002}][\text{Nb}_{0,015}][\text{Nb}_{0,96}\square_{0,04}]\text{O}_3$	$0,95+5*0,985+2*0,038=5.95$
2	$[\text{Li}_{0,91}\text{Zn}_{0,044}\text{Nb}_{0,005}\square_{0,041}][\text{Nb}_{0,029}][\text{Nb}_{0,95}\square_{0,05}]\text{O}_3$	$0,91+5*0,985+2*0,044=5.92$
3	$[\text{Li}_{0,94}\text{Zn}_{0,039}\text{Nb}_{0,012}\square_{0,009}][\text{Nb}_{0,001}\text{Zn}_{0,024}][\text{Nb}_{0,95}\square_{0,05}]\text{O}_3$	$0,94+5*0,96+2*0,06=5.87$
4	$[\text{Li}_{0,96}\text{Zn}_{0,025}\text{Nb}_{0,008}\square_{0,007}][\text{Nb}_{0,02}\text{Zn}_{0,038}][\text{Nb}_{0,94}\square_{0,06}]\text{O}_3$	$0,96+5*0,97+2*0,06=5.87$

Проверка показала, что рассчитанные значения электронейтральности для кристаллов гомогенного легирования (таблица 26) не настолько близки к 6-ти, как соответствующие значения электронейтральности для кристаллов прямого легирования цинком (таблица 20).

В таблице 28 приведены расстояния в литиевых и ниобиевых октаэдрах основного мотива и в октаэдрах $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}_6$, $\text{Zn}_{\text{Li}}\text{O}_6$, в которых образуются собственные и примесные структурные дефекты Nb_{Li} и Zn_{Li} , а также расстояния между катионами, расположенными вдоль полярной оси.

Таблица 28 – Межионные расстояния в октаэдрах LiO_6 , NbO_6 , $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}_6$, $\text{Zn}_{\text{Li}}\text{O}_6$ в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных методом гомогенного легирования, и соответствующие данные для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ состава, близкого к стехиометрическому

Пары ионов	$\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$	Номера образцов			
		1	2	3	4
		Концентрация Zn в кристалле			
$C_{\text{в}}$, мол %		3.85	4.79	6.16	6.52
длины связей Me-O в MeO_6 октаэдрах					
Li-O	2.244(6)	2.217(4)	2.198(3)	2.227(1)	2.234(6)
Li-O	2.143(4)	2.085(4)	2.174(2)	2.069(3)	2.078(2)
Nb-O	2.099(3)	2.103(2)	2.053(8)	2.091(0)	2.085(1)
Nb-O	1.839(3)	1.891(6)	1.880(1)	1.911(5)	1.902(2)
длины связей NbLi-O , ZnLi-O					
$\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$	2.270(3)	2.352(7)	2.218(1)	2.347(3)	2.390(3)
$\text{Nb}'_{\text{Li}}\text{-O}$	2.132(7)	2.030(1)	2.166(5)	2.020(7)	2.019(3)
$\text{Zn}_{\text{Li}}\text{-O}$	-	2.238(0)	2.213(4)	2.236(6)	2.259(1)
$\text{Zn}'_{\text{Li}}\text{-O}$	-	2.075(5)	2.117(2)	2.065(4)	2.067(5)
расстояния Me-Me вдоль полярной оси c					
Nb - Li	3.898(7)	3.890(6)	3.905(1)	3.887(5)	3.895(3)
Li - Nb'	3.024(7)	3.034(2)	3.021(3)	3.039(3)	3.029(3)
Nb - Zn_{Li}	-	3.861(3)	4.017(0)	3.875(3)	3.861(5)
Zn_{Li} - Nb'	-	3.063(6)	2.909(8)	3.052(2)	3.063(1)
Nb - Nb_{Li}	3.862(1)	3.707(1)	3.878(4)	3.725(8)	3.686(1)
Nb_{Li} - Nb'	3.060(1)	3.217(4)	3.047(2)	3.201(4)	3.238(4)
<p>Обозначения расстояний между катионами основного мотива вдоль полярной оси: длинные (Nb-Li; $\text{Nb}'\text{-Li}'$), короткие ($\text{Li-Nb}'$; $\text{Li}'\text{-Nb}$).</p> <p>Аналогично для дефектов: длинные (Nb-Zn_{Li}, $\text{Nb}'\text{-Zn}'_{\text{Li}}$) и короткие ($\text{Zn}_{\text{Li}}\text{-Nb}'$; $\text{Zn}'_{\text{Li}}\text{-Nb}$) расстояния.</p>					
					

На рисунке 50 представлены зависимости коротких и длинных расстояний металл-кислород в октаэдрах LiO_6 , NbO_6 , $\text{Zn}_{\text{Li}}\text{O}_6$ от концентрации ZnO в расплаве для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных методом гомогенного легирования.

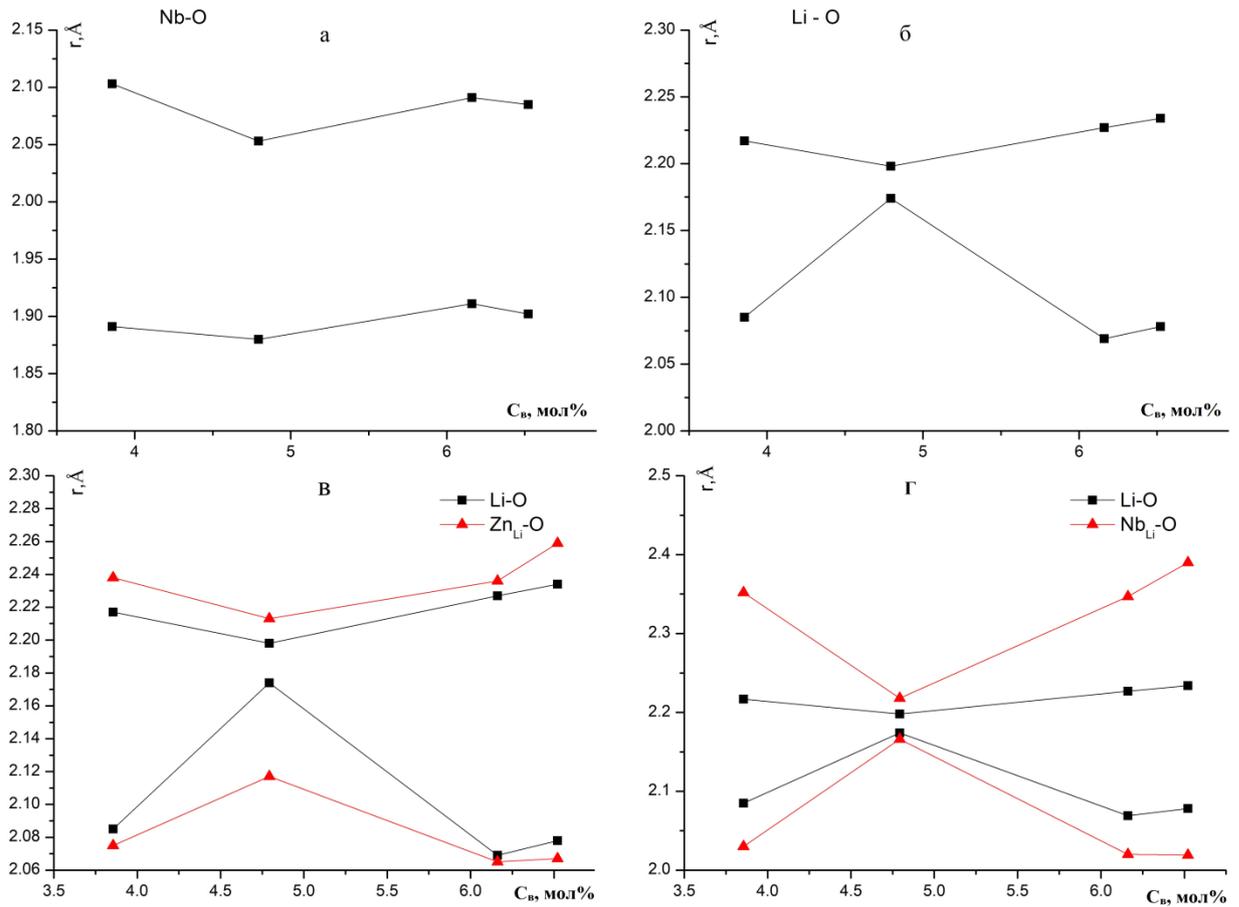


Рисунок 50 – Зависимости межионных расстояний Nb-O, Li-O, Zn_{Li}-O, Nb_{Li}-O в соответствующих октаэдрах от концентрации цинка в кристалле для образцов LiNbO₃:Zn, полученных методом гомогенного легирования

Во всех гомогенно легированных цинком образцах LiNbO₃:Zn значения длинных и коротких расстояний металл-кислород в октаэдрах NbO₆, LiO₆ практически не изменяются, за исключением коротких расстояний Li-O в образце 2 (4.79 мол% в кристалле), которые резко увеличиваются, рисунок 50б. Наиболее заметные искажения наблюдаются в области антиструктурного дефекта по ниобию Nb_{Li}: увеличивается степень искажения октаэдров Nb_{Li}O₆ по сравнению с октаэдрами LiO₆ основного мотива структуры (увеличивается разность между короткими и длинными расстояниями) (рисунок 50г). В случае дефекта по цинку Zn_{Li} наблюдается аналогичная зависимость: степень искажения октаэдров Zn_{Li}O₆ по сравнению с октаэдрами LiO₆ основного мотива структуры увеличивается (рисунок 50в).

Концентрационные зависимости расстояний Me-Me (Nb-Li, Nb_{Li}-Li, Nb-Zn_{Li}) вдоль полярной оси в кристаллах LiNbO₃:Zn, полученных методом гомогенного легирования, приведены на рисунке 51.

Наиболее заметные изменения межионных расстояний наблюдаются в области дефекта по ниобию (рисунок 51а) во всех образцах, за исключением образца с концентрацией ~ 4.79

мол% в кристалле. В данном кристалле внедрение ниобия в позицию лития не приводит к изменению расстояний вдоль полярной оси, но изменения наблюдаются в области дефекта по цинку (рисунок 51б).

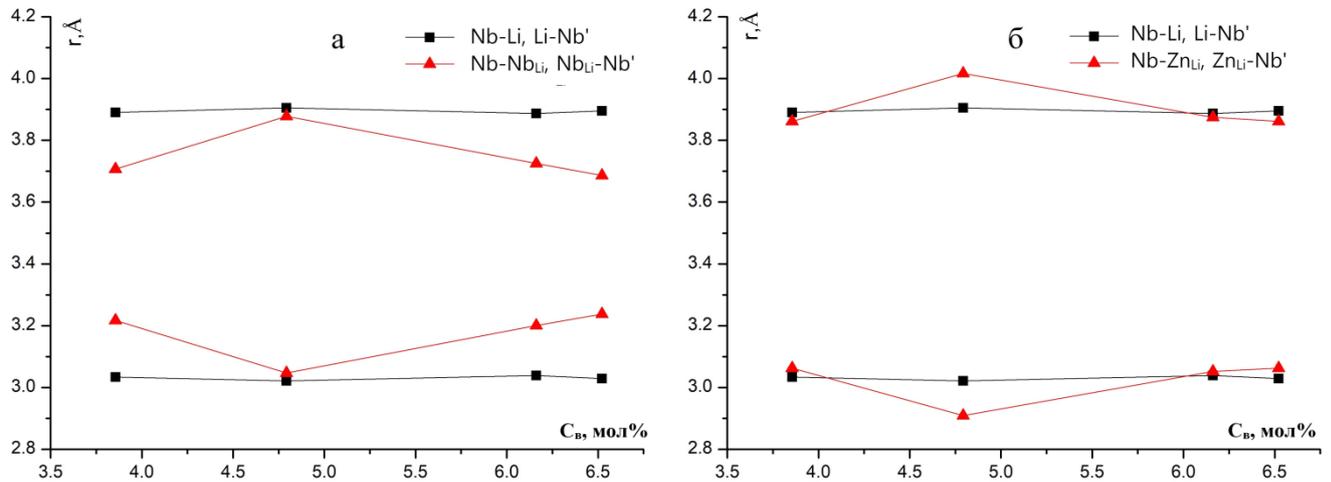


Рисунок 51 – Зависимости межионных расстояний Me-Me вдоль полярной оси от концентрации цинка в кристалле для образцов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных методом гомогенного легирования

При увеличении концентрации цинка в области основного мотива структуры кристаллов гомогенного легирования не наблюдается изменения расстояний между катионами (Nb-Li) вдоль полярной оси

На рисунке 52 приведены рассчитанные по полученным структурным характеристикам данных кристаллов зависимости коэффициентов нелинейной восприимчивости d_{ij} от концентрации цинка в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.85-6.52 мол%). Результаты расчёта представлены в Приложении 2.2.

Значения коэффициентов d_{ij} для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных методом гомогенного легирования, ниже, чем соответствующие значения для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных методом прямого легирования (Приложение 2.1, 2.2). У образцов с близкими концентрациями цинка 3.95 мол% (прямое легирование) и 3.85 мол% (гомогенное легирование) нелинейно-оптические коэффициенты (d_{33}) соответственно равны -63.9458×10^{-9} см/статВ и -48.6848×10^{-9} см/статВ. Рассчитанное значение d_{33} для кристалла, полученного методом прямого легирования с высокой концентрацией цинка 5.84 мол%, практически в 2 раза превышает соответствующее значение в кристалле, полученном методом гомогенного легирования с концентрацией цинка 6.52 мол%: -100.2560×10^{-9} см/статВ и -55.636×10^{-9} см/статВ (Приложение 2.1, 2.2).

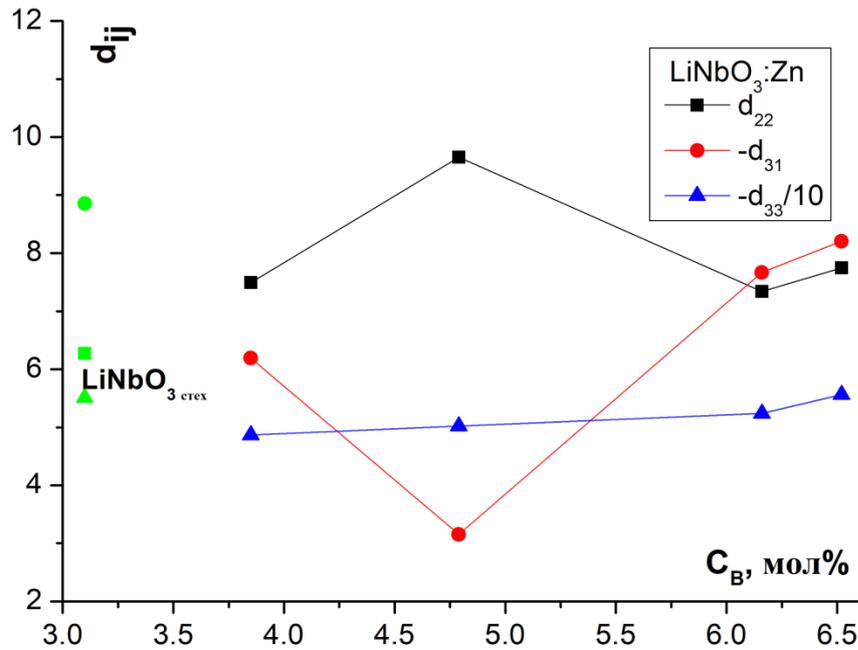


Рисунок 52 – Концентрационные зависимости коэффициентов нелинейной восприимчивости для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (~ 3.85-6.52 мол. % цинка в кристалле), полученных методом гомогенного легирования

Таким образом, кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученные методом гомогенного легирования, содержат большее количество примесных и собственных катионных дефектов и обладают, как следствие, менее упорядоченной катионной подрешеткой, чем кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученные методом прямого легирования. В гомогенно легированных кристаллах наблюдается большое количество литиевых и ниобиевых вакансий, тогда как в кристаллах, полученных методом прямого легирования, литиевые и ниобиевые вакансии практически отсутствуют. Увеличение вакансий по литию и ниобию приводит к уменьшению значений коэффициентов d_{ij} и к снижению эффективности преобразования лазерного излучения во вторую гармонику в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ гомогенного легирования.

Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученные методом прямого легирования, предпочтительнее для нелинейной 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.

Результаты Главы 4 опубликованы в статьях и сборниках научных трудов [A1, A6, A8, A11-A16, A19, A20].

ГЛАВА 5. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ (Er, Tb)

Данная глава посвящена исследованию структурного состояния серии порошковых образцов кристаллов ниобата лития, выращенных методом Чохральского из шихты, полученной путем прямого легирования тербием и эрбием.

Целью исследования является выявление количества и типа структурных дефектов в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$, что позволит оценить перспективу создания лазера на их основе.

5.1. Образцы $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, полученные методом прямого легирования

В данном разделе рассматриваются результаты рентгенографических исследований порошковых образцов ниобата лития, легированного Tb, а также анализируется влияние концентрации легирующей примеси на оптические свойства кристаллов LiNbO_3 .

В таблице 29 приведены уточненные значения периодов элементарной ячейки исследуемых образцов. Здесь же указаны концентрации примеси в образцах (C_B) и значения периодов решетки стехиометрического кристалла.

Таблица 29 – Периоды элементарной ячейки исследованных образцов ниобата лития

№ образца		1	2	3	4	5
$\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$	C_B , мол%	0.1	0.5	1	2	2.7
	a , Å	5.145(0)	5.146(6)	5.146(3)	5.158(7)	5.154(3)
	c , Å	13.846(0)	13.844(8)	13.842(0)	13.828(9)	13.839(6)
	V , Å ³	317.3(8)	317.5(8)	317.4(8)	318.7(1)	318.4(1)
Кристалл состава близкого, к стехиометрическому: $a=5.1428$, $c=13.8443$ Å						

Аномальное возрастание периода a и уменьшение периода c имеет место при концентрации тербия 2 мол% (рисунок 53).

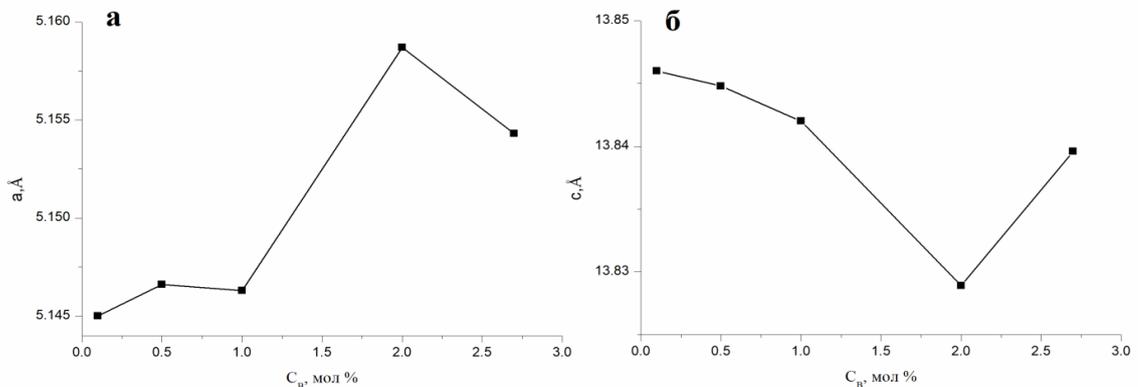


Рисунок 53 – Концентрационные зависимости периодов элементарной ячейки кристаллов ниобата лития, легированных тербием

Результаты уточнения структурных характеристик ниобата лития, легированного тербием, представлены в таблице 30.

Таблица 30 – Уточнённые значения координат ионов (x/a , y/b , z/c) и коэффициентов заполнения позиций G в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$. Расположение собственных (Nb_{Li} , $\text{Nb}_{\text{окт}}$) и примесных (Tb_{Li} , $\text{Tb}_{\text{окт}}$) дефектов в $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и значения весового профильного R_{wp} и профильного R_p факторов недостоверности

	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
Образец 1: $C_B=0.1$ мол%					Образец 2: $C_B=0.5$ мол%				
$R_{\text{wp}}(\%)=8.04$, $R_p(\%)=8.61$					$R_{\text{wp}}(\%)=6.84$, $R_p(\%)=4.75$				
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)
$\text{Nb}_{\text{окт}}$	0.022	0	0	0.158(4)	$\text{Nb}_{\text{окт}}$	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%					Образец 4: $C_B=2$ мол%				
$R_{\text{wp}}(\%)=6.93$, $R_p(\%)=4.68$					$R_{\text{wp}}(\%)=7.46$, $R_p(\%)=6.74$				
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)
$\text{Nb}_{\text{окт}}$	0.013	0	0	0.122(1)	$\text{Nb}_{\text{окт}}$	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%									
$R_{\text{wp}}(\%)=5.63$, $R_p(\%)=5.31$									
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)					
$\text{Tb}_{\text{окт}}$	0.015	0	0	0.125(0)					

Анализ коэффициентов заполнения позиций (таблица 30) показывает, что катионы тербия занимают вакантные позиции лития, а часть катионов ниобия переходит из основных позиций в пустые октаэдры при всех концентрациях, кроме максимальной. 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} . Концентрация ниобиевых вакансий выше, чем концентрация литиевых вакансий, при этом наблюдается корреляция между концентрацией ниобиевых вакансий и заселённостью пустых октаэдров основного мотива ионами ниобия (таблица 31). При концентрации тербия в кристалле, равной 0.1 мол%, заселённость ниобиевых позиций равна $G_{\text{Nb}}=0.93$, а заселённость

пустого октаэдра катионами ниобия $G_{Nb_{\text{окт}}}=0.022$. При концентрации 0.5 мол% данные величины уже составляют $G_{Nb}=0.964$ и $G_{Nb_{\text{окт}}}=0.013$, при концентрации 1 мол% - $G_{Nb}=0.965$ и $G_{Nb_{\text{окт}}}=0.013$, при концентрации 2 мол% - $G_{Nb}=0.946$ и $G_{Nb_{\text{окт}}}=0.022$ и при концентрации 2.7 мол% - $G_{Nb}=0.97$, а в пустом октаэдре ионов ниобия нет. Таким образом, увеличение концентрации ниобия в пустых октаэдрах приводит к уменьшению вакансий в основных позициях ниобия. Установлено, что число литиевых вакансий с увеличением концентрации тербия до 2 мол% в кристаллах уменьшается, но при увеличении концентрации тербия до 2.7 мол% число литиевых вакансий вновь увеличивается, однако стоит заметить, что при этом в позициях лития, помимо тербия, появляются ионы ниобия.

Таблица 31 – Количество дефектов и вакансий (V) в исследуемых кристаллах $LiNbO_3:Tb$

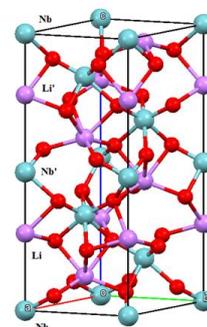
Дефекты	Номер образца,				
	1	2	3	4	5
	концентрация в кристалле (C_B), мол%				
	0.1	0.5	1	2	2.7
заселённость позиций G					
(V_{Li})	0.036	0.014	0.01	0.001	0.026
(V_{Nb})	0.07	0.036	0.035	0.054	0.03
Nb_{Li}	-	-	-	-	0.014
$Nb_{\text{окт}}$	0.022	0.013	0.013	0.022	-
Tb_{Li}	0.004	0.006	0.01	0.029	0.01
$Tb_{\text{окт}}$	-	-	-	-	0.015

Изменение заселённостей вакантных позиций и концентрации собственных дефектов в решётке кристаллов носят немонотонный характер. При небольших концентрациях тербия в кристалле (до 1 мол%) наблюдается уменьшение числа как ниобиевых, так и литиевых вакансий, а также уменьшение заселённости пустых октаэдров. В целом, с увеличением концентрации тербия уменьшается число ниобиевых дефектов во всех образцах за исключением образца с количеством тербия, равном 2 мол% (таблица 31).

В таблице 32 представлены рассчитанные по данным таблиц 26, 27, расстояния металл – кислород в октаэдрах, а также расстояния металл – металл вдоль полярной оси в кристаллической решетке ниобата лития. Расчеты выполнены как для ниобия и лития в основных позициях, так и для случая дефектов: примесь (Tb) и ниобий в позиции лития: Tb_{Li} и Nb_{Li} соответственно.

Таблица 32 – Рассчитанные межионные расстояния для LiNbO_3 , легированного тербием, и данные для LiNbO_3 состава, близкого к стехиометрическому

Пары ионов	$\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$	Номера образцов				
		1	2	3	4	5
		Концентрация Tb в кристалле				
$C_{\text{тб}}$, мол%		0.1	0.5	1	2	2.7
Расстояния Nb-O в октаэдрах NbO_6 основного мотива						
Nb-O	2.099(3)	2.077(4)	2.112(2)	2.111(0)	2.084(2)	2.093(6)
Nb-O	1.839(3)	1.902(3)	1.898(1)	1.898(4)	1.888(2)	1.905(2)
Расстояния Li-O в октаэдрах LiO_6 основного мотива						
Li-O	2.244(6)	2.239(0)	2.230(1)	2.229(5)	2.241(6)	2.249(0)
Li-O	2.143(4)	2.083(3)	2.060(1)	2.060(3)	2.108(0)	2.067(1)
Расстояния $R_{\text{Li}}\text{-O}$ в октаэдрах $\text{Tb}_{\text{Li}}\text{O}_6$						
$\text{Tb}_{\text{Li}}\text{-O}$	-	2.159(6)	2.146(0)	2.167(1)	2.401(7)	2.406(2)
$\text{Tb}_{\text{Li}}\text{-O}$	-	2.123(2)	2.103(7)	2.092(3)	2.050(1)	2.008(1)
Расстояния $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$ в октаэдрах $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}_6$						
$\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$	2.270(3)	-	-	-	-	2.397(1)
$\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$	2.132(7)	-	-	-	-	2.011(4)
Расстояния между ионами металла в области основного мотива:						
вдоль полярной оси Nb-Li, Li-Nb'						
Nb-Li	3.898(7)	3.903(2)	3.882(3)	3.883(2)	3.897(0)	3.878(3)
Li-Nb'	3.024(7)	3.020(5)	3.040(5)	3.038(1)	3.035(2)	3.042(4)
Расстояния между ионами металла в области примесного дефекта:						
вдоль полярной оси Nb- Er_{Li} , $\text{Er}_{\text{Li}}\text{-Nb}'$;						
Nb- Tb_{Li}	-	4.015(1)	4.001(5)	3.970(5)	3.664(1)	3.667(1)
$\text{Tb}_{\text{Li}}\text{-Nb}'$	-	2.908(2)	2.921(3)	2.951(1)	3.250(6)	3.252
Расстояния между ионами металла в области дефекта по ниобию:						
вдоль полярной оси Nb-Nb $_{\text{Li}}$, Nb $_{\text{Li}}\text{-Nb}'$;						
Nb - Nb $_{\text{Li}}$	3.862(1)	-	-	-	-	3.678(1)
Nb $_{\text{Li}}\text{-Nb}'$	3.060(1)	-	-	-	-	3.241(2)
<p>Обозначения расстояний между катионами основного мотива вдоль полярной оси: длинные (Nb-Li; Nb'-Li'), короткие (Li-Nb'; Li'-Nb).</p> <p>Аналогично для дефектов: длинные (Nb-Zn$_{\text{Li}}$, Nb'-Zn'$_{\text{Li}}$) и короткие (Zn$_{\text{Li}}$-Nb'; Zn'$_{\text{Li}}$-Nb) расстояния.</p>						



В октаэдрах основного мотива NbO_6 и LiO_6 длинные и короткие расстояния практически не изменяются при увеличении концентрации тербия в кристаллах. Длинные расстояния Li-O,

Nb-O незначительно отличаются от таковых в кристалле, состав которого близок к стехиометрическому (рисунок 54а,б).

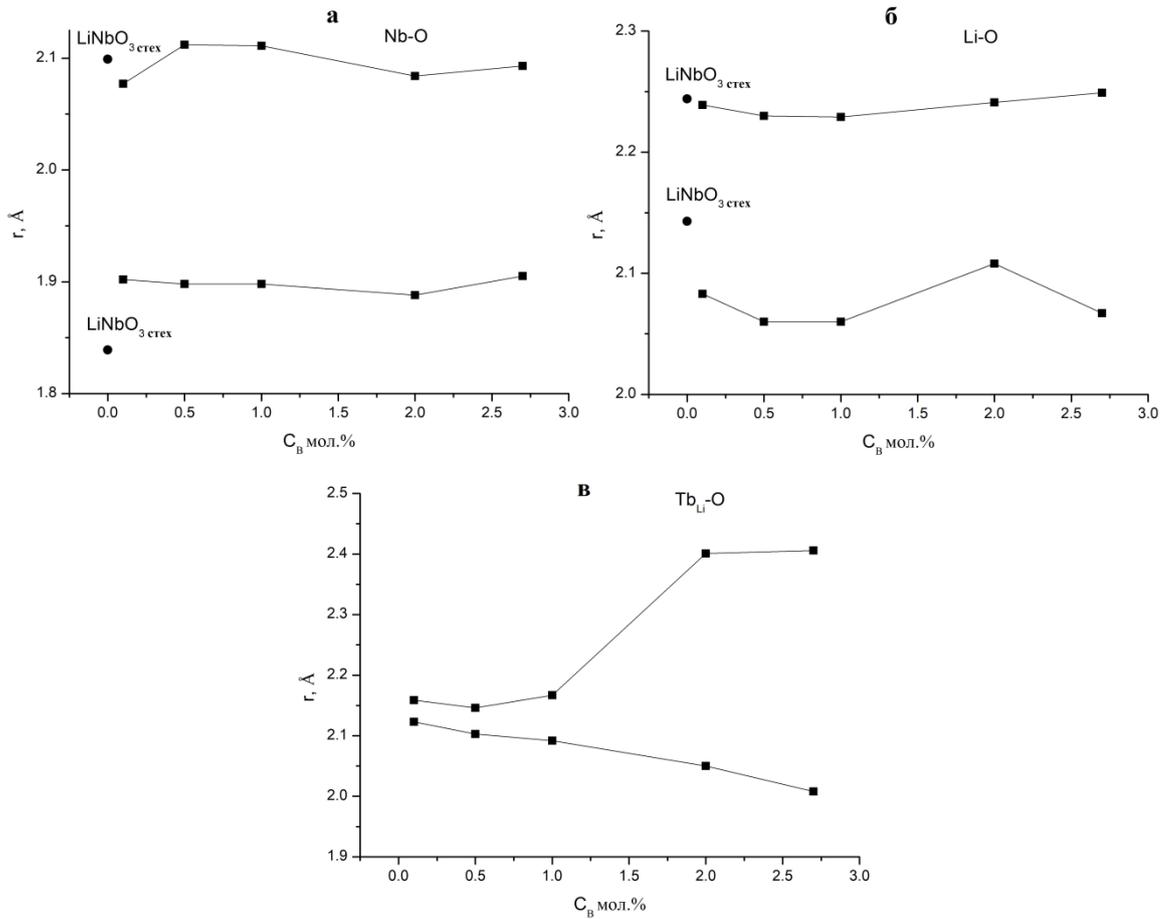


Рисунок 54 – Зависимости длинных (верхняя кривая) и коротких (нижняя кривая) межионных расстояний: а) Nb-O в октаэдре NbO₆; б) Li-O в октаэдре LiO₆; в) Tb_{Li}-O в октаэдре Tb_{Li}O₆ от концентрации тербия в кристалле

При низких концентрациях тербия (до 1 мол%) октаэдры Tb_{Li}O₆ стремятся к правильной форме: сокращается различие (Δr) между длинными и короткими расстояниями, при этом наименьшее значение $\Delta r = 0.036 \text{ \AA}$ имеет место в образце, полученном при наименьшей концентрации тербия: 0.1 мол%. При увеличении концентрации Tb³⁺ наблюдается увеличение различия между длинными и короткими расстояниями, достигая 0.075 \AA при концентрации 1 мол% (образец 3).

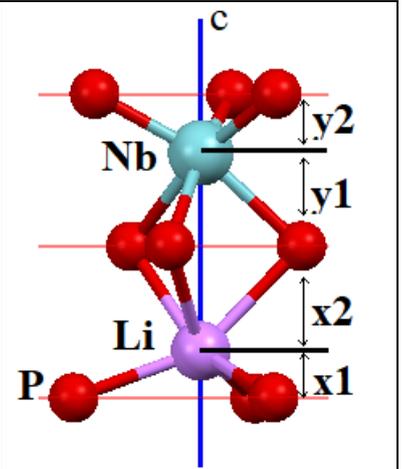
При концентрации легирования 2 мол% (образец 4) величина длинной связи в октаэдре Tb_{Li}O₆ возрастает до 2.4 \AA , разность между короткими и длинными расстояниями достигает значения 0.35 \AA . При концентрации тербия 2.7 мол% разность между длинными и короткими расстояниями равна 0.4 \AA (образец 5).

При концентрации тербия 2.7 мол% часть ионов ниобия занимает позиции лития в литиевом октаэдре (таблица 30). При этом длины связей между кислородом и ниобием в октаэдре $Nb_{Li}O_6$ такие же, как и между кислородом и тербием в $Tb_{Li}O_6$.

В таблице 33 приведены расстояния между катионами и соответствующими кислородными плоскостями вдоль полярной оси в области основного мотива и при вхождении ионов тербия в литиевую позицию.

Таблица 33 – Рассчитанные значения расстояний между катионами и кислородной плоскостью для исследованных в данной работе кристаллов $LiNbO_3$, легированных тербием, и данные для кристалла $LiNbO_3$ состава, близкого к стехиометрическому

расстояния		x1 (Li-P)	x2 (Li-P)	y1 (Nb-P)	y2 (Nb-P)
$LiNbO_{3\text{стех}}$		0.687	1.620	1.403	0.904
0.1 мол%	Li, Nb	0.683	1.625	1.394	0.914
	Tb_{Li}	0.794	1.514		
0.5 мол%	Li, Nb	0.697	1.611	1.435	0.872
	Tb_{Li}	0.821	1.486		
1 мол%	Li, Nb	0.711	1.596	1.435	0.872
	Tb_{Li}	0.531	1.779		
2 мол%	Li, Nb	0.682	1.623	1.406	0.899
	Tb_{Li}	0.461	1.844		
2.7 мол%	Li, Nb	0.669	1.638	1.407	0.9
	Tb_{Li}	0.461	1.845		
	Nb_{Li}	0.753	1.556		



С увеличением концентрации тербия меняется характер расположения его катионов в октаэдре относительно кислородных плоскостей: при низких концентрациях (0.1, 0.5 мол% Tb) катионы Tb^{3+} стремятся занять положение ближе к центру октаэдра, а при высоких концентрациях, наоборот, катионы Tb^{3+} расположены дальше от центра октаэдра (рисунок 55).

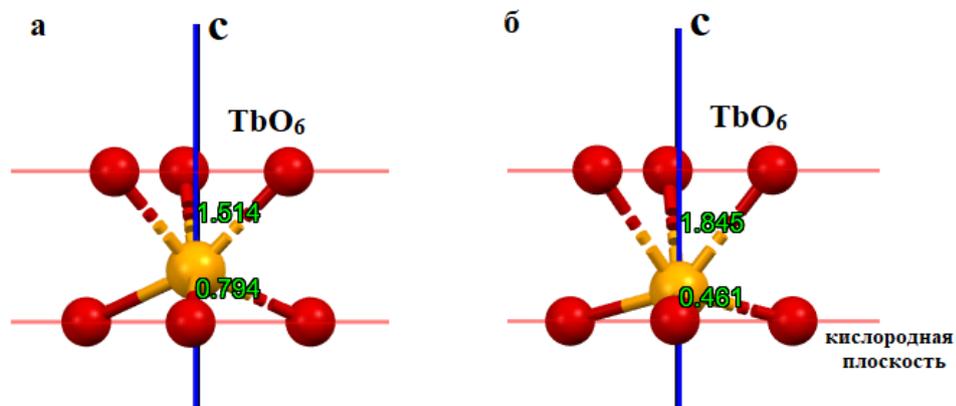


Рисунок 55 – Расположение катионов тербия в октаэдре TbO_6 в образцах $LiNbO_3:Tb$ с концентрацией тербия: а) 0,1 мол. %, б) 2,7 мол. %

Таким образом, изменения длин связей в октаэдрах, наблюдающиеся в области дефектов (Tb_{Li} , Nb_{Li}), выражены более резко, чем изменения длин связей в октаэдрах основного мотива структуры ниобата лития (таблица 30).

При увеличении концентрации тербия степень искажения октаэдров $Tb_{Li}O_6$ увеличивается, достигая максимума в образце, полученном при концентрации 2.7 мол%.

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. Так как расстояние между ионами металлов должно быть больше суммы ионных радиусов, то весьма вероятно возникновение рядом с таким дефектом вакансии ниобия или лития.

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.

Концентрационная зависимость коэффициента распределения тербия $K_{o\text{эф}}$, полученная авторами работы [А3] для данных кристаллов, показала, что кристаллы с концентрацией тербия меньше 2 мол% обладают также высокой композиционной однородностью [А3].

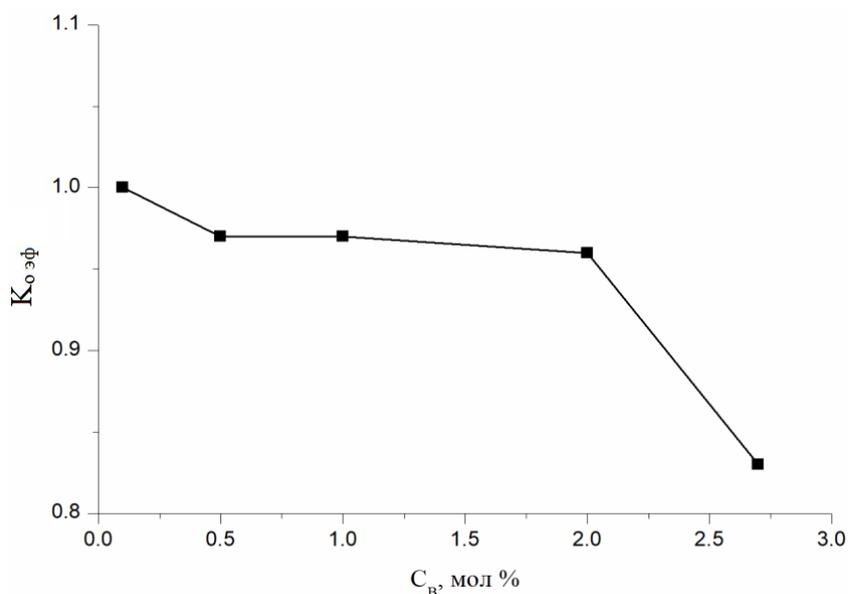


Рисунок 56 – Зависимость эффективного коэффициента распределения от концентрации тербия в кристалле [А3]

В исследуемых кристаллах $LiNbO_3:Tb$ существует тенденция к уменьшению температуры Кюри с увеличением концентрации тербия (рисунок 57). При низких концентрациях Tb, до 1 мол%, за уменьшение температуры Кюри, по-видимому, отвечает смещение ионов тербия, находящихся в позициях лития, от кислородной плоскости по направлению к центру октаэдра (таблица 33, рисунок 55а). В образце с концентрацией Tb 1 мол% ионы примеси начинают смещаться обратно по направлению к кислородной плоскости относительно центра октаэдра,

однако в тоже время ионы лития в своих основных позициях смещаются к центру октаэдра. При высоких концентрациях ≥ 2 мол% наблюдается смещение тербия из центра октаэдра по направлению к кислородной плоскости (рисунок 55б), что должно было бы увеличивать температуру Кюри кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$. Однако в то же время, в данных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ наблюдается смещения ниобия к центру октаэдра (таблица 33), которое, поскольку ниобий является основным компонентом кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, компенсирует данный эффект.

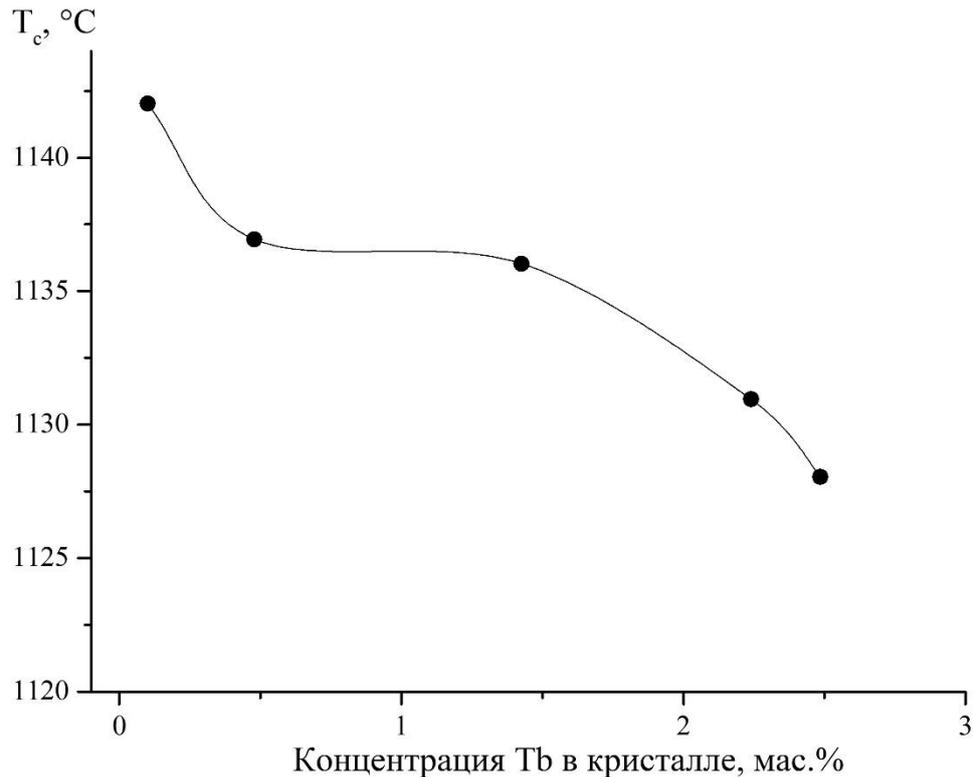


Рисунок 57 – Зависимость температуры Кюри от концентрации примеси в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ [95]

Тербий является окрашивающей примесью, и кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ имеет полосу поглощения в видимой области спектра вблизи ~ 486 нм [89] (рисунок 58а). Повышение концентрации тербия в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ закономерно приводит к увеличению коэффициента поглощения и уменьшению коэффициента пропускания в области полосы, наблюдающейся при ~ 486 нм, а также во всем видимом диапазоне длин волн (рисунок 58).

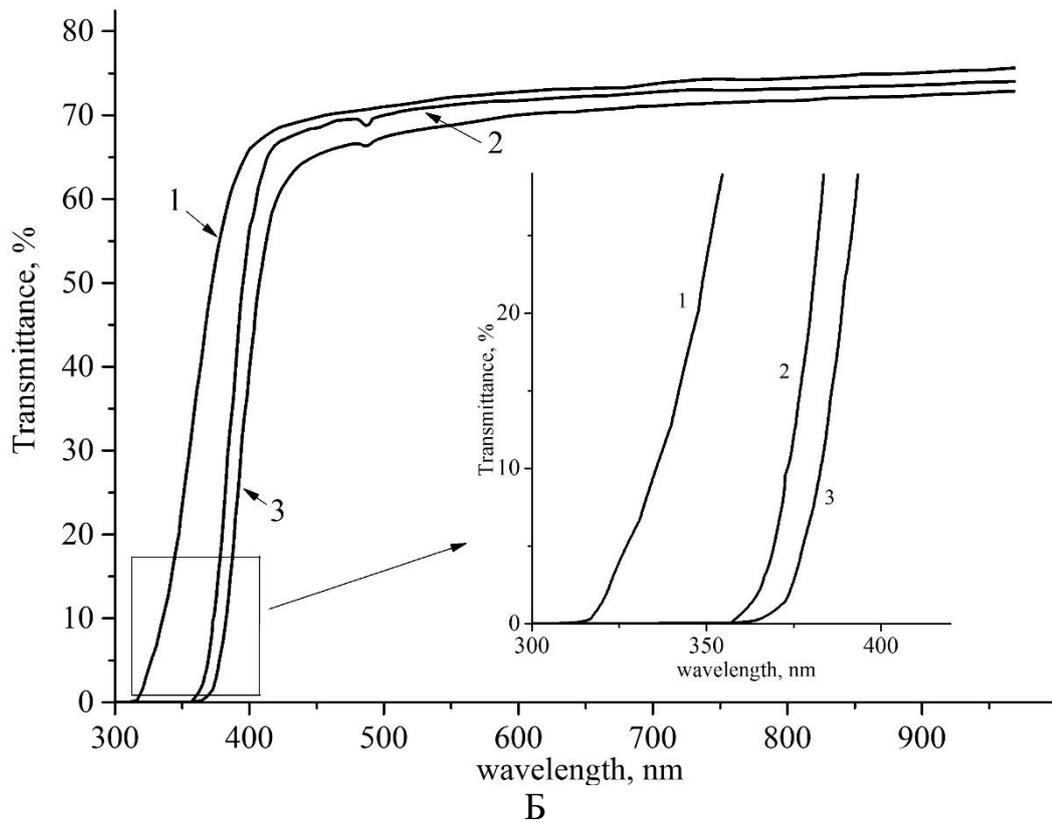
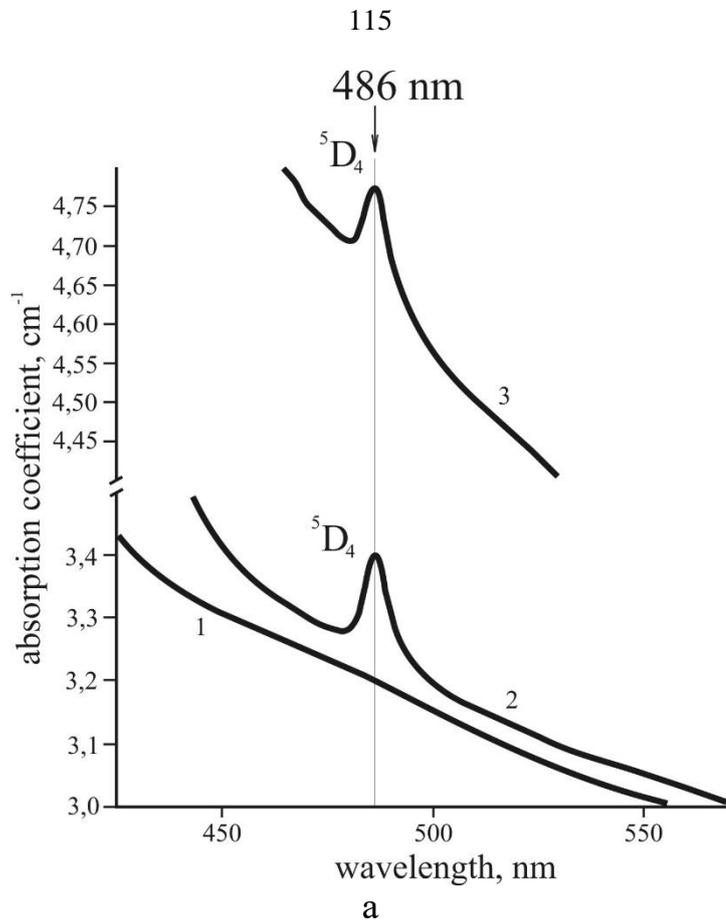


Рисунок 58 – Спектры (а) - поглощения (при 486 нм переход из $7f^6$ основного мультиплета на показанный мультиплет) (б) - пропускания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ 0.1 (1), 2.0 (2), 2.7 (3) мол. %.

На вставке – край поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$: 331 (1), 377 (2), 384 (3) нм. $T = 300 \text{ K}$

Коэффициент пропускания при длине волны ~ 486 нм (длине волны полосы поглощения), что соответствует низшей точке обратного пика (рисунок 58б), составляет для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 1 ÷ 5: 71, 70.5, 69.6, 68.7 и 66.1 % соответственно. При выходе кривой пропускания на плато (начиная примерно с 550 нм, рисунок 58б) коэффициент пропускания (0.1, 0.5, 1, 2.0, 2.7 мол%): 72, 71.7, 71.3, 71 и 68.8 % соответственно. Обращает внимание тот факт, что уменьшение коэффициента пропускания с увеличением концентрации примеси происходит для «послепорогового» кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ (2.7 мол%) гораздо более резко. Это подтверждает наличие концентрационного порога вблизи концентрации примеси ~ 2 -х мол% и косвенно свидетельствует о существенной перестройке дефектной структуры в «послепороговых» ($\text{Tb} > \sim 2.0$ мол%) кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$. Кроме того, увеличение концентрации тербия приводит к заметному сдвигу края поглощения в область длинных волн (рисунок 58б вставка). Положение фундаментального края поглощения составляет для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ (0.1, 0.5, 1, 2.0, 2.7 мол%): 331, 342, 364, 377 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 ($\text{Tb} \approx 2.0$ мол%).

Закономерности изменения оптического поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ при изменении концентрации примеси заметно отличаются от поведения кристаллов LiNbO_3 , легированных цинком и магнием. 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 ($\text{Zn} = 2.35$ мас% в кристалле) (рисунок 59 вставка). Для «послепорогового» кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($\text{Zn} = 2.65$ мас%) фундаментальный край поглощения сдвигается в область длинных волн (рисунок 59).

Таким образом, концентрационная зависимость фундаментального края поглощения кристаллов LiNbO_3 , легированных цинком, испытывает аномалию в области порогового значения.

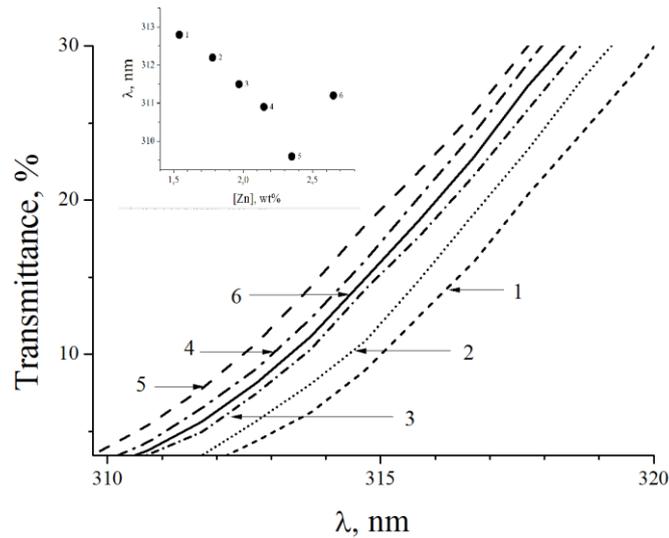


Рисунок 59 – Фундаментальный край поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$: $[\text{Zn}] = 1.54$ (1), 1.8 (2), 1.97 (3), 2.15 (4), 2.35 (5) 2.65 (6) мас. %. На вставке – зависимость значения края поглощения от концентрации Zn в кристалле

Для применения кристаллов в лазерной оптике кроме структурной и композиционной однородности они должны обладать оптической однородностью и высокой стойкостью к оптическому повреждению. Данные свойства исследовались методами лазерной коноскопии и ФИРС.

На рисунке 60 для 3-х кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ (0.5, 1.0 и 2.7 мол%) представлены зависимости картин ФИРС от времени, полученные при мощности возбуждающего лазера 160 мВт ($\lambda_0 = 532$ нм).

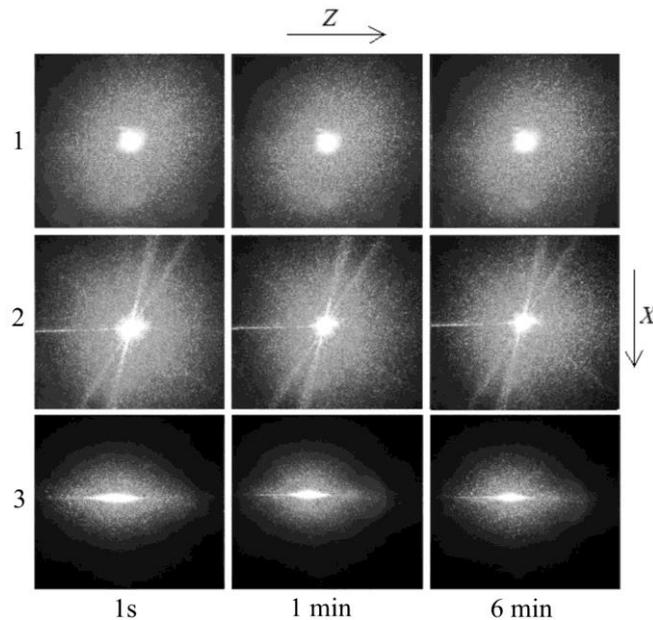


Рисунок 60 – Картины ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$. Концентрация Tb: 0.5 (1), 1 (2), 2.7 (3) мол. %. $\lambda = 532$ нм. $P = 160$ мВт. $T = 300$ К

Из рисунка 60 видно, что картины ФИРС для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с малой концентрацией примеси ($\text{Tb} < 2.0$ мол%) практически не изменяются во времени. У этих кристаллов фоторефрактивный отклик отсутствует даже при достаточно высокой мощности возбуждающего излучения: индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах. Картина рассеяния кристаллами $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($\text{Tb} \leq 2$ мол%) сохраняет форму на протяжении всего эксперимента (рисунок 60(1,2)).

У кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с концентрацией $\text{Tb} = 2.7$ 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 60(3)). Для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ 2.7 мол% характерен сильный фоторефрактивный отклик и наблюдается раскрытие индикатрисы ФИРС с появлением спекл-структуры (рисунок 60(3)). При этом, наблюдается рассеяние света на дефектах, наведенных лазерным излучением (рисунок 60(3)), причем показатель преломления в пространственной области расположения этих дефектов под действием лазерного излучения изменяется. Следует отметить, что раскрытие индикатрисы ФИРС в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ (2.7 мол%) происходит за время, меньшее секунды, и в дальнейшем картина не изменяется во времени (рисунок 60(3)).

Картины ФИРС для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с малой концентрацией примеси ($\text{Tb} < 2.0$ мол%) обратны картинам, наблюдающимся для слабо легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (рисунок 42) [9, А3, А12].

По-видимому, такие принципиальные различия связаны с разными микроскопическими механизмами фоторефракции, обусловленными различным электронным строением Zn и редкоземельных элементов и соответственно разным строением запрещенной зоны легированного LiNbO_3 . Объяснение этого экспериментального факта требует проведения дальнейших расширенных исследований.

Коноскопические картины кристаллов с низким содержанием тербия соответствуют практически идеальным коноскопическим картинам одноосного оптически неактивного кристалла LiNbO_3 . Такой вид коноскопических картин свидетельствует о высокой оптической однородности образцов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, то есть о 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 (рисунок 61) не обнаружено, то есть фоторефрактивный отклик отсутствует [А3].

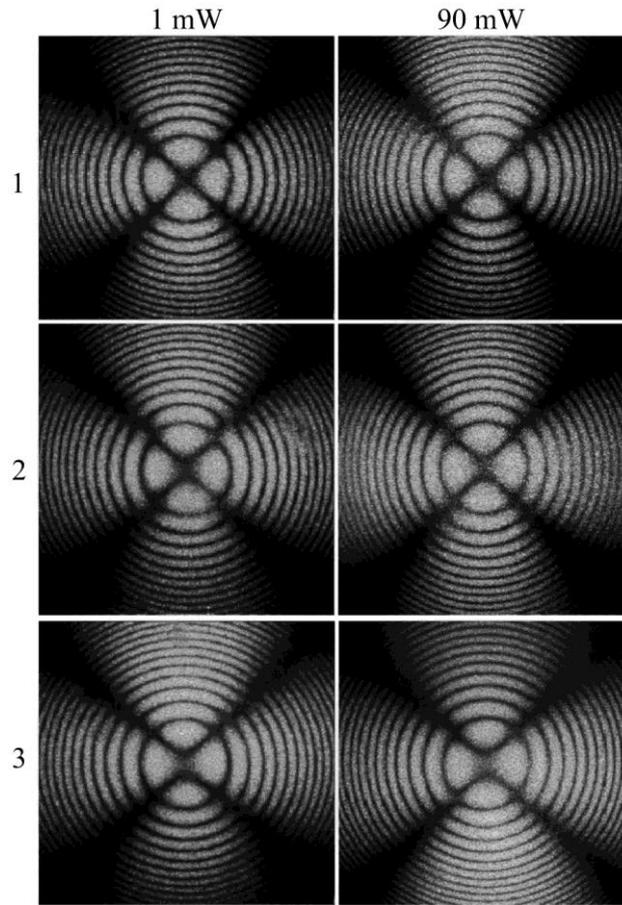


Рисунок 61 – Коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$.

Концентрация Tb: 0.48 (1), 1.42 (2), 2.7 (3) мол. %, $\lambda = 532$ нм, $P = 1$ и 90 мВт, $T = 300$ К [А3]

Для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с высоким содержанием тербия (выше 2-х мол%) коноскопические картины существенно изменяются. Так, заметные признаки аномальной оптической двуосности заключаются в расхождении фрагментов «мальтийского» креста в вертикальном направлении с просветлением в центре креста (рисунок 61(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 $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ (образец №5). На верхней и нижней правой ветвях «мальтийского креста» также имеются аномалии. Подобные искажения коноскопических картин, по-видимому, связаны с заметной структурной неоднородностью данного кристалла, обусловленной неравномерным вхождением в него легирующего компонента в процессе роста, что подтверждается существенным уменьшением коэффициента распределения примеси $K_{o\text{эф}}$ в «послепороговых» кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ (рисунок 56) [А3].

Таким образом, результаты ФИРС и лазерной коноскопии показывают, что кристаллы LiNbO_3 , полученные с низким содержанием тербия (до 2-х мол%), отличаются от кристаллов,

выращенных с высоким содержанием тербия (≥ 2 -х мол%) не только структурными характеристиками, но и физическими свойствами.

Эффективность преобразования лазерного излучения во вторую гармонику оценивалась теоретическими расчётами нелинейно-оптических коэффициентов, граф связей представлен на рисунке 20, а деление на подформулы — уравнением (2.56). На рисунке 62 представлена зависимость рассчитанных значения коэффициентов нелинейно-оптического тензора второго порядка d_{ij} от концентрации Tb, для удобства зависимости нелинейно-оптических коэффициентов d_{33} построены в масштабе $d_{33}/10$. Величины коэффициентов нелинейной восприимчивости для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ коррелируют с таковыми значениями для кристалла стехиометрического состава, это говорит о том, что легирование тербием не приводит к увеличению эффективности преобразования лазерного излучения во вторую гармонику.

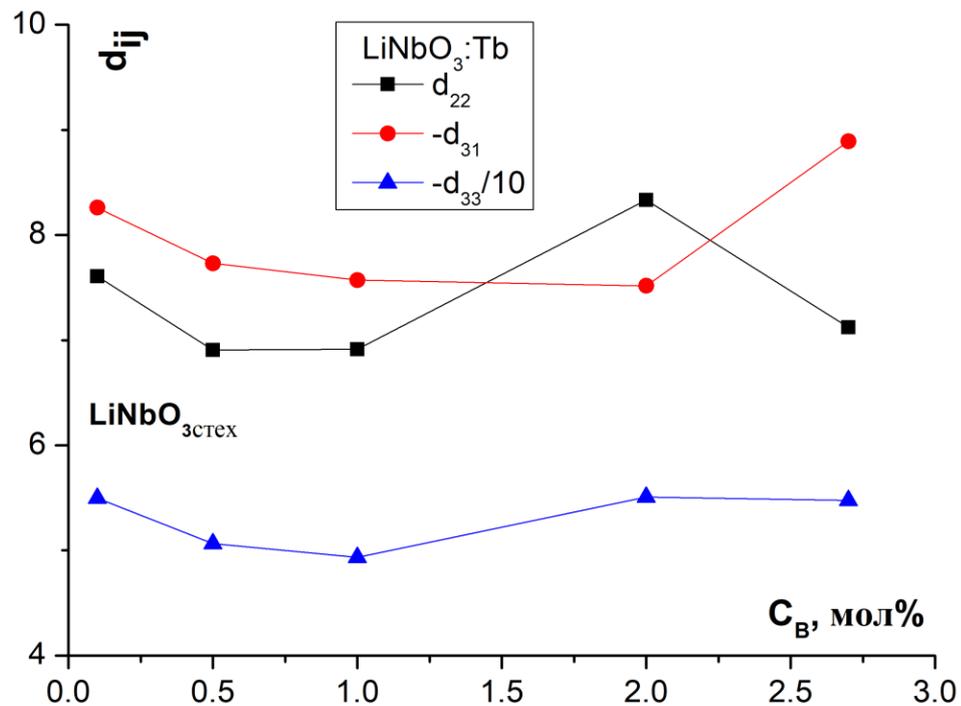


Рисунок 62 – Концентрационные зависимости коэффициентов нелинейной восприимчивости для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ (0.1-2.7 мол. %), полученных методом прямого легирования

Полученные зависимости для кристаллов LiNbO_3 , легированных тербием, имеют более плавный характер, чем кривые для кристаллов LiNbO_3 , легированных цинком (рисунк 46). На кривых d_{22} наблюдается ярко выраженный максимум у образца с концентрацией Tb ~ 2-х мол%. При этом величина d_{31} для данного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ имеет минимальное значение.

Рассчитанные для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ значения нелинейно-оптических коэффициентов меньше таковых для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$: в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ значения суммарного

коэффициента 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, значение суммарного коэффициента $d_{33} = 100.2556 \times 10^{-9}$ см/статВ, что практически в 2 раза превышает соответствующее значения в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$.

Полученные нами результаты согласуются с данными Хие и соавторами [18,82]: расчёты нелинейно-оптических коэффициентов показали, что их значения для кристаллов, легированных трехвалентным элементом (In), меньше, чем для кристаллов легированных двухвалентными (Zn и Mg).

Нами показано, что нелинейно-оптические свойства сильно зависят от количества собственных и примесных дефектов. В частности, кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ содержат большее количество дефектов в структуре, чем кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, и значения нелинейно-оптических коэффициентов у последних выше.

Таким образом, комплексные исследования ниобата лития, легированного тербием, методами рентгеноструктурного анализа, ФИРС, оптической спектроскопии 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 $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($\text{Tb} < \sim 2$ -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%.

5.1.1 Доменная структура монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$

Типичные изображения регулярной доменной структуры (РДС) в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ Y-среза, полученные с использованием оптической микроскопии, показаны на рисунке 63а,б. Из рисунка 63а,б видно, что шаг периодической доменной структуры уменьшается с ростом концентрации примеси и составляет для образца с концентрацией 2 мол% ~ 112 мкм, а для образца с 2.7 мол% Tb ~ 46 мкм (рисунок 63а,б). В то же время, для образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с меньшей концентрацией примеси до 1 мол% вместо регулярных доменных структур наблюдаются отдельные неупорядоченные домены с нечеткими границами (рисунок 63 в,г) [А3].

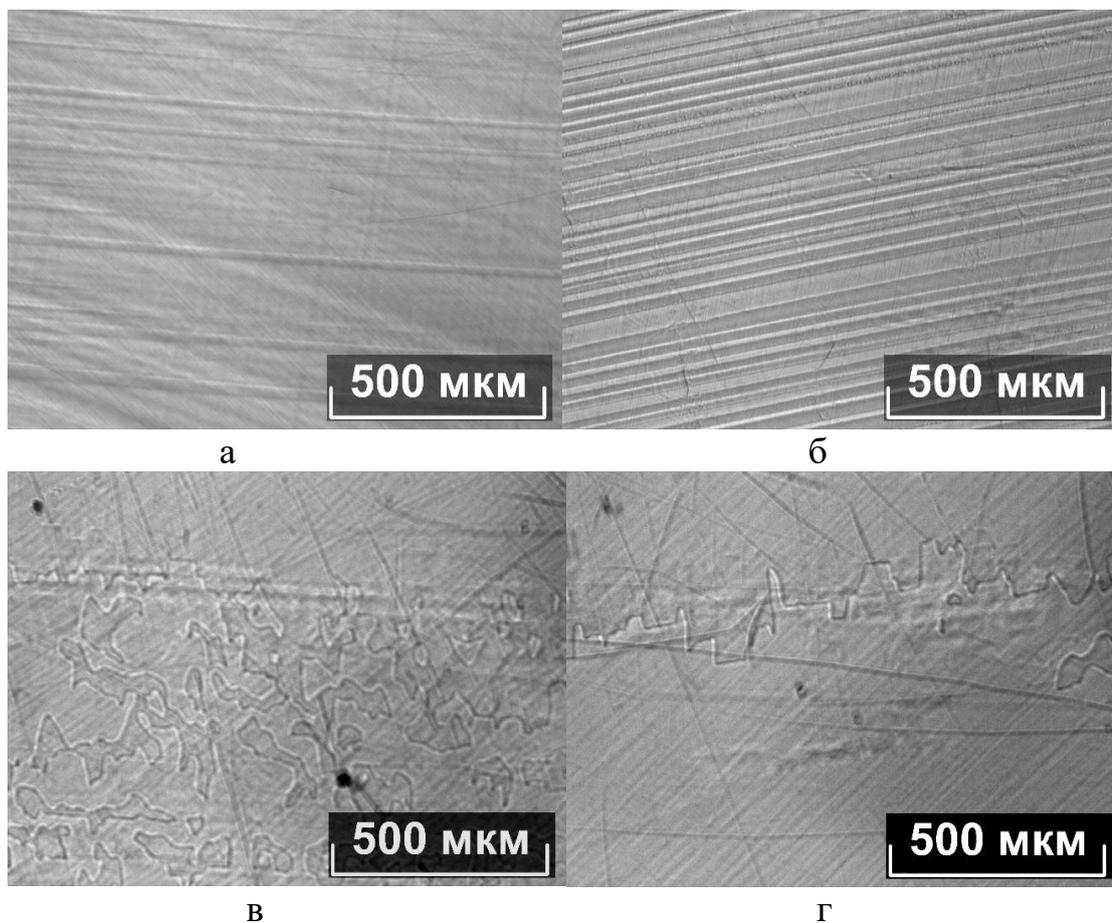


Рисунок 63 – Микроструктура кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ различного состава,
 Y -срез: образец $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ 2 мол. % (а); $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ 2.7 мол. % (б);
 $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ 1 мол. % (в); $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ 0.5 мол. % (г)

Такая разница в характере доменной структуры образцов, полученных с низким и высоким содержанием тербия, косвенно указывает на наличие пороговой области концентраций, при которых обычно происходит заметное изменение как структуры расплава, так и механизмов кристаллизации.

При исследовании 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 -среза) (рисунок 64, 65). Для всех образцов на пластинах, вырезанных перпендикулярно оси роста, расположение доменов разного знака 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 (рисунок 64) [А3].

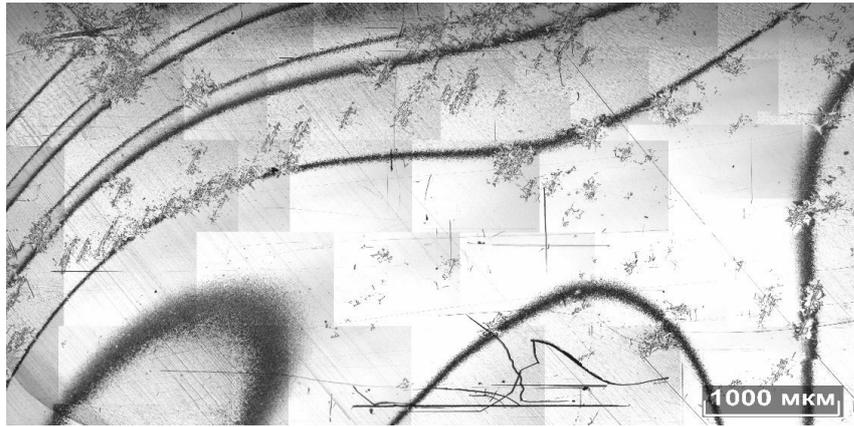


Рисунок 64 – Микроструктура кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ 0,5 мол. %, Z-срез

Методами атомно-силовой микроскопии в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ на отрицательных доменных стенках РДС образца с концентрацией 2.7 мол% (рисунок 65) после травления выявляются периодические наноразмерные структуры с шагом от ~7-ми до 70-ти нм. Причем периодическое разбиение происходит как в параллельном (рисунок 65а), так и в перпендикулярном направлении (рисунок 65б) полярной оси кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ [A3].

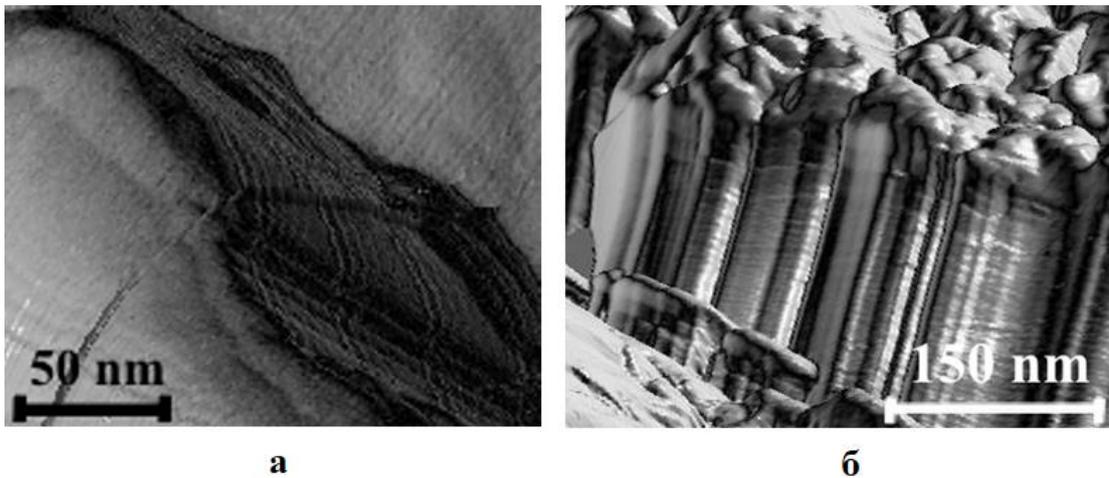


Рисунок 65 – Периодические наноразмерные структуры фрактального типа на отрицательной доменной стенке РДС в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ (Tb 2.7 мол. %): (а) – перпендикулярно оси Z, (б) – параллельно оси Z

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 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 [A3].

Как показывают результаты компьютерного моделирования [126], кластеры в структуре ниобата лития могут формироваться вблизи собственных и примесных дефектов (типа Nb_{Li} , Tb_{Li} , V_{Li} , V_{Nb}) и образовывать упорядоченные подрешетки дефектов с шагом в несколько периодов трансляции, т.е. $\sim 1 - 2$ 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 ~ 7 нм – 70 мкм, могут, по-видимому, формироваться еще и упорядоченные подрешетки кластерных дефектов с шагом 1 - 2 нм.

Различие в типе доменной структуры образцов с низкой и высокой концентрациями тербия также подтверждает существование порога концентрации при содержании легирующей примеси около 2-х мол%. Представленные в данном разделе результаты в очередной раз подтверждают существование пороговой концентрации.

5.2. Образцы $LiNbO_3:Er$, полученные методом прямого легирования

В данном разделе для выявления наиболее подходящих концентраций кристаллов для нелинейной оптики исследуется легированный $LiNbO_3$, полученный при различных концентрациях эрбия в расплаве.

В таблице 34 приведены уточнённые значения периодов элементарной ячейки для исследуемых в данной работе кристаллов $LiNbO_3:Er$ (0.06 - 2.66 мол%). В образцах $LiNbO_3:Er$ с увеличением концентрации эрбия период c уменьшается, но наблюдается увеличение периода a , такое поведение периодов указывает на преобладание искажений вдоль оси a при увеличении концентрации примеси. Эти результаты согласуются с данными, полученными V. Bermudez и др. [88].

Таблица 34 – Уточнённые значения периодов элементарной ячейки (a , c) образцов $LiNbO_3:Er$, полученных методом прямого легирования и кристаллов $LiNbO_{3\text{стех}}(K_2O)$. Указана концентрации эрбия в верхней части кристалла - C_B

№ образца		1	2	3	4	5	6
$LiNbO_3:Er$	C_B , мол%	0.08	0.8	2.19	2.48	2.65	2.67
	a , Å	5.145(8)	5.151(5)	5.157(6)	5.163(1)	5.159(2)	5.162(0)
	c , Å	13.852(6)	13.848(8)	13.837(6)	13.838(7)	13.829(2)	13.836(4)
	V , Å ³	317.6(6)	318.2(8)	318.7(8)	319.4(8)	318.7(8)	319.2(9)
Кристалл состава, близкого к стехиометрическому: $a=5.1428$, $c=13.8443$ Å							

В образцах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ при высоких концентрациях, также как и для $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, наблюдается аномальное изменение периодов. На концентрационной зависимости $a(C_B)$ при концентрации эрбия 2.48 мол% имеет место максимум: значение периода достигает $a = 5.163 \text{ \AA}$. На зависимости $c(C_B)$ при данной концентрации наблюдается минимум - 13.829 \AA .

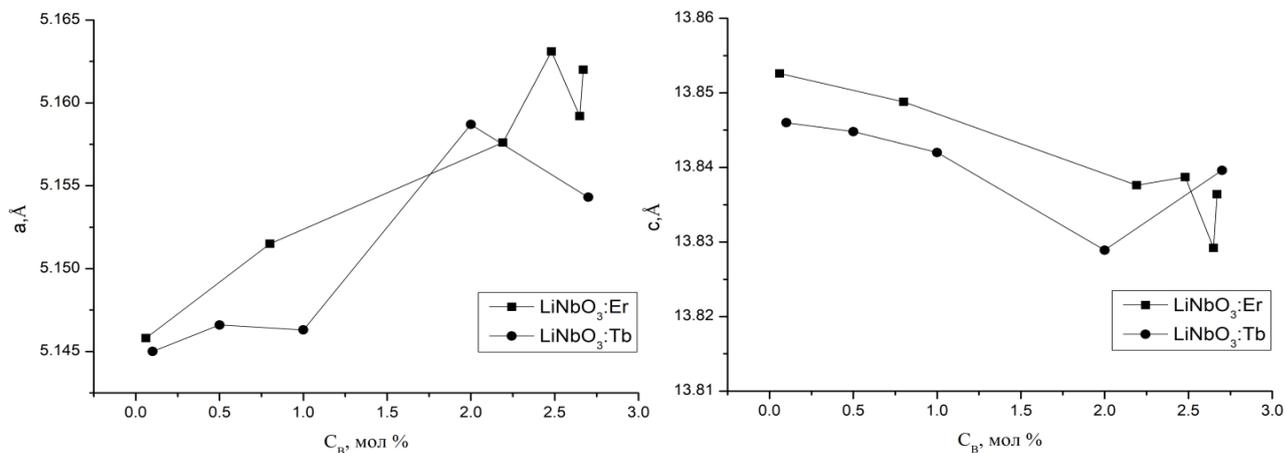


Рисунок 66 – Концентрационные зависимости периодов элементарной ячейки кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$

Уточнения вероятностных моделей расположения собственных и примесных дефектов в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ методом Ритвельда показали, что также, как и в кристаллах, легированных Tb, с увеличением концентрации примеси меняется характер её вхождения в решётку. При концентрациях Er = 0.06, 0.8 и 2.19 мол% ионы эрбия располагаются только в литиевом октаэдре. Они локализуются при этом не в позиции основного мотива расположения лития, а смещены по направлению к пустому кислородному октаэдру вдоль полярной оси, за исключением образца с концентрацией 0.8 мол%. В нём ионы эрбия смещаются к центру октаэдра, что хорошо согласуется с литературными данными: авторами работы [127] ранее было показано, что эрбий при вхождении в литиевый октаэдр смещается из фактического положения лития в решётке по направлению к пустому октаэдру (таблица 35).

При дальнейшем увеличении концентрации эрбия, в образцах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ с содержанием Er = 2.48 и 2.67 мол%, часть ионов примеси занимает место в пустых октаэдрах, вытесняя из них ионы ниобия (таблица 35).

Таблица 35 – Уточнённые значения координат ионов (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 1: $C_B=0.08$ мол%					Образец 2: $C_B=0.8$ мол%				
$R_{wp}(\%)=6.30$, $R_p(\%)=6.94$					$R_{wp}(\%)=7.08$, $R_p(\%)=5.30$				
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)
$\text{Nb}_{\square_{\text{OКТ}}}$	0.018	0	0	0.158(4)	$\text{Nb}_{\square_{\text{OКТ}}}$	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%					Образец 4: $C_B=2.48$ мол%				
$R_{wp}(\%)=7.51$, $R_p(\%)=6.59$					$R_{wp}(\%)=11.30$, $R_p(\%)=7.86$				
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)
$\text{Nb}_{\square_{\text{OКТ}}}$	0.02	0	0	0.124(2)	$\text{Er}_{\square_{\text{OКТ}}}$	0.017	0	0	0.139(2)
Er_{Li}	0.021	0	0	0.281(4)					
Образец 5: $C_B=2.65$ мол%					Образец 6: $C_B=2.67$ мол%				
$R_{wp}(\%)=5.65$, $R_p(\%)=5.93$					$R_{wp}(\%)=5.59$, $R_p(\%)=5.16$				
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)
$\text{Er}_{\square_{\text{OКТ}}}$	0.006	0	0	0.140(5)	$\text{Er}_{\square_{\text{OКТ}}}$	0.011	0	0	0.127(1)

Анализ уточнённых значений заселённости и координат ионов, показал, что во всех исследованных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ наблюдается большое количество дефектов по ниобию, таких как ниобиевые вакансии, ионы ниобия в пустых октаэдрах и в позициях лития.

Показано, что литиевые вакансии в кристаллах LiNbO_3 с низкой концентрацией эрбия (0.08, 0.8 мол%) практически отсутствуют: их доля составляет $\sim 0.85\%$ от полностью занятых (100%) позиций лития.

Таблица 36 – Количество ниобиевых дефектов и литиевых вакансий в исследуемых кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$

Дефекты	Номер образца, концентрация Er, мол%					
	1	2	3	4	5	6
	0.08	0.8	2.19	2.48	2.65	2.67
	коэффициенты 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
$\text{Nb}_{\text{окт}}$	0.018	0.016	0.02	-	-	-

В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ с низкими концентрациями $\text{Er} = 0.06$ и 0.8 мол%, в позициях лития размещаются только ионы эрбия, и доля литиевых вакансий невелика $G_{V(\text{Li})} \approx 0.008$. В кристалле же $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ с концентрацией $\text{Er} = 2.19$ мол% количество литиевых вакансий резко увеличивается, их доля составляет ~ 0.08 . Одновременно в литиевых позициях появляются ионы ниобия ($G_{\text{Nb}(\text{Li})} = 0.01$, антиструктурный дефект ниобий в позиции лития). При концентрации $\text{Er} = 2.48$ мол% уменьшается число литиевых вакансий ($G_{V(\text{Li})} \approx 0.02$): в литиевом октаэдре размещаются только ионы эрбия, при этом часть ионов эрбия входит в пустой октаэдр, а ионы ниобия в позициях лития отсутствуют. Данная тенденция наблюдается и при более высокой концентрации эрбия в кристалле ($\text{Er} = 2.67$ мол%). Исключением является образец с концентрацией $\text{Er} = 2.65$ мол%, в котором практически отсутствуют литиевые вакансии (таблица 36).

Так как эрбий имеет заряд $+3$, то при его вхождении в позицию лития (Er_{Li}) избыточный положительный заряд составляет $+2$ и для компенсации данного заряда необходимо образование либо 2-х литиевых вакансий на один дефект ($\text{Er}_{\text{Li}}^{+2} + 2V_{\text{Li}}^{-}$), либо 2-х ниобиевых вакансий на 5 дефектов ($5\text{Er}_{\text{Li}}^{+2} + 2V_{\text{Nb}}^{5-}$). 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) [33] (таблица 36). В образце с концентрацией эрбия равной 2.19 мол% электронейтральность кристалла достигается образованием ниобиевых и литиевых вакансий с преобладанием литиевых.

В образцах с высокой концентрацией эрбия ($2.65, 2.67$ мол%) имеет место более сложный механизм компенсации заряда, так как наблюдается большее количество различных дефектов: при этом можно использовать и литиевую, и ниобиевую модели (таблица 36). Большое количество ниобиевых вакансий также указывает на то, что при вхождении в структуру кристалла эрбий не замещает ниобий ни в пустом октаэдре, ни в позиции лития: в противном случае с увеличением концентрации наблюдалось бы уменьшение ниобиевых вакансий, необходимых для компенсации заряда.

Следует отметить, что дефект типа – ниобий в пустом октаэдре (Nb_{\square}^{5+}) также компенсируется образованием ниобиевых вакансий, в противном случае наблюдалось бы увеличение числа литиевых вакансий. Однако как было показано авторами работы [53], наличие ниобиевых вакансий и ионов ниобия в позициях лития $4(\text{Nb}_{\text{Li}}^{+4}V_{\text{Nb}}^{5-})$ может говорить об образовании кластерных областей со структурой типа ильменита в матрице ниобата лития с пространственной группой $R3c$.

Таким образом, с увеличением концентрации примеси наблюдается увеличение степени дефектности и более сложный механизм зарядовой компенсации образовавшихся дефектов в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$.

Изменение длин связей в октаэдрах при легировании кристалла ниобата лития определяет степень искажения кислородных октаэдров и структуры в целом. В таблице 37 приведены рассчитанные значения длин связей 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: примесь (Er) и ниобий в позиции лития: Er_{Li} и Nb_{Li} , соответственно.

Таблица 37 – Рассчитанные межионные расстояния для исследованных в данной работе кристаллов $LiNbO_3:Er$ и данные для кристалла $LiNbO_{3стех}$

Пары ионов	$LiNbO_{3стех}$	Номера образцов					
		1	2	3	4	5	6
		Концентрация Er в кристалле					
C_B , мол%		0.08	0.8	2.19	2.48	2.65	2.67
Расстояния Nb-O в октаэдрах NbO_6 основного мотива							
Nb-O	2.099(3)	2.101(3)	2.111(0)	2.087(5)	2.127(3)	2.095(0)	2.098(1)
Nb-O	1.839(3)	1.916(2)	1.859(1)	1.875(2)	1.864(3)	1.925(4)	1.908(7)
Расстояния Li-O в октаэдрах LiO_6 основного мотива							
Li-O	2.244(6)	2.246(8)	2.254(0)	2.237(7)	2.355(3)	2.243(9)	2.249(5)
Li-O	2.143(4)	2.039(0)	2.107(4)	2.125(2)	2.043(6)	2.045(0)	2.065(1)
Расстояния R_{Li} -O в октаэдрах $Er_{Li}O_6$							
Er_{Li} -O	-	2.343(7)	2.160(4)	2.243(1)	2.414(5)	2.400(2)	2.354(2)
Er_{Li} -O	-	1.999(1)	2.154(0)	2.122(1)	2.022(3)	1.985(8)	2.022(0)
Расстояния Nb_{Li} -O в октаэдрах $Nb_{Li}O_6$							
Nb_{Li} -O	2.270(3)	-	-	2.321(1)	-	2.247(6)	2.393(4)
Nb_{Li} -O	2.132(7)	-	-	2.090(4)	-	2.044(5)	2.009(3)
Расстояния между ионами металла в области основного мотива:							
вдоль полярной оси Nb-Li, Li- Nb'							
Nb- Li	3.898(7)	3.885(1)	3.876(6)	3.896(7)	3.787(1)	3.875(5)	3.881(2)
Li -Nb'	3.024(7)	3.041(5)	3.048(3)	3.022(0)	3.132(5)	3.040(0)	3.037(6)
Расстояния между ионами металла в области примесного дефекта:							
вдоль полярной оси Nb- Er_{Li} , Er_{Li} -Nb';							
Nb - Er_{Li}	-	3.754(4)	4.009(1)	3.888(3)	3.709(1)	3.665(0)	3.738(0)
Er_{Li} - Nb'	-	3.172(3)	2.915(0)	3.030(4)	3.210(1)	3.250(2)	3.180(0)
Расстояния между ионами металла в области дефекта по ниобию:							
вдоль полярной оси Nb- Nb_{Li} , Nb_{Li} -Nb';							
Nb - Nb_{Li}	3.862(1)	-	-	3.782(0)	-	3.869(1)	3.687(4)
Nb_{Li} - Nb'	3.060(1)	-	-	3.147(2)	-	3.045(1)	3.231(0)

Установлено (таблица 37), что значения длинных и коротких связей в октаэдрах LiO_6 , NbO_6 основного мотива кристаллов $LiNbO_3:Er$ незначительно отличаются от таковых в кристалле стехиометрического состава (рисунок 67, 68а).

Наиболее заметное отклонение величины длинного расстояния Nb-O относительно соответствующих расстояний в остальных исследованных кристаллах, а также в кристалле с

составом, близком к стехиометрическому, наблюдается в образце $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ с концентрацией $\text{Er}=2.48$ мол% (образец 4) (рисунок 67, таблица 37). В области высоких концентраций около 2.65 и 2.67 мол% (образцы 5,6), а также при низкой концентрации 0.08 мол% (образец 1) значения коротких расстояний кислород-металл в октаэдрах NbO_6 возрастают на $\sim 0.07\text{\AA}$ по сравнению с таковыми для образца с составом, близким к стехиометрическому (рисунок 67). При высоких концентрациях примеси в кристалле наблюдается сокращение разницы между значениями длинных и коротких расстояний (на $\sim 0.18\text{\AA}$) в ниобиевом многограннике основного мотива, то есть форма октаэдра NbO_6 стремится к правильной. При этом наибольшее различие между короткими и длинными межионными расстояниями $\sim 0.27\text{\AA}$ имеет место в образце 4 (2.48 мол%). В кристалле, состав которого близок к стехиометрическому, данное различие составляет 0.19\AA .

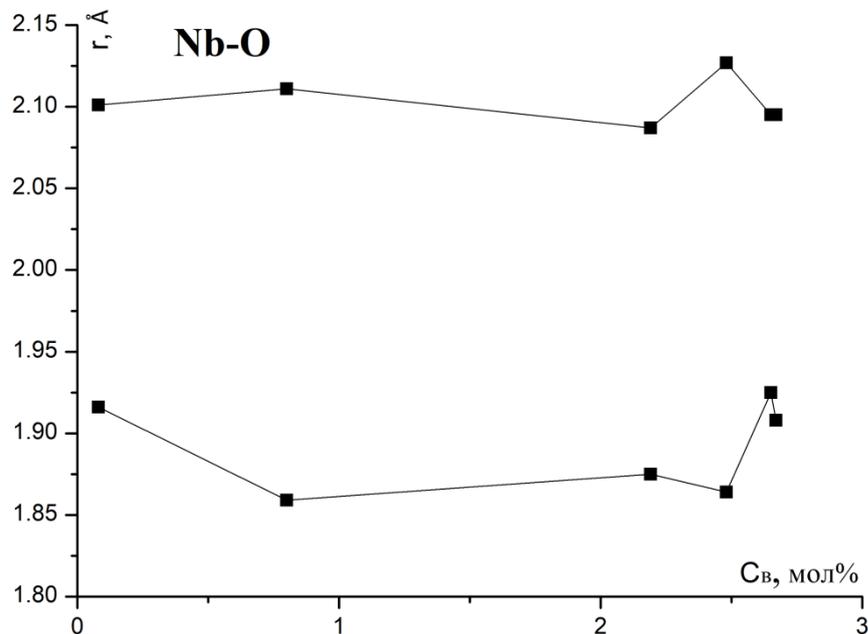


Рисунок 67 – Зависимости межионных расстояний Nb-O в октаэдре NbO_6 кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ от концентрации примеси в кристалле

При концентрации 2.48 мол% (образец 4) длинные расстояния в октаэдре LiO_6 резко увеличиваются до 2.35\AA и достигают максимума на зависимости $r(C_v)$ (рисунок 68а). При этом, в данном образце наблюдается наибольшая разность между короткими и длинными расстояниями: 0.31\AA . В образцах с концентрациями эрбия 0.8 и 2.19 мол% разность между короткими и длинными расстояниями кислород-металл в многограннике LiO_6 минимальна, что говорит о меньшем искажении октаэдров (рисунок 68а).

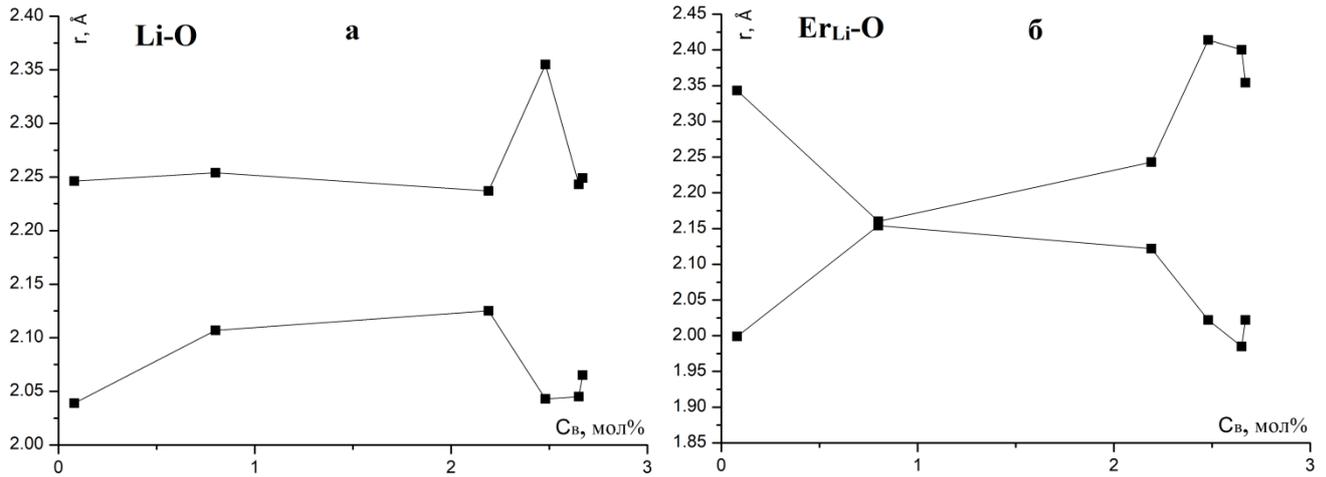


Рисунок 68 – Зависимости межионных расстояний Li-O в октаэдре LiO_6 кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$

При внедрении Er в позицию лития меняется поведение длинных и коротких связей в октаэдре ErO_6 по сравнению с таковыми значениями в октаэдре LiO_6 основного мотива (рисунок 68а, б). В образце с концентрацией эрбия 0.08 мол% при внедрении примеси в октаэдр короткие связи уменьшаются, а длинные увеличиваются по сравнению с таковыми в октаэдре LiO_6 , что указывает на увеличение степени искажения октаэдра. Подобная тенденция изменения длин связей между кислородом и металлом при внедрении примеси Er в литиевый октаэдр наблюдается и в остальных исследуемых образцах, за исключением образца 2. В образце с концентрацией 0.8 мол% (образец 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 0.006Å .

Наиболее заметное изменение коротких и длинных расстояний вдоль полярной оси в исследуемых образцах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ наблюдаются в образце с концентрацией Er 2.48 мол% по сравнению с данными для $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$: короткие расстояния уменьшаются на 0.11Å , а длинные увеличиваются на 0.11Å (таблица 37).

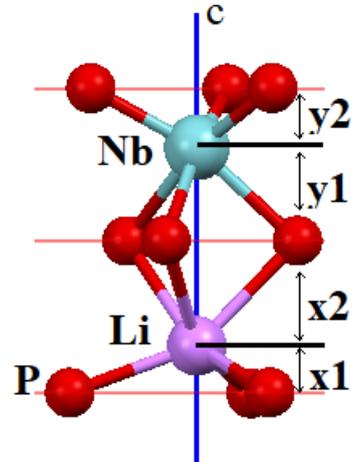
При внедрении эрбия в вакантную позицию лития во всех образцах, кроме второго, наблюдается уменьшение длинных и увеличение коротких связей между катионами вдоль полярной оси по сравнению с таковыми для основного мотива структуры кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (таблица 37). При этом наибольшее различие наблюдается в образце с концентрацией Er 2.48 мол%: короткие расстояния уменьшаются на 0.23Å , а длинные увеличиваются на 0.23Å (таблица 37).

Таким образом, изменения длин связей в октаэдрах, наблюдающиеся в области основного мотива и дефектов (Er_{Li}) в образце, полученном при концентрации Er в кристалле 2.48 мол%, наиболее заметны по сравнению с соответствующими данными для остальных образцов, легированных эрбием, и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (таблица 37, рисунок 68а,б).

В таблице 38 приведены расстояния между катионами и соответствующими кислородными плоскостями вдоль полярной оси в области основного мотива структуры и при вхождении ионов эрбия в литиевую позицию. Данные величины определяют смещения катионов в октаэдрах и сегнетоэлектрические свойства исследуемых кристаллов.

Таблица 38 – 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		x1 (Li-P)	x2 (Li-P)	y1 (Nb-P)	y2 (Nb-P)
$\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$		0.687	1.620	1.403	0.904
0.08 мол% (1)	Li, Nb	0.683	1.625	1.422	0.887
	Er_{Li}	0.559	1.750		
0.8 мол% (2)	Li	0.669	1.639	1.422	0.886
	Er_{Li}	0.808	1.500		
2.19 мол% (3)	Li, Nb	0.683	1.624	1.407	0.899
	Er_{Li}	0.683	1.624		
	Nb_{Li}	0.576	1.703		
2.48 мол% (4)	Li, Nb	0.572	1.734	1.407	0.899
	Er_{Li}	0.503	1.804		
2.65 мол% (5)	Li, Nb	0.682	1.623	1.420	0.885
	Er_{Li}	0.475	1.830		
	Nb_{Li}	0.679	1.625		
2.67 мол% (6)	Li, Nb	0.683	1.623	1.420	0.886
	Er_{Li}	0.408	1.762		



По мере увеличения концентрации Er в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ происходит увеличение периода a и уменьшение периода c без изменения расстояния между кислородными плоскостями вдоль полярной оси, что указывает на то, что искажения октаэдров происходит преимущественно вдоль осей x и y . Кроме того, данное заключение подтверждается наиболее заметными изменениями координат кислорода (x/a , y/b), относительно таковых значений в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, близкого по составу к стехиометрическому. Координата кислорода (z) практически не изменяется.

На рисунке 69 представлены экспериментальные концентрационные зависимости температуры Кюри (T_c) для исследуемых образцов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$.

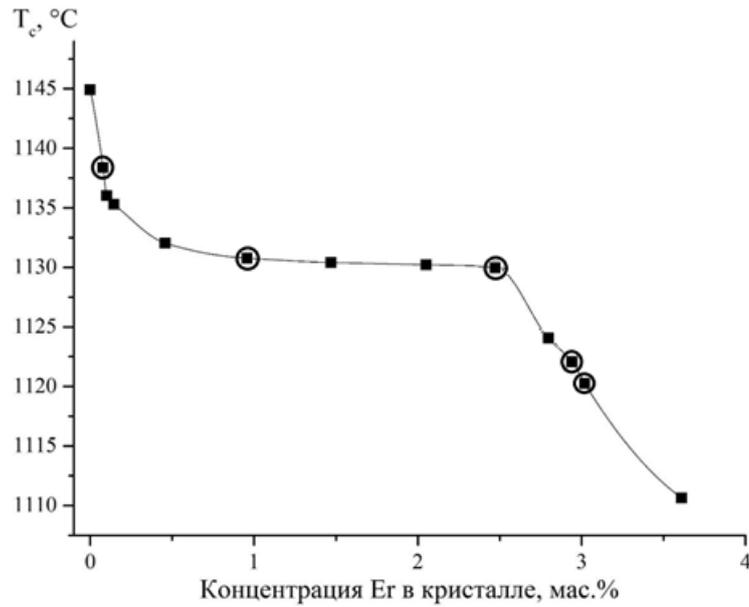


Рисунок 69 – Концентрационные зависимости температуры Кюри кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ [95].

Кружками обозначены образцы $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$, исследуемые в данной работе

В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ температура Кюри уменьшается с увеличением концентрации легирующей добавки. При низкой концентрации эрбия 0.08 мол% значение температуры точки структурного фазового перехода в кристалле (T_c) практически равно таковому в номинально чистом кристалле LiNbO_3 конгруэнтного состава $T_c \sim 1140^\circ\text{C}$. В этом случае смещения катионов ниобия и лития относительно кислородных плоскостей 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 данных 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 .

В спектре КРС кристалла LiNbO_3 , легированного $\text{Er}=2.67$ мол%, в области валентных мостиковых колебаний ионов кислорода вместо одной линии в стехиометрическом кристалле отчетливо наблюдаются две линии с частотами ~ 873 и ~ 900 cm^{-1} (рисунок 70). Расщепление линии в спектре КРС возможно при неодинаковом расположении одноименных катионов в кислородных октаэдрах вследствие кластеризации основных и примесных ионов в катионной подрешетке. Этот факт может указывать на существование в катионной подрешетке сверхструктурных упорядоченных подрешеток кластерообразных дефектов разных типов, в противном случае наблюдалось бы не расщепление, а только уширение соответствующей линии.

Таким образом, в катионной подрешетке легированных эрбием кристаллов ниобата лития имеет место разупорядочение структуры в виде кластеризации основных и примесных катионов. В результате при превышении определенной степени разупорядочения кластеризация катионов проявляется в спектре КРС в виде двухмодового поведения [128].

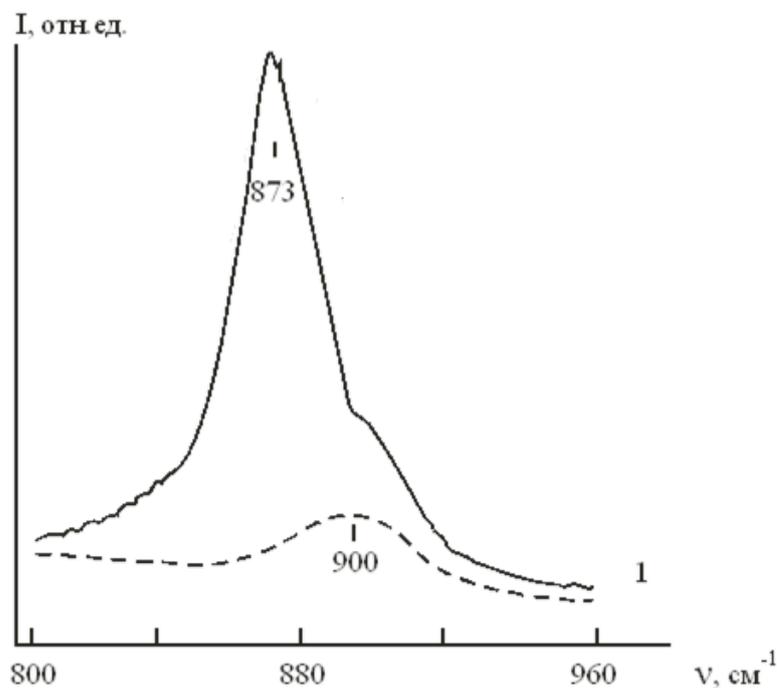


Рисунок 70 – Спектр КРС кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ с концентрацией 2,67 мол. % в области частот валентных мостиковых колебаний Nb-O-Nb [128]

Эффективность преобразования лазерного излучения во вторую гармонику оценивалась теоретическими расчётами нелинейно-оптических коэффициентов, граф связей представлен на рисунке 20, а деление на подформулы — уравнением (2.56). Анализ рассчитанных значений (рисунок 71) нелинейно-оптических восприимчивостей второго порядка от концентрации эрбия показал, что для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ наблюдается плавные зависимости $d_{ij}(C_B)$. На данных

кривых присутствует только один ярко выраженный максимум у образца с концентрацией легирующей примеси равной 2.48 мол%.

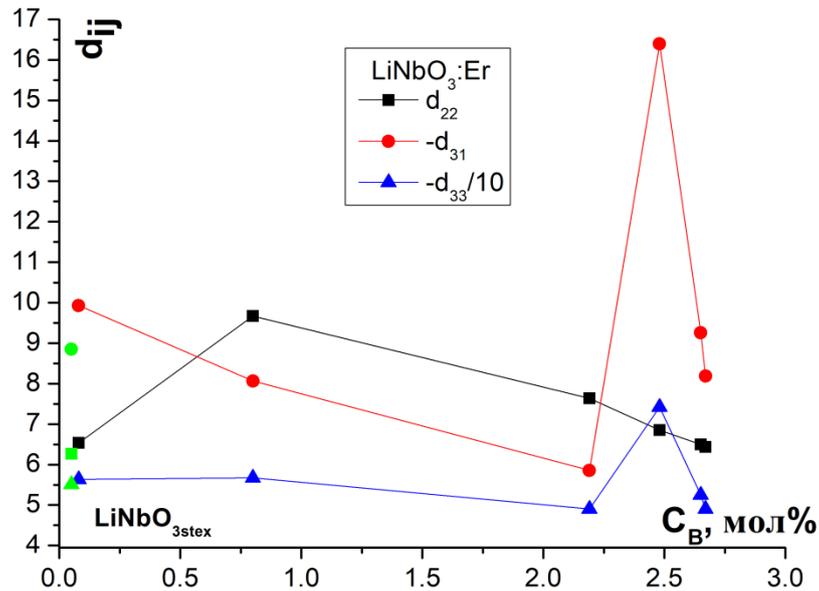


Рисунок 71 – Концентрационные зависимости коэффициентов нелинейной восприимчивости кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.08-2.67 мол%), полученных методом прямого легирования

Ранее (глава 4) было показано, что дефекты по цинку Zn_{Li} в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ усиливают эффективность преобразования излучения во вторую гармонику, о чём говорило увеличение суммарного d_{ij} при учёте соответствующих нелинейно-оптических коэффициентов связей $\text{Zn}_{\text{Li}}\text{-O}$. Ионы эрбия в вакантных позициях лития Er_{Li} кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ наоборот снижают суммарную эффективность преобразования. По всей вероятности это связано с тем, что в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.08-2.67 мол%) изменения связей металл–кислород в октаэдрах и, как следствие, степень искажения кислородного многогранника, наблюдающаяся в области дефектов Er_{Li} , выражены более резко, чем изменения в области основного мотива. В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, легированных цинком обратная ситуация.

Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ с высокой концентрацией $\text{Er} \geq 2.48$ мол% обладают большим количеством собственных и примесных дефектов: в структуре наблюдаются ионы ниобия в позициях лития, также эрбий и ниобий размещаются в пустых октаэдрах, присутствуют литиевые и ниобиевые вакансии. Внедрение ионов в пустой октаэдр меняет чередование катионов вдоль полярной оси, увеличивая степень дефектности структуры, кроме того, при таком внедрении могут образовываться комплексные дефекты: так как расстояние между катионами металлов должно быть больше суммы ионных радиусов, то вероятно возникновение рядом вакансии ниобия или лития. Исследование КРС спектров показало, что в данных кристаллах происходит локальное упорядочение структурных дефектов.

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.

Установлено, что за изменение температуры Кюри и поляризационных свойств кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ ответственны примесные и собственные дефекты, их концентрация и расположение в решётке.

Для кристаллов, легированных редкоземельными элементами (Tb, Er), значения коэффициентов нелинейно-оптических восприимчивостей ниже, чем соответствующие значения в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, то есть эффективность преобразования излучения во вторую гармонику меньше. Следовательно, кристаллы, легированные цинком, являются наиболее подходящей средой для нелинейного преобразования излучения с генерацией гармоник. В то же время, они не обладают возможностью генерации на катионах примеси, так как в ионах Zn^{2+} отсутствует эффективная излучательная рекомбинация на внутриконтинуальных $4f^n-4f^n$ 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.

Таким образом для создания лазеров, излучающих в синей области спектра, могут быть рекомендованы допороговые кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с концентрацией тербия ~ 2 -х мол%, обладающие структурной, оптической и композиционной однородностью. В волоконно-оптических линиях связи предпочтительнее использовать допороговые (до 2-х мол%) кристаллы, легированные Er.

Результаты Главы 5 опубликованы в статьях и сборниках научных трудов [A1-A5, A17-A19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 бóльшем 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 $< \sim 2$ -х мол%, поскольку они характеризуются структурной однородностью на макро-, микро- и атомарном уровнях и обладают высокой стойкостью к оптическому повреждению.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, а также в изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для публикации основных результатов кандидатских диссертаций:

- [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 (WoS) (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 (WoS) (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 (WoS) (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 (WoS) (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 (WoS) (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 (WoS) (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 (WoS) (вклад 0,2)
- [A8] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, А.В. Кадетова, Л.А. Алешина, Н.А. Теплякова, С.М. Маслобоева, 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 (WoS) (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 (WoS) (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 (WoS) (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 мол.%). // Inorganic materials. – 2017. – V. 53, № 5. – P. 489–495. Импакт-фактор 0,907 (WoS) (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 $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ ($[\text{ZnO}] \sim 4.02\text{--}8.91$ 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.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор, в первую очередь, выражает огромную благодарность своему научному руководителю д.т.н. **М.Н. Палатникову** за предоставленную тему для исследования и помощь на всех этапах выполнения диссертационной работы.

Отдельно выражаю искреннюю признательность и глубочайшее уважение **Алёшиной Л.А.** доценту, к.ф.-м.н. за ценные советы и справедливые замечания, за поддержку и непосредственное участие в обсуждении результатов.

Автор благодарит к.т.н. **Бирюкову И.В.** за предоставление образцов для исследований.

Благодарю за моральную поддержку и оказанную помощь при написании работы **Токко О.В.** доцента, к.ф.-м.н. ФТИ ПетрГУ и **Смирнова М.В.** инженера-исследователя ИХТРЭМС КНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chenyu G. Advances in lithium niobate photonics: development status and perspectives/G. Chenyu, G. Chen, N. Li, J. Da Ng, Hong-Lin Lin, Y. Zhou , Y. Hsing Fu et al.//Advanced Photonics. – 2022. – V.4(3). – P. 034003.
2. Евдокимов С.В. Аномалии пироэлектрических свойств кристаллов LiNbO₃ конгруэнтного состава/С.В. Евдокимов, Р.И. Шостак, А.В. Яценко//Физика твёрдого тела. – 2007. – Т.49. – № 10. – С. 1866-1870.
3. Литвинова М.Н. Преобразование широкополосного ИК-излучения в кристаллах ниобата лития стехиометрического и конгруэнтного состава/М.Н. Литвинова, А.В. Суюй, В.В. Криштоп, Н.В. Сидоров//Наука и Образование. – 2012. – № 7. – С. 325-330.
4. Симонов В.И. Физическими свойствами кристаллов можно управлять/В.И. Симонов//Природа. –2003. –№ 11. – С. 4-10.
5. Суюй А.В. Преобразование широкополосного теплового излучения кристаллами ниобата лития разного состава/А.В. Суюй, М.Н. Литвинова, П.С. Гончарова, Н.В. Сидоров и др.//Журнал технической физики. – 2013. – Т.83. – № 5. – С. 109-113.
6. Mkhitarian N. Electro-optic properties of singly and doubly doped lithium niobate crystal by rare earth elements for optoelectronic and laser applications/N. Mkhitarian, J. Zaraket, N. Kokanyan, E. Kokanyan, M. Aillerie//The European Physical Journal Applied Physics. – 2019. – V.85(3). – P. 30502.
7. Abarkan M. Electro-optic and dielectric properties of Zirconium-doped congruent lithium–niobate crystals/M. Abarkan, M. Aillerie, N. Kokanyan, C. Teyssandier, E. Kokanyan//Optical materials express. – 2014. – V.4(1). – P. 179-189.
8. Теплякова Н.А. Структурная и оптическая однородность, фоторефрактивные свойства конгруэнтного и стехиометрического кристаллов ниобата лития/Н.А. Теплякова, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников//Перспективные материалы. – 2016. – №.4. – P. 19-27.
9. Volk T. Lithium Niobate. Defects, Photorefracton and Ferroelectric Switching, 1st ed./T. Volk, M. Wöhlecke. – Berlin: Springer, 2009. – 249 p..
10. Sun Wen-Bao Crystalline phase, profile characteristics and spectroscopic properties of Er³⁺/Tm³⁺-diffusion-codoped LiNbO₃ crystal/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.

11. Kong T. Linear Tuning of Phase-Matching Temperature in LiNbO₃:Zr Crystals by MgO Co-Doping/T. Kong, H. Liu, L. Xue, W. Wang, S. Saeed, D. Zheng, S. Liu, S. Chen, L. Zhang, Y. Kong and J. Xu//Materials. –2019. – V.12. – № 24. – P.4155.
12. Zheng D. Real-time dynamic holographic display realized by bismuth and magnesium co-doped lithium niobate/D. Zheng, W. Wang, S. Wang, D. Qu, H. Liu, Y. Kong, S. Liu, S. Chen, R. Rupp and J. Xu//Applied Physics Letters. – 2019. – V.114. – № 24. – P. 241903.
13. Sánchez-Dena O. Lithium Niobate Single Crystals and Powders Reviewed—Part II/O. Sánchez-Dena, S. David Villalobos-Mendoza, R. Farías and C. David Fierro-Ruiz//Crystals. – 2020. – V.10. – P. 990.
14. Chen Y. Effect of Mg concentration on the domain reversal of Mg-doped LiNbO₃/Y. Chen, W. Yan, J. Guo, S. Chen, G. Zhang et al.// Applied Physics Letters. – 2005. – V.87. – P. 212904.
15. Kokanyan E. P. Reduced photorefraction in hafniumdoped single-domain and periodically poled lithium niobate crystals/E.P. Kokanyan, L. Razzari, I. Cristiani, V. Degiorgio, and J.B. Gruber// Applied Physics Letters. – 2004. – V.84. – P. 1880-1882.
16. Kumaragurubaran S. Domain inversion and optical damage in Zn doped near-stoichiometric lithium niobate crystal/S. Kumaragurubaran, S. Takekawa, M. Nakamura, S. Ganesamoorthy, K. Terabe, and K. Kitamura//Conference on Lasers and Electro-Optics. – 2005. – P. 393-395.
17. Палатников М.Н. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития/М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова. – Апатиты: КНЦ РАН, 2017. – 241 с.
18. Xue D. Chemical bond analysis of the second order nonlinear optical behavior of Zn-doped lithium niobate/D. Xue, K. Betzler, H. Hesse//Optics Communications. – 2000. – P. 167-173.
19. Volk T. Optical-damage-resistant impurities (Mg, Zn, In, Sc) in lithium niobate/T. Volk, M. Wöhlecke, N. Rubinina, A. Reichert and N. Razumovski//Ferroelectrics. – 1996. – V.138. – P. 291-300.
20. Zlokazov V.B. MRJA – a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra/V.B. Zlokazov, V.V. Chernyshev// Journal of Applied Crystallography. – 1992. – V.25. – P.447-451.
21. Van V.J. Quantum Dielectric Theory of Electronegativity in Covalent Systems. I. Electronic Dielectric Constant/V.J. Van//Physical review. – 1969. – V.182. – №3. – P. 891-905.
22. Levine B.F. d-Electron Effects on Bond Susceptibilities and Ionicities/B.F. Levine // Physical review. B. – 1973. – V.7. – №7. – P. 2591-2600.

23. Levine B.F. Bond-Charge Calculation of Nonlinear Optical Susceptibilities for Various Crystal Structures/ B.F. Levine// Physical review B. – 1973. – V. 7. – № 6. – P. 2600-2626.
24. Levine B.F. Bond susceptibilities and ionicities in complex crystal structures/B.F. Levine//Journal of chemical physics. – 1973. – V. 59. – №3. – P. 1463-1486.
25. Matthias B.T. Ferroelectricity in the Ilmenite Structure/B.T. Matthias, J.P. Remeika//Physical review. – 1949. – V. 76. – P. 1886-1887.
26. Bailey P. Measurement of the proton structure function F_2 at very low Q^2 at HERA/P. Bailey, J. Breitweg, S. Chekanov, M. Derrick, D. Krakauer, S. Magil et. al.//Physics Letters B. – 2000. – V. 487. – I. 1-2. – P. 53-73.
27. Megaw H.D. Ferroelectricity and crystal structure. II/H.D. Megaw//Acta Crystallographica. – 1954. – V. 7. – P. 187-194.
28. Megaw H.D. Ferroelectricity in crystals, 1st ed./H.D. Megaw. – London: Methuen, 1957. – 220 pp.
29. Megaw H.D. A note on the structure of lithium niobate, LiNbO_3 /H.D. Megaw//Acta Crystallographica A. – 1968. – V.24. – P. 583-588.
30. Shiozaki Y. Powder neutron diffraction study of LiNbO_3 /Y. Shiozaki, T. Mitsui//Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1963. – №24. – P.1057-1061.
31. Abrahams S.C. Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24°C /S.C. Abrahams, J.M. Reddy, J.L. Bernstein// Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1966. – V.27. – P. 997-1012.
32. Abrahams S.C. Ferroelectric Lithium Tantalate. 1. Single crystal X-ray diffraction study at 24°C /S.C. Abrahams, J.M. Reddy, J.L. Bernstein// Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1967. – V.28. – P. 1685-1692.
33. Abrahams S.C. Defect structure dependence on composition in Lithium Niobate/S.C. Abrahams, P. Marsh//Acta Crystallographica. – 1986. – B.42. – P. 61-68.
34. Boysen H.A. Neutron Powder Investigation of the High-Temperature Structure and Phase Transition in LiNbO_3 /H.A. Boysen, F.A. Altorfer// Acta Crystallographica. – 1994. – B.50. – P. 405-414.

35. Попова Е.А. Кристаллохимия и физические свойства минералов и синтетических соединений со структурой типа перовскита: дис... канд. геол.-мин. наук/Попова Елена Алексеевна. – СПб., 2018. – 354 с.
36. Sánchez-Dena O. Lithium Niobate Single Crystals and Powders Reviewed—Part I/O. Sánchez-Dena, C. David Fierro-Ruiz, S. David Villalobos-Mendoza, Diana María Carrillo Flores, José Trinidad Elizalde-Galindo and Rurik Farías//Crystals. – 2020. – V.10. – P. 973.
37. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики: учебное пособие для вузов/А. А. Блистанов. – Москва: МИСИС, 2013. – 432 с.
38. Boyland A.J. Microstructuring and domain-engineering in lithium niobate using combinations of light, etching and poling: degree of Doctor of Philosophy/Alexander John Boyland. – Southampton: University of Southampton, 2003. – 134 p.
39. Abrahams S.C. Atomic Displacement Relationship to Curie Temperature and Spontaneous Polarization in Displacive Ferroelectrics/S.C. Abrahams, S.K. Kurtz, P.B. Jamieson//Physical review. – 1968. – V.172. – P. 551.
40. Ballman A.A. Growth of Piezoelectric and Ferroelectric Materials by the Czochralski Technique/A.A. Ballman//Journal of American Ceramic Society. – 1965. – V.48. – №2. – P. 112-113.
41. O'bryan H.M. Congruent Composition and Li-Rich Phase Boundary of LiNbO_3 /H.M. O'bryan, P. K. Gallagher, C. Brandle// Journal of American Ceramic Society. – 1985. – V.68. – №9. – P. 493-496.
42. Iyi N. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions/N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J.K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano, S. Kimura//Journal of solid state chemistry. – 1992. – №101. – P. 340-352.
43. Fay H. Dependence of second-harmonic phase-matching temperature in LiNbO_3 crystals on melt composition/H. Fay, W.J. Alford, H.M. Dess//Journal Physics Letters. – 1968. – V.12. – P. 89-92.
44. Lerner P. Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium/P. Lerner, C. Legras, J.P. Dumas//Journal of Crystal Growth. – 1968. – V. 3. – P. 231-235.
45. Ahrens L.H. The use of ionization potentials Part 1. Ionic radii of the elements/L.H. Ahrens//Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1952. – V. 2. – P. 155-169.
46. Peterson C.E. Nb NMR Linewidths in nonstoichiometric Lithium Niobate/C.E. Peterson, A. Carnevale//Journal of Chemical Physics. – 1972. – V.56. – P. 4848-4851.

47. Limb Y. Composition and electrical properties in LiNbO_3/Y . Limb, K.W. Cheng, D.M. Smyth//Ferroelectrics. – 1981. – V.38. – P. 813-816.
48. Zotov N. Cation substitution models of congruent LiNbO_3 investigated by X-ray and neutron powder diffraction/N. Zotov, H. Boysen, F. Frey, T. Metzger, E. Born//Journal of Physics and Chemistry Solids. – 1994. – V.55. – P. 145-152.
49. Donnerberg H. Computer-simulation studies of intrinsic defects in LiNbO_3 crystals/H. Donnerberg, O.F. Schirmer, S.M. Tomlinson, R.A. Catlow//Physical Review B. – 1989. – V.40. – № 17. – P. 909-916.
50. Abdi F. Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure LiNbO_3 and its relationship to optical properties/F. Abdi, M.D. Fontana, M. Aliierie, P. Bourson//Journal of Applied Physics A. – 2006. – V.83. – № 3. – P. 427-434.
51. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно оптический кристалл ниобата лития. – М.: Наука, 1987. – 262с.
52. Smyth D.M. a Defects and transport in $\text{LiNbO}_3/\text{D.M. Smyth}$ //Ferroelectrics. – 1983. – V.50. – P. 93-102.
53. Maaidar K. Stoichiometry-related defect structure in lithium niobate and lithium tantalite/K. Maaidar, N Masaif and A Khalil//Indian Journal of Physics. – 2020. – V.95. – № 2. – P. 1-6.
54. Kong Y. Ilmenite-like stacking defect in nonstoichiometric lithium niobate crystals investigated by Raman scattering spectra/Y. Kong, J. Xu, X. Chen, C. Zhang, W. Zhang and G. Zhang//Journal of Applied Physics. – 2000. – V.87. – № 9. – P. 4410-4414.
55. Kumada N. LiNbO_3 with Ilmenite-Type Structure Prepared via Ion-Exchange Reaction/N. Kumada, N. Ozawa, F. Muto, N. Kinomura//Journal of solid state chemistry. – 1985. – V.57. – P. 267-268.
56. Ko J. High-Pressure Phase Transition in MnTiO_3 from the Ilmenite to the LiNbO_3 Structure/J. Kom, C.T. Prewitt//Physics and Chemistry of Minerals. – 1988. – V.15. – P. 355-362.
57. Kumada N. Crystal Structures of Ilmenite Type LiNbO_3 and $\text{NaNbO}_3/\text{N. Kumada, N. Kinomura, F. Muto}$ //日本セラミックス協会学術論文誌. – 1990. – V.98. – № 4. – P. 384-388.
58. Donnerberg H.J. Defects in LiNbO_3 – II. Computer simulation/H.J. Donnerberg, S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow//Journal of Physics and Chemistry Solids. – 1991. – V. 52. – I. 1. – P. 201-210.

59. Baran E.J. Vibrational spectra of the ilmenite modifications of LiNbO_3 and NaNbO_3 /E. J. Baran, I.L. Botto, F. Muto, N. Kumada, N. Kinomura//Journal of materials science letters. – 1986. – V.5. – P. 671-672.
60. Ландсберг Г.С. Оптика: учебное пособие для вузов/Г.С. Ландсберг. – 6-е изд., стереот. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.- 848 с.
61. Ashkin A. Optically-induced refractive index inhomogeneities in LiNbO_3 and LiTaO_3 /A. Ashkin, G.D. Boyd, D J. M. ziedzic//Applied Physics Letters. – 1966. – V.9. – № 1. – P. 72-74.
62. Крук А.А. Структурный беспорядок и оптические процессы в кристаллах ниобата лития с низким эффектом фоторефракции: дис. ... канд. физ.-мат. наук:01.04.07/Крук Александр Александрович. – Апатиты, 2015. – 168 с.
63. Пономарёв Р.С. Структурная модель дрейфовых явлений в интегрально-оптических схемах на основе HxLi1-xNbO_3 канальных волноводов: дис. ... канд. физ.-мат. наук:01.04.07 /Пономарев Роман Сергеевич. – Пермь, 2014. – 148 с.
64. Prakash S. Tunable photonic band gaps in Lithium Niobate slab waveguide through Lamb waves/S. Prakash, G. Sharma, G.C. Yadav, V. Singh//Optical and Quantum Electronics. – 2018. – V.50. – P. 332.
65. Брыксин В.В Теория фоторефрактивного резонанса/В.В Брыксин, М.П. Петров//Физика твердого тела. – 1998. – Т8. – №8– С. 1450-1459.
66. Сюй,А.В. Запись изображения в легированных кристаллах ниобата лития/А.В. Сюй, В.И. Строганов, В.В. Лихтин//Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – вып. 7. – С. 1382-1384.
67. Ling F. Effect of UV light on multiplexing holograms in near-stoichiometric $\text{LiNbO}_3\text{:Ce:Fe}$ /B. Wang, C. Xiang Guan, G. Tao, T. Dong Dong, W. Yuan, N. Sun//Optics Communications. – 2004 . – V.241. – С. 293-298
68. Xu Z. Growth and photorefractive properties of near-stoichiometric Pr:Ce codoping lithium niobate crystals/Z. Xu, X. Zhang, S. Zhang, L. Jin, J. Tong, J. Gao//Optik. – 2015. –V.126 . – С. 1591-1594.
69. Yue X. Role of cerium in lithium niobate for holographic recording/X. Yue, A. Adibi, T. Hudson, K. Buse, and D. Psaltis//Journal of applied physics. – 2000. – V.87. – №9.
70. Aillerie M. Photorefractive Damage in Congruent LiNbO_3 . Part I. Zinc Doped Lithium Niobate Crystals/M. Aillerie, P. Bourson, M. Mostefa, F. Abdi, M.D. Fontana//J. Phys.: Conf. Ser. – 2013. – V.416. – P.1-10.

71. Volk T. Photorefractive properties of $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ crystals related to the defect structure/T. Volk, B. Maximov, T. Chernaya, N. Rubinina, M. Wöhlecke, V. Simonov//Journal of applied physics. – 2001. – В.72. – P. 647-652.
72. Черная Т.С. Атомы Zn в ниобате лития и механизмы их вхождения в кристалл/Т.С. Черная, Б.А. Максимов, Т.Р. Волк, Н.М. Рубинина, В.И. Симонов//Письма в ЖЭТФ. – 2001. – Т. 73.– №2. – С. 110-113.
73. Villalobos Mendoza, S.D. Iron-Doped Lithium Tantalate Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering: A Study of Iron Role in the Structure and the Derived Magnetic Properties/S.D. Villalobos Mendoza, J.T. Holguín Momaca, J.T. Elizalde Galindo, D.M. Carrillo Flores, S.F. Olive Méndez and J.R. Farías Mancilla//Crystals. – 2020. – V.10. – P. 50.
74. Koyama C. Investigation of defect structure of impurity-doped lithium niobate by combining thermodynamic constraints with lattice constant variations/C. Koyama, K. Maeda, S. Uda, Jun Nozawa, K. Fujiwara//Journal of applied physics. – 2015. – V.117. – № 1. – P. 014102.
75. Chia C.-T. Substitution mechanism of ZnO-doped lithium niobate crystal determined by powder xray diffraction and coercive field/C.-T. Chia, C.-C. Lee, P.-J. Chang, M.-L. Hu and L. J. Hu//Applied Physics Letters. – 2005. – V.86. – № 1. – P.182901.
76. Wang W. Effect of Defects on Spontaneous Polarization in Pure and Doped LiNbO_3 : First-Principles Calculations/W. Wang, D. Zheng, M. Hu, S. Saeed, H. Liu, Y. Kong, L. Zhang and J. Xu//Materials. – 2019. – V.12. – P.100.
77. Kim S. Domain reversal and nonstoichiometry in lithium tantalite/S. Kim, V. Gopalan, K. Kitamura, Y. Furukawa//Journal of applied physics. – 2001. – V.90. – P.2949-2963.
78. Xu H. Structure and diffusion of intrinsic defect complexes in LiNbO_3 from density functional theory calculations/H. Xu, D. Lee, S.B. Sinnott, V. Dierolf, V. Gopalan, S.R. Phillpot//Journal of Physics: Condensed Matter. – 2010. – V.22. – P.135002.
79. Volk T.R. Optical and non-linear optical investigations in $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ and $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ /T.R. Volk, N.M. Rubinina, V.I. Pryalkin, V.V. Krasnikov, V.V. Volkov//Ferroelectrics. – 1990. – V.109. – P.345-350.
80. Xue D. Bond-charge calculation of nonlinear optical susceptibilities of LiXO_3 type complex crystals/D. Xue, S. Zhang//Chemical Physics. –1998. – V. 226. – P. 307-318.
81. Gao F. Investigation of bond properities in LiNbO_3 /F. Gao//Journal of Inorganic Materials. – 2001. –V.16.– №1. – P.45-47.

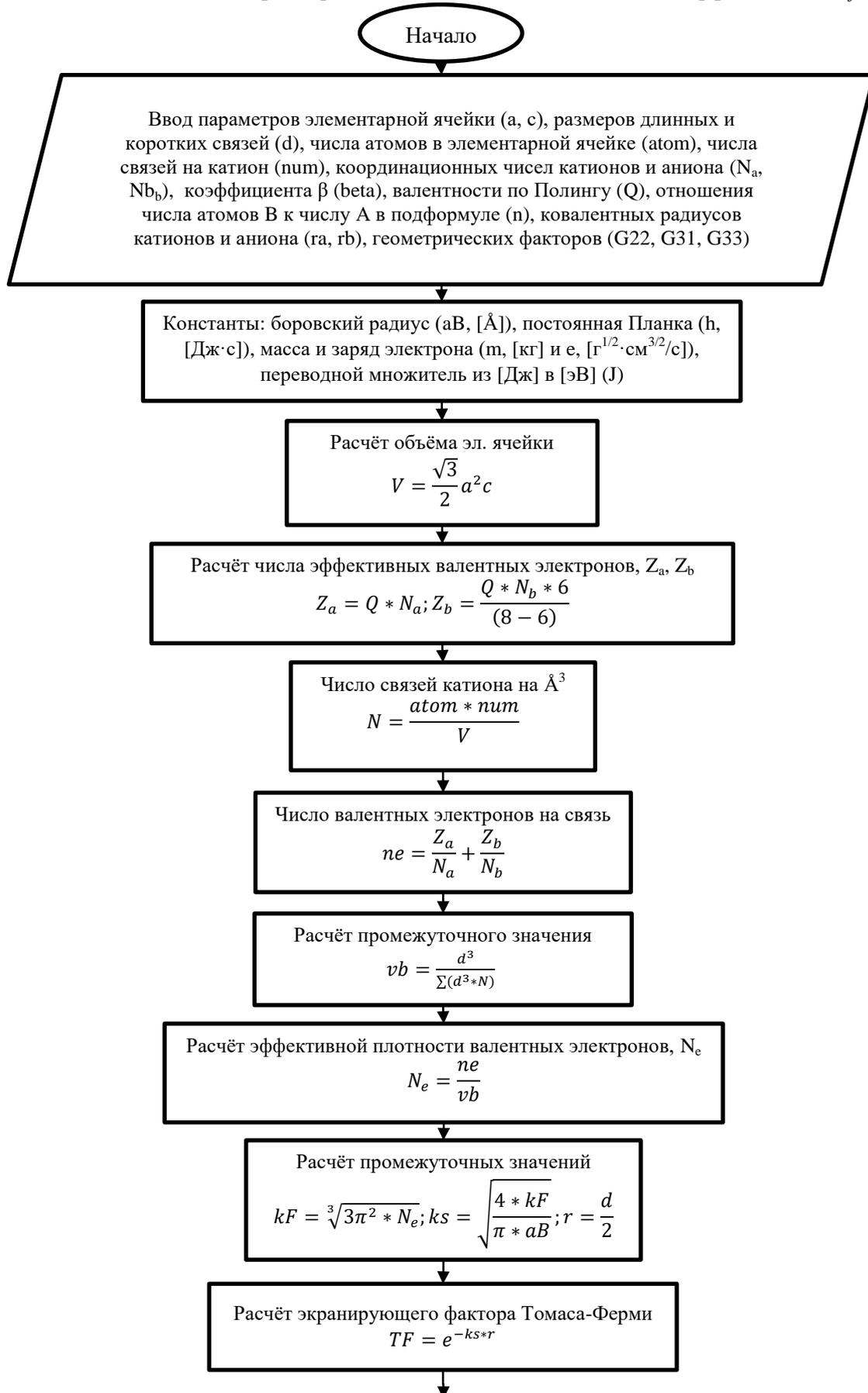
82. Xue D. Second order nonlinear optical properties of In-doped lithium niobate/D. Xue, K. Betzler, H. Hesse//*Journal of Applied Physics*. – 2001. – V.89. – P. 849-854.
83. Milori D.M.B.P. Optical and ESR study of Er^{3+} in LiNbO_3 /D.M.B.P. Milori, I.J. Moraes, A.C. Hernandez, R.R. de Souza, M. Siu Li, M.C. Terrile and G.E. Barberis//*Physical Review B*. – 1995. – V.51. – P.3206.
84. Li A.H. Two-photon-excited luminescence in a Tb^{3+} -doped lithium niobate crystal pumped by a nearinfrared femtosecond laser/A.H. Li, Z. Zheng, Q. Lü, L. Sun, W.-Z. Wu, W.-l. Liu, Y. Yang, T. Lü//*Optics letters*. – 2008. – V.33. – №9. – P.1014-1016.
85. Mignotte C. Structural characterization for Er^{3+} -doped oxide materials potentially useful as optical devices/C. Mignotte//*Applied Surface Science*. – 2004. – V.226. – P.335-370.
86. Ntifiez L. Site-selective up-conversion in $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$ /L. Ntifiez, B. Herrero, R. Duchowicz, G. Lifante, J.O. Tocho, F. Cussoa//*Journal of Luminescence*. – 1994. – V.60-61. – P.81-84.
87. Bodziony, T. EPR and optical measurements of weakly doped $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$ / T. Bodziony, S.M. Kaczmarek//*Physica B*. – 2007. – V.400. – P.99-105.
88. Bermudez V. Er incorporation into congruent LiNbO_3 crystals/V. Bermudez, M. Serrano, J. Tornero, E. Dieguez//*Solid State Communications*. – 1999. – V.112. – P.699-703.
89. Ryba-Romanowski W. Influence of temperature on luminescence of terbium ions in LiNbO_3 /W. Ryba-Romanowski, S. Golab, G. Dominiak-Dzik, M. Palatnikov, N. Sidorov//*Applied Physics Letters*. – 2001. – V.78. – №22. – P.3610-3611.
90. Бирюкова И.В. Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития: дис. ... канд.техн.наук: 05.17.01/Бирюкова Ирина Викторовна. – Апатиты, 2005. – 132 с.
91. Палатников М.Н. Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития/М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, И.В. Бирюкова, О.Б. Щербина, В.Т. Калинин//*Перспективные материалы*. – 2011. – №2. – С. 93-97.
92. Palatnikov M.N. The search of homogeneity of LiNbO_3 crystals grown of charge with different genesis/M.N. Palatnikov, I.V. Birukova, S.M. Masloboeva, O.V. Makarova, D.V. Manukovskaya, N.V. Sidorov//*Journal Crystal Growth*. – 2014. – V.386. – P.113-118.
93. Palatnikov M.N. Some fundamental points of technology of lithium niobate and lithium tantalite single crystals/M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov//*Oxide Electronics and Functional Properties of Transition Metal Oxides: Chapter II*. – USA: NOVA Science Publishers, 2014. – P. 31-168

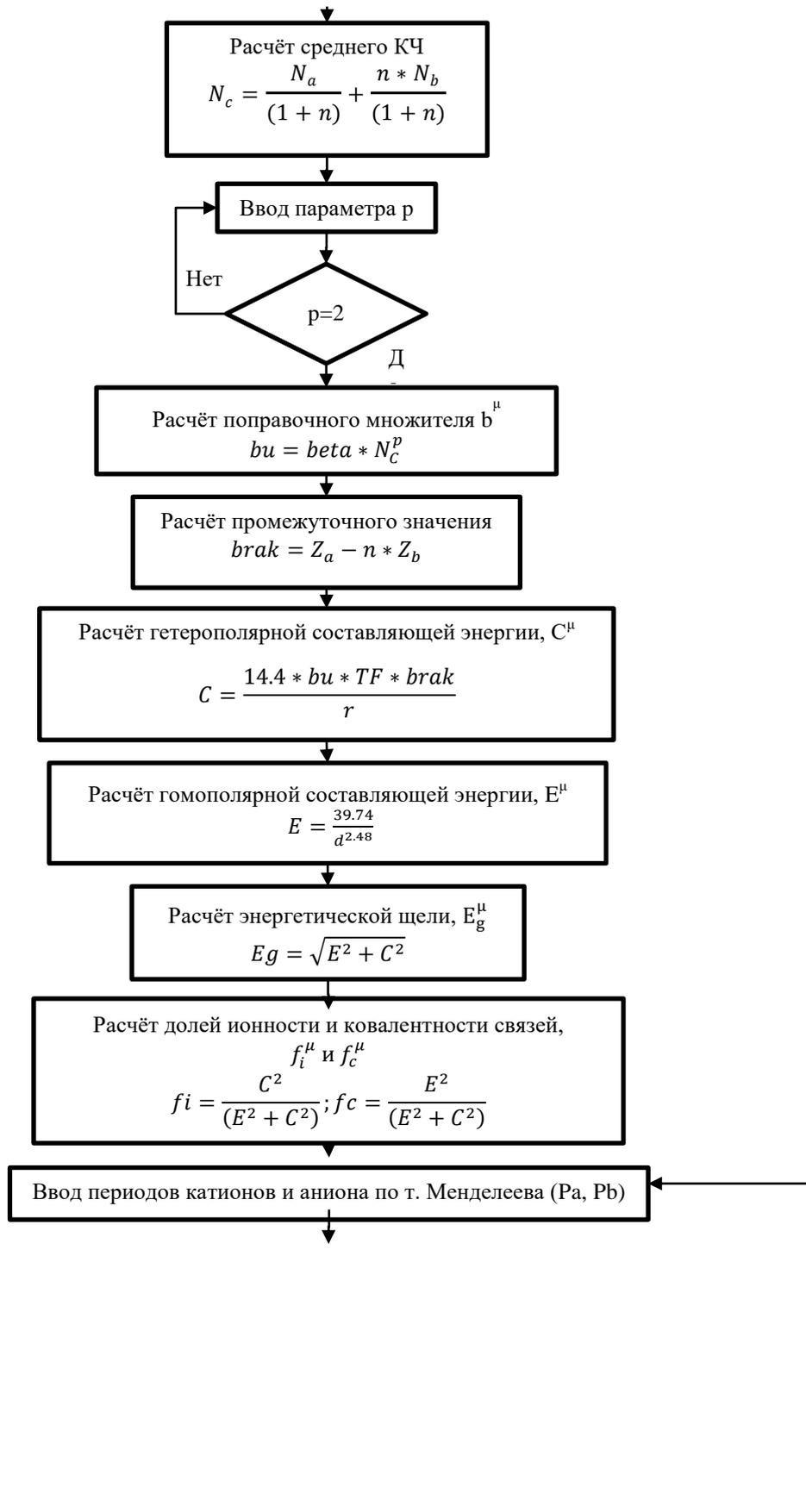
94. Баласанян Р.Н. Способ выращивания монокристаллов ниобата лития: а.с. 845506 СССР, СЗОВ 15/00 (2000.01) / Р.Н. Баласанян, Э.С. Вартамян, В.Т. Габриелян, Л.М. Казарян; заявитель и патентообладатель Институт физических исследований АН Армянской ССР. – № 2759196/26; заявл. 29.03.1979; опубл. 27.02.2000, Бюл. № 6. – 1 с.
95. Palatnikov M.N. Growth and concentration dependencies of rare-earth doped lithium niobate single crystals/M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, N.V. Sidorov, A.V. Denisov, V.T. Kalinnikov, P.G.R. Smith, V. Ya. Shur//Journal of Crystal Growth. – 2006. –V.291. – P.390-397.
96. Маслобоева С.М. Синтез и исследование строения оксида ниобия (V), легированного катионами Mg^{2+} и Gd^{3+} /С.М. Маслобоева, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Л.Г. Арутюнян, П.Г. Чуфырев//Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56. – № 8. – С. 1264-1268
97. Бобрева Л.А. Получение и исследование структурных особенностей кристалла $LiNbO_3:Zn$ (2.12 мас.% Zn)/Л.А. Бобрева, С.М. Маслобоева, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников//Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – № 10. – С. 124-132.
98. Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures /H.M. Rietveld//Journal of Applied Crystallography. – 1969. – V. 2. – P. 65-71.
99. Rietveld H.M. Line profiles of Neutron Powder-diffraction Peaks for Structure Refinement/H.M. Rietveld//Acta Crystallographica. – 1967. – V.22. – P. 151-152.
100. Larson A.C. General Structure Analysis System (GSAS)/A.C. Larson, R.B.Von Dreele. – Los Alamos: Los Alamos National laboratory LAUR 86-748, 2004. – 150pp.
101. Hill R.J. A Computer Programm for Rietveld Analysis of Fixed Wavelength X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns/R.J. Hill, C.J. Howard//Australian Atomic Energy Commission (ANSTO) report No. M112, Lucas Heights Research Laboratories, 1997. - 25pp.
102. Rodríguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr)/J. Rodríguez-Carvajal//Newsletter. – 2001. – 26. -P.12-19.
103. Pawley G.S. Unit-cell refinement from powder diffraction scans/G.S. Pawley //Journal of Applied Crystallography. – 1981. – V. 14(6). – P. 357-361.
104. Järvinen M. Application of Symmetrized Harmonics Expansion to Correction of the Preferred Orientation Effect/M. Järvinen// Journal of Applied Crystallography. – 1993. – V. 26. – P. 525-531.

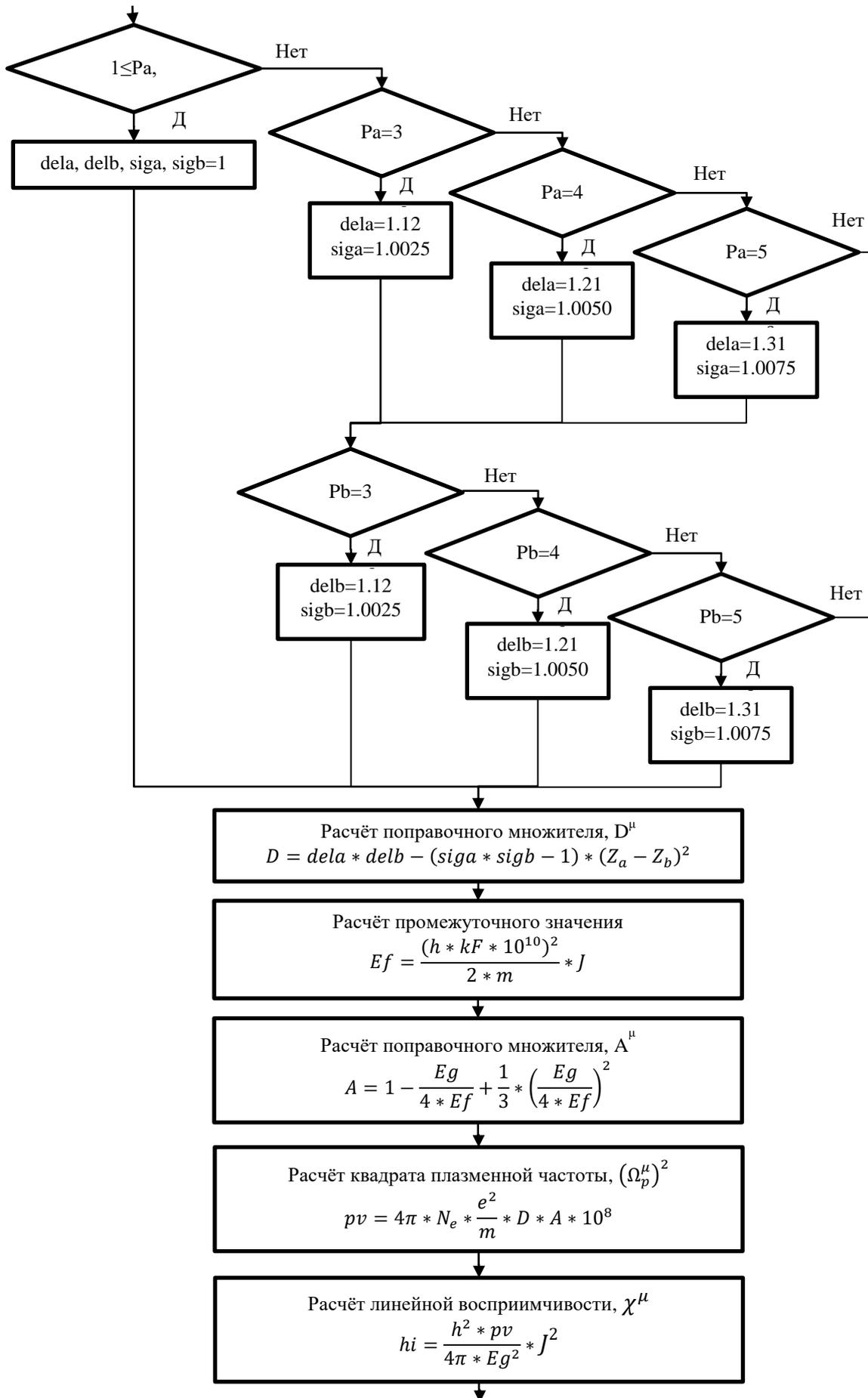
105. Järvinen M.A. Surface-Layer Texture Model for Correction of the Preferred-Orientation Effect/M. Järvinen//Journal of Applied Crystallography. – 1995. – V. 28. – P. 400-407.
106. Русаков А.А. Рентгенография металлов/А.А. Русаков. – М.: Атомиздат, 1977. – 479с.
107. Fingerland A. Method of moments in analysis of X-ray/A. Fingerland//Inst. of Tech. Phys. Czech. Acad. Sci., Prague. – 1960. – P.233-239.
108. Mitra G.B. Theoretical Model of Diffraction Line Profiles as Combinations of Gaussian and Cauchy Distributions/G.B. Mitra//Journal of Crystallization Process and Technology. – 2014. –Т4. –P.145-155.
109. Габбасов Н.С. Обобщенный метод моментов для одного класса интегральных уравнений третьего рода/Н.С. Габбасов, С.А. Соловьева//Дифференциальные уравнения. – 2006. – Т. 42. – № 10. – С. 1416-1423.
110. Сизмин Д.В. Нелинейная оптика: учебно-методическое пособие/Д.В. Сизмин. – Саров: СарФТИ, 2015. – 147 с.
111. Булгакова С.А. Нелинейно-оптические устройства обработки информации: учеб. пособие/С.А. Булгакова, А.Л. Дмитриев. – М.: Наука, 1985. – 200 с.
112. Коренева, Л.Г. Нелинейная оптика молекулярных кристаллов / Л.Г. Коренева, В.Ф. Золин, Б.Л. Давыдов. – М.: Наука, 1985. – 200 с.
113. Подвиллов Е.В. Нелинейная фотоника: учеб. пособие/Е.В. Подвиллов, С.В. Смирнов. - Новосибирск: НГУ, 2020. - 53 с.
114. Phillips J.C. Ionicity of the Chemical Bond in Crystals/J.C. Phillips//Reviews of Modern Physics. – 1970. – V.42. – P.317.
115. Zhang S.Y. Investigation of chemical bonds on complex crystals/S.Y. Zhang//Chinese Journal of Chemical Physics.– 1991. – V.4. – №2. – P. 109-115.
116. Pikoul O. Determination of optical sign of a crystal by conoscopic method/O. Pikoul//Journal of Applied Crystallography. – 2010. – V.43. – P. 949-954.
117. Allman R. The introduction of structure types into the Inorganic Crystal Structure Database ICSD/R. Allman//Acta Crystallographica. – 2007. – A.63. – P. 412-417.
118. Сидоров Н.В. Фононные спектры монокристаллов ниобата лития /Н.В. Сидоров, Б.Н. Маврин, П.Г. Чуфырев, М.Н. Палатников. – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2012. – 213 с.

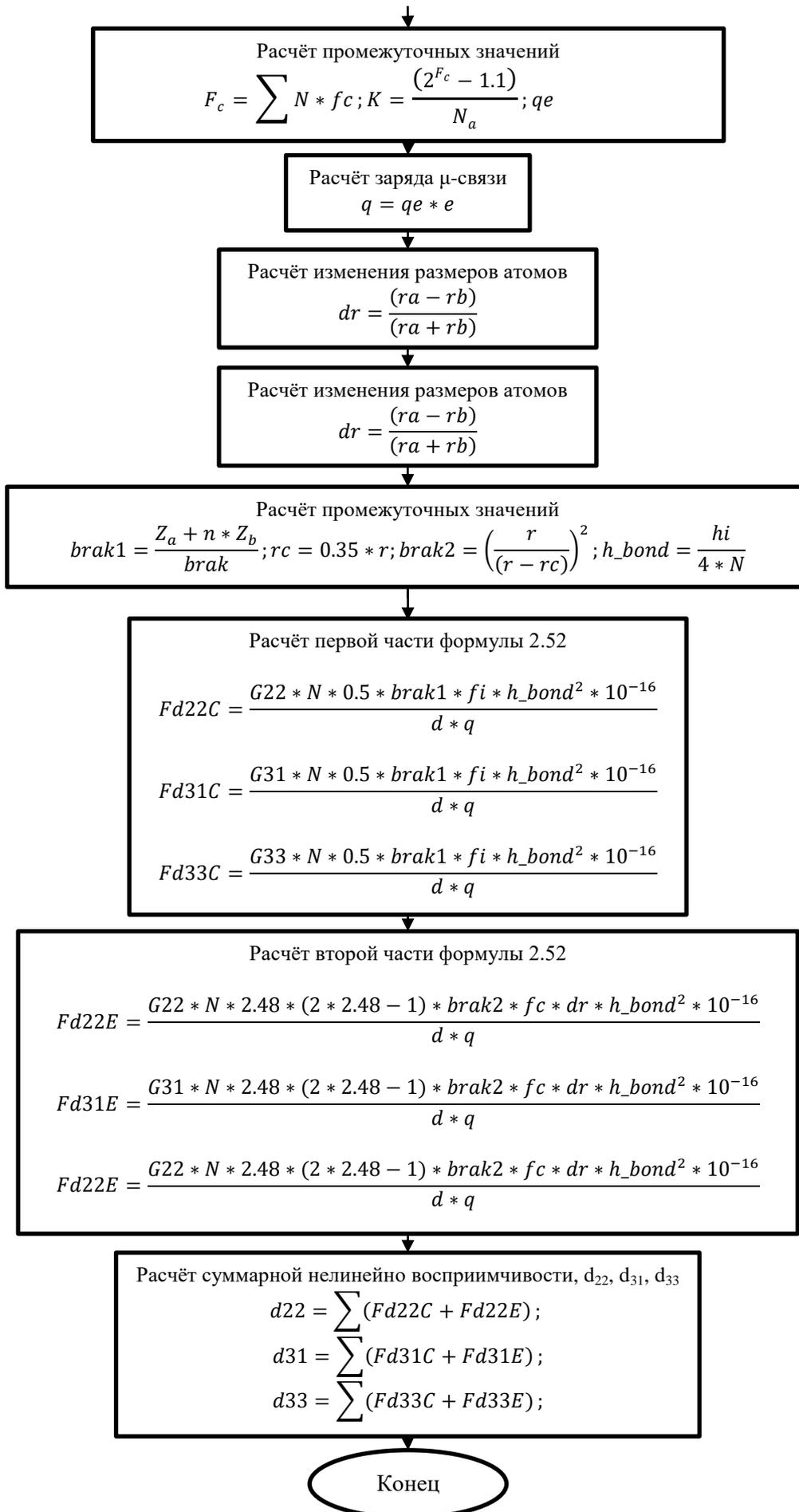
119. Xue D. The effect of stoichiometry on nonlinear optical properties of LiNbO_3 /D. Xue, S. Zhang//*Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1997. – V. 9. – P. 7515-7522.
120. Klein R.S. Absolute non-linear optical coefficients of LiNbO_3 for near stoichiometric crystal compositions/R.S. Klein, G.E. Kugel, A. Maillard, K. Polgar, A. Peter//*Optical Materials*. – 2003. – V. 22. – I. 2. – P. 171-174.
121. Miller R.C. Dependence of Second-Harmonic-Generation Coefficients of LiNbO_3 on Melt Composition/R.C. Miller, W.A. Nordland//*Journal of Applied Physics*. – 1971. – V. 42. – N 11. – P. 4145-4147.
122. Алешина Л.А. Рентгеновский анализ кристаллов/Л.А. Алёшина, О.Н. Шиврин. – Palmarium Academic Publishing, 2012. – 412 с.
123. Эльбаум К. Субструктура кристаллов, выращенных из расплава//УФН. – 1963. – Т. 79. – Вып. 3. – С. 545-584.
124. Палатников М.Н. Выращивание сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3\langle\text{Zn}\rangle$ /М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, О.В. Макарова, В.В. Ефремов, О.Э. Кравченко, В.И. Скиба, Н.В. Сидоров, И.Н. Ефремов//*Неорганические материалы*. – 2015. – Т. 51.– №4. – С. 428-432.
125. Palatnikov M.N. Growth of heavily doped $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ crystals/M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, O.V. Makarova, V.V. Efremov, O.E. Kravchenko, V.I. Skiba, N.V. Sidorov, I.N. Efremov//*Inorganic Materials*. – 2015. – V. 51 – P.375-379.
126. Voskresenskii V.M. Modeling of Cluster Formation in Nonlinear Optical Lithium Niobate Crystal/V.M. Voskresenskii, O.R. Starodub, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, B.N. Mavrin//*Crystallography Reports*. – 2011. – V. 56. – №2. – P. 221-226.
127. Kaczmarek S.M. Low symmetry centers in LiNbO_3 doped with Yb and Er/S.M. Kaczmarek, T. Bodziony//*Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2008. – V. 354. – P. 4202-4210.
128. Палатников М.Н. Выращивание и концентрационные зависимости свойств кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ /М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, О.Б. Щербина, Н.В. Сидоров//*Kristallografiya*. – 2016. – V. 61. – №6. – P. 999-1008.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Алгоритм расчёта нелинейно-оптических коэффициентов d_{ij} 







Приложение 1.1 – Блок-схема алгоритма реализованного в программе для расчёта нелинейно-оптических коэффициентов ниобата лития

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Рассчитанные значения линейной восприимчивости χ и тензорные нелинейно-оптические коэффициенты d_{ij} для LiNbO_3 , легированных цинком методом прямого и гомогенного легирования, а также для LiNbO_3 , легированных редкоземельными элементами (Er, Tb).

Приложение 2.1 – Теоретически рассчитанные значения линейной восприимчивости и тензорные нелинейно-оптические коэффициенты для $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных методом прямого легирования

	Пар. связи	(1-x)(LiNbO ₃)				(x/2)(ZnNb ₂ O ₆)				$\sum d_{ij}$, см/статВ $\times 10^{-9}$
		Li-O (l)	Li-O (s)	Nb-O (l)	Nb-O (s)	Zn-O (l)	Zn-O (s)	Nb-O (l)	Nb-O (s)	
Образец №1 С _B (Zn) 3.43 мол%	$r_u, \text{Å}$	2.3299	2.1441	2.0849	1.832	2.3198	2.1480	2.0849	1.8320	
	χ^u	3.3434	2.896	5.371	4.2812	4.0961	3.6085	4.5271	3.6599	
	G_{22}^u	-.0431	.0034	-.0588	.0833	-.0436	.0034	-.0588	.0833	
	d_{22}^u	9.5201	-.5485	2.5491	-2.3006	9.4531	-.5628	1.8714	-1.8019	8.9669
	G_{31}^u	0.1703	-0.1314	-0.1872	0.1893	0.1711	-0.1336	-.1872	0.1893	
	d_{31}^u	-37.6166	21.8398	8.1292	-5.2282	-37.0968	22.7833	5.9681	-4.0948	-12.4394
	G_{33}^u	.3902	-.0234	-.2792	.1375	.3857	-.0249	-.2792	.1375	
	d_{33}^u	-86.1892	3.8893	12.1244	-3.7976	-83.6033	4.2463	8.9012	-2.9743	-71.7182
Образец №2 С _B (Zn) 3.95 мол%	$r_u, \text{Å}$	2.2846	2.1305	2.0557	1.8776	2.3284	2.1131	2.0557	1.8776	
	χ^u	3.2139	2.8476	5.3046	4.5253	4.1260	3.5174	4.4317	3.8166	
	G_{22}^u	-0.0395	-0.0052	-0.0531	0.0784	-0.0373	-0.0054	-0.0531	0.0784	
	d_{22}^u	8.2005	0.8497	2.4217	-2.5999	8.2587	0.8843	1.6454	-1.8471	8.5543
	G_{31}^u	0.1720	-0.1399	-0.1878	0.1896	0.1684	-0.1305	0.1720	-0.1399	
	d_{31}^u	-35.7084	22.8604	8.5650	-6.2875	-37.2860	21.3712	5.8192	-4.467	-10.1865
	G_{33}^u	0.3807	-0.0296	-0.2741	0.1396	0.4002	-0.0229	-0.2741	0.1396	
	d_{33}^u	-79.036	4.8368	12.5009	-4.6294	-88.6097	3.7502	8.4932	-3.289	-63.9458
Образец №3 С _B (Zn) 4.54 мол%	$r_u, \text{Å}$	2.3554	2.0971	2.0193	1.9124	2.3655	2.0937	2.0193	1.9124	
	χ^u	3.4025	2.7834	5.0847	4.6211	4.23	3.4601	4.2845	3.9169	
	G_{22}^u	-0.0342	-0.0099	-0.0543	0.0763	-0.0338	-0.01	-0.0543	-0.0342	
	d_{22}^u	7.8587	1.5291	2.1427	-2.4858	7.7861	1.5754	1.553	-1.8516	8.7861
	G_{31}^u	0.1640	-0.1211	-0.1894	0.1911	0.1632	-0.1186	-0.1894	0.1911	
	d_{31}^u	-37.6851	18.7039	7.4739	-6.2258	-37.5943	18.6846	5.417	-4.6374	-17.2169
	G_{33}^u	0.4221	-0.0175	-0.258	0.1547	0.4263	-0.0163	-0.258	0.1547	
	d_{33}^u	-96.9933	2.7029	10.1809	-5.0399	-98.2014	2.568	7.379	-3.7541	-86.6079
Образец №4 С _B (Zn) 5.07 мол%	$r_u, \text{Å}$	2.3557	2.1417	2.0234	1.8817	2.4081	2.1253	2.0234	1.8817	
	χ^u	3.4165	2.8976	5.0931	4.4845	4.3379	3.5288	4.2516	3.7732	
	G_{22}^u	-0.0398	-0.0039	-0.0623	0.0839	-0.0373	-0.0039	-0.0623	0.0839	
	d_{22}^u	9.1787	0.6488	2.41	-2.5185	8.7788	0.6199	1.6698	-1.811	9.3936
	G_{31}^u	0.1642	-0.119	-0.1889	0.1912	0.1597	-0.1064	-0.1889	0.1912	
	d_{31}^u	-37.8678	19.797	7.3073	-5.7394	-37.5866	16.9133	5.0631	-4.1271	-15.9943

	G_{33}^{μ}	0.4201	-0.0165	-0.2621	0.1567	0.4424	-0.0113	-0.2621	0.1567	
	d_{33}^{μ}	-96.8836	2.745	10.1389	-4.7938	-104.122	1.7962	7.0252	3.3824	-85.8369
Образец №5 $C_B(\text{Zn})$ 5.19 мол%	$r_{\mu}, \text{\AA}$	2.3119	2.0357	2.0434	1.9436	2.3181	2.0333	2.0434	1.9436	
	χ^{μ}	3.2645	2.6198	5.2249	4.7826	4.1098	3.3169	4.3085	4.0563	
	G_{22}^{μ}	-0.0237	-0.0235	-0.0339	0.0661	-0.2252	-0.0236	-0.0339	0.0661	
	d_{22}^{μ}	5.058	3.2525	1.4957	-2.4377	5.1776	3.4958	1.0526	-1.7578	7.0839
	G_{31}^{μ}	0.1666	-0.1346	-0.1871	0.1876	0.1662	-0.1322	-0.1871	0.1876	
	d_{31}^{μ}	-35.5551	18.6294	8.2552	-6.9184	-36.7741	19.5823	5.8093	-4.9889	-15.0011
	d_{33}^{μ}	0.4065	-0.0256	-0.2797	0.1253	0.411	-0.024	-0.2797	0.1253	
	d_{33}^{μ}	-86.7537	3.5432	12.3409	-4.6208	-90.9395	3.555	8.6845	-3.3321	-72.6620
Образец №6 $C_B(\text{Zn})$ 4.68 мол%	$r_{\mu}, \text{\AA}$	2.3342	2.1532	2.0288	1.8721	2.346	2.1489	2.0288	1.8721	
	χ^{μ}	3.3612	2.923	5.141	4.4663	4.1718	3.6092	4.3224	3.7882	
	G_{22}^{μ}	-0.0398	-0.0039	-0.0623	0.0839	-0.0373	-0.0039	-0.0623	0.0839	
	d_{22}^{μ}	9.6148	-0.3228	2.6474	-2.4868	9.499	-0.324	1.9223	-1.8801	9.1984
	G_{31}^{μ}	0.1642	-0.119	-0.1889	0.1912	0.1597	-0.1064	-0.1889	0.1912	
	d_{31}^{μ}	-37.4508	20.9965	7.6365	-5.831	-37.3224	20.6853	5.5448	-4.4085	-14.2007
	G_{33}^{μ}	0.4201	-0.0165	-0.2621	0.1567	0.4424	-0.0113	-0.2621	0.1567	
	d_{33}^{μ}	-91.1953	3.1953	10.1633	-5.0223	-92.2956	3.0013	7.3794	-3.7971	-80.4818
Образец №7 $C_B(\text{Zn})$ 4.76 мол%	$r_{\mu}, \text{\AA}$	2.2049	2.0846	2.0550	1.9305	2.3224	2.0304	2.0550	1.9305	
	χ^{μ}	2.9872	2.7099	5.3771	4.8172	4.1232	3.3099	4.4487	4.0096	
	G_{22}^{μ}	-0.0292	-0.0133	-0.0359	0.0602	-0.0249	-0.0145	-0.0359	0.0602	
	d_{22}^{μ}	5.3244	2.0014	1.8464	-2.4773	5.5253	2.1326	1.1278	-1.5588	6.4157
	G_{31}^{μ}	0.1787	-0.159	-0.1885	0.1888	0.1690	-0.135	-0.1885	0.1888	
	d_{31}^{μ}	-32.5846	23.9264	9.6948	-7.7693	-37.5008	19.8554	5.9216	-4.8889	-6.6241
	G_{33}^{μ}	0.342	-0.0498	-0.2664	0.1332	0.3969	-0.0259	-0.2664	0.1332	
	d_{33}^{μ}	-62.3612	7.4939	13.7012	-5.4813	-88.0714	3.8093	8.3688	-3.4491	-45.2442
Образец №8 $C_B(\text{Zn})$ 5.19 мол%	$r_{\mu}, \text{\AA}$	2.2611	2.0935	2.0267	1.9310	2.3531	2.0570	2.0267	1.9310	
	χ^{μ}	3.1399	2.7472	5.2146	4.79	4.2023	3.3702	4.3259	3.9929	
	G_{22}^{μ}	-0.0313	-0.0154	-0.044	0.0693	-0.0281	-0.0161	-0.044	0.0693	
	d_{22}^{μ}	6.2642	2.367	2.0382	-2.7047	6.4263	2.4307	1.2943	-1.7585	7.6902
	G_{31}^{μ}	0.1710	-0.1415	-0.1888	0.1901	0.1641	-0.1232	-0.1888	0.1901	
	d_{31}^{μ}	-34.2228	21.7491	8.7458	-7.4193	-37.5289	18.6	5.5538	-4.8238	-10.9266
	G_{33}^{μ}	0.3864	-0.031	-0.2629	0.1438	0.4221	-0.0186	-0.2629	0.1438	
	d_{33}^{μ}	-77.3316	4.7648	12.1784	-5.6123	-96.5323	2.8081	7.7336	-3.6489	-64.2462
Образец №9 $C_B(\text{Zn})$ 5.84 мол%	$r_{\mu}, \text{\AA}$	2.4119	2.0354	1.9801	1.9715	2.4129	2.0350	1.9801	1.9715	
	χ^{μ}	3.55	2.6491	4.8648	4.8275	4.3689	3.3026	4.1249	4.0952	
	G_{22}^{μ}	-0.0259	-0.0151	-0.0461	0.0633	-0.0259	-0.0151	-0.0461	0.0633	
	d_{22}^{μ}	6.4036	2.0959	1.5877	-2.1466	6.2467	2.1496	1.1896	-1.612	7.5801
	G_{31}^{μ}	0.1601	-0.1107	-0.191	0.1918	0.1601	-0.1107	-0.191	0.1918	
	d_{31}^{μ}	-39.5834	15.3653	6.578	-6.5042	-38.6137	15.7587	4.9289	-4.8843	-23.0892
	G_{33}^{μ}	0.4409	-0.0129	-0.2326	0.1660	0.4409	-0.0129	-0.0129	-0.2326	
	d_{33}^{μ}	-109.009	1.7905	8.0107	-5.6293	-106.338	1.8364	6.0024	-4.2273	100.2560

Приложение 2.2 – Теоретически рассчитанные значения линейной восприимчивости и тензорные нелинейно-оптические коэффициенты для $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных методом гомогенного легирования

Образец №1 $C_B(\text{Zn})$ 3.85 мол%	Пар. связи	(1-x)(LiNbO ₃)				(x/2)(ZnNb ₂ O ₆)				$\sum d_{ij}$, см/статВ $\times 10^{-9}$
		Li-O (l)	Li-O (s)	Nb-O (l)	Nb-O (s)	Zn-O (l)	Zn-O (s)	Nb-O (l)	Nb-O (s)	
$r_u, \text{Å}$		2.217	2.085	2.103	1.891	2.238	2.075	2.103	1.891	
χ^u		3.0238	2.7187	5.5561	4.6066	3.8902	3.4384	4.6589	3.904	
G_{22}^u		-0.0276	-0.0243	-0.0324	0.0756	-0.0268	-0.0246	-0.0324	0.0756	
d_{22}^u		5.0971	3.6402	1.7057	-2.7207	5.3891	3.9278	1.1411	-1.9147	7.4905
G_{31}^u		0.1731	-0.1505	-0.1822	0.1815	0.1713	-0.1463	-0.1822	0.1815	
d_{31}^u		-31.9679	22.5458	9.5921	-6.5318	-34.4457	23.3592	6.4172	-4.5969	-6.1915
G_{33}^u		0.3749	-0.0394	-0.3183	0.0982	0.3845	-0.0353	-0.3183	0.0982	
d_{33}^u		-69.2363	5.9024	16.7573	-3.534	-77.3168	5.6362	11.2107	-2.4871	-48.6848
Образец №2 $C_B(\text{Zn})$ 4.79 мол%										
$r_u, \text{Å}$		2.198	2.174	2.053	1.880	2.213	2.117	2.053	1.880	
χ^u		2.9946	2.938	5.3559	4.5915	3.7778	3.5134	4.4535	3.8538	
G_{22}^u		-0.0387	-0.0257	-0.0475	0.0983	-0.0433	-0.0243	-0.0475	0.0983	
d_{22}^u		7.0543	4.5112	2.3403	-3.5554	8.3641	4.0974	1.5929	-2.5279	9.6512
G_{31}^u		0.1694	-0.1436	-0.1816	0.1845	0.1764	-0.1583	-0.1816	0.1845	
d_{31}^u		-30.8787	25.2064	8.9472	-6.6731	-34.0746	26.6922	6.09	-4.7446	-3.1551
G_{33}^u		0.3948	-0.0328	-0.3228	0.1097	0.3560	-0.0487	-0.3228	0.1097	
d_{33}^u		-71.9652	5.7575	15.904	-3.9677	-68.7673	8.2117	10.8251	-2.8211	-50.2159
Образец №3 $C_B(\text{Zn})$ 6.16 мол%										
$r_u, \text{Å}$		2.227	2.069	2.091	1.911	2.236	2.065	2.091	1.911	
χ^u		3.0425	2.6784	5.4868	4.6805	3.8867	3.4135	4.6208	3.9774	
G_{22}^u		-0.0244	-0.0288	-0.0295	0.0734	-0.0241	-0.0290	-0.0295	0.0734	
d_{22}^u		4.5598	4.189	1.5095	-2.7189	4.8628	4.5923	1.0313	-1.9387	7.3382
G_{31}^u		0.1716	-0.1485	-0.1826	0.1820	0.1708	-0.1468	-0.1826	0.1820	
d_{31}^u		-32.068	21.5993	9.3437	-6.7419	-34.4634	23.2467	6.3836	-4.8071	-7.6658
G_{33}^u		0.3834	-0.0374	-0.3156	0.0995	0.3876	-0.0357	-0.3156	0.0995	
d_{33}^u		-71.6488	5.4398	16.1493	-3.6858	-78.2085	5.6533	11.0333	-2.6281	-52.3719
Образец №4 $C_B(\text{Zn})$ 6.52 мол%										
$r_u, \text{Å}$		2.234	2.078	2.085	1.902	2.259	2.067	2.085	1.902	
χ^u		3.0649	2.7037	5.4654	4.6485	3.9489	3.4154	4.5886	3.9389	
G_{22}^u		-0.0268	-0.0250	-0.0330	0.0740	-0.0259	-0.0253	-0.0330	0.0740	
d_{22}^u		5.0799	3.702	1.6713	-2.6992	5.3573	3.989	1.128	-1.9034	7.7438
G_{31}^u		0.1717	-0.1474	-0.1836	0.1835	0.1696	-0.1422	-0.1836	0.1835	
d_{31}^u		-32.5457	21.8271	9.2984	-6.6933	-35.081	22.4201	6.2758	-4.7200	-8.2031
G_{33}^u		0.3827	-0.0363	-0.3087	0.1054	0.3941	-0.0316	-0.3087	0.1054	
d_{33}^u		-72.5407	5.3753	15.6341	-3.8446	-81.5177	4.9823	10.552	-2.7111	-55.6361

Приложение 2.3 – Теоретически рассчитанные значения линейной восприимчивости и тензорные нелинейно-оптические коэффициенты для $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, полученных методом прямого легирования

Пар. связи	(1-x)(LiNbO ₃)				(x/3)(TbNb ₃ O ₉)						$\sum d_{ij}$, см/статВ $\times 10^{-9}$
	Образец №1 C _B (Tb)=0.1 мол%										
	Li-O (l)	Li-O (s)	Nb-O (l)	Nb-O (s)	Tb-O (l)	Tb-O (s)	Nb-O (l)	Nb-O (s)	Nb-O (l)	Nb-O (s)	
r _μ , Å	2.239	2.083	2.077	1,902	2,159	2,123	2,077	1,902	2,077	1,902	
χ ^μ	3.0811	2.7186	5,4361	4,6557	2,9375	2,8623	7,0237	6,0445	2,5542	2,2277	
G ^μ ₂₂	-0.0286	-0.0224	-0.0358	0.0747	-0.0319	-0.0212	-0.0358	0.0746	-0.0358	0.0747	
d ^μ ₂₂	5.4837	3.3562	1.7956	-2.7377	0.9475	0.6035	8.0092	-12.2699	0.1047	-0.1799	7.6064
G ^μ ₃₁	0.1717	-0.1463	-0.1844	0.1847	0.1782	-0.1609	-0.1844	0.1847	-0.1844	0.1847	
d ^μ ₃₁	-32.9216	21.9053	9.2488	-6.7727	-5.293	4.58	41.2542	-30.3544	0.5392	-0.445	-8.2591
G ^μ ₃₃	0.3826	-0.0352	-0.3024	0.1109	0.3449	-0.0523	-0.3024	0.1109	-0.3024	0.1109	
d ^μ ₃₃	-73.359	5.274	15.1673	-4.0643	-10.2445	1.4887	67.6534	-18.2159	0.8842	-0.267	-54.9807
Образец №2 C _B (Tb)=0.5 мол%											
r _μ , Å	2.23	2.06	2.112	1.898	2.1460	2.10300	2.1120	1.8980	2.1120	1.8980	
χ ^μ	3,0497	2,6587	5,5711	4,6122	2,8814	2,7931	7,1823	5,9813	2,5930	2,1942	
G ^μ ₂₂	-0.0244	-0.0239	-0.0288	0.0691	-0.02747	-0.0224	-0.0288	0.0691	-0.0288	0.0691	
d ^μ ₂₂	4.5642	3.4145	1.5031	-2.4555	0.75853	5.875	6.5486	-10.7666	0.0807	-0.1528	6.9057
G ^μ ₃₁	0.1731	-0.1499	-0.1828	0.1812	0.1802	-0.1655	-0.1828	0.1812	-0.1828	0.1812	
d ^μ ₃₁	-32.3794	21.41541	9.5405	-6.439	-4.9732	4.3405	41.5654	-28.233	0.5124	-0.4007	-7.7292
G ^μ ₃₃	0.3745	-0.0388	-0.3140	0.0971	0.1802	-0.1655	-0.3140	0.0971	-0.3140	0.0971	
d ^μ ₃₃	-32.3794	21.41541	9.5405	-6.439	-9.152	1.5631	71.398	-15.1293	0.8802	-0.2147	-50.6487
Образец №3 C _B (Tb)=1 мол%											
r _μ , Å	2,229	2,06	2,111	1,898	2,167	2,092	2,111	1,898	2,111	1,898	
χ ^μ	3,0475	2,6588	5,5700	4,6153	2,9232	2,76898	7,1742	5,9794	2,5888	2,1921	
G ^μ ₂₂	-0.0247	-0.0237	-0.0289	0.0691	-0.0267	-0.0227	-0.0289	0.0691	-0.0289	0.0691	
d ^μ ₂₂	4.6152	3.3871	1.511	-2.4643	0.7504	0.5842	6.5309	-10.7187	0.0802	-0.1514	6.9126

G_{31}^{μ}	0.1740	-0.1518	-0.1829	0.1813	0.1788	-0.1624	-0.1829	0.1813	-0.1829	0.1813	
d_{31}^{μ}	-32.5119	21.6948	9.5625	-6.4656	-5.025	4.17948	41.332	-28.1229	0.5075	-0.3974	-7.5707
G_{33}^{μ}	0.3698	-0.0409	-0.3138	0.0971	0.3414	-0.0546	-0.3138	0.0971	-0.3138	0.0971	
d_{33}^{μ}	-69.0972	5.8453	16.4063	-3.4628	-9.5948	1.4052	70.913	-15.062	0.8706	-0.2128	-49.3353
	Образец №4 C_B (Tb)=2 мол%										
$r_{\mu}, \text{Å}$	2,241	2,108	2,084	1,888	2,401	2,05	2,084	1,888	2,084	1,888	
χ^{μ}	3,0874	2,7769	5,4483	4,5790	3,4212	2,6654	6,9916	5,9063	2,5113	2,1529	
G_{22}^{μ}	-0.0321	-0.0209	-0.0396	0.0807	-0.0259	-0.0228	-0.0396	0.0807	-0.0396	0.0807	
d_{22}^{μ}	6.1807	3.265	1.9698	-2.8254	0.9114	0.5262	8.1811	-11.791	0.0968	-0.1595	8.3313
G_{31}^{μ}	0.1718	-0.1447	-0.1838	0.1841	0.1576	-0.1067	-0.1838	0.1841	-0.1838	0.1841	
d_{31}^{μ}	-33.0793	22.6209	9.1427	-6.4456	-5.5457	2.4627	37.9718	-26.8986	0.4492	-0.3639	-7.515
G_{33}^{μ}	0.3822	-0.0338	-0.3069	0.1079	0.4527	-0.0114	-0.3069	0.1079	-0.3069	0.1079	
d_{33}^{μ}	-73.5908	5.2803	15.271	-3.7777	-15.9296	0.2622	63.4241	-15.7651	0.7503	-0.2133	-55.0741
	Образец №5 C_B (Tb)=2.7 мол%										
$r_{\mu}, \text{Å}$	2,249	2,067	2,093	1,905	2,406	2,008	2,093	1,905	2,093	1,905	
χ^{μ}	3,0990	2,6779	5,4766	4,6380	3,4149	2,5700	7,0194	5,9735	2,5125	2,1680	
G_{22}^{μ}	-0.0257	-0.0241	-0.0322	0.0716	-0.0211	-0.0262	-0.0322	0.0716	-0.0322	0.0716	
d_{22}^{μ}	4.9771	3.4948	1.6154	-2.5624	0.7205	0.5572	6.5799	-10.4877	0.0755	-0.1369	7.1207
G_{31}^{μ}	0.1713	-0.1449	-0.1840	0.1834	0.1581	-0.1088	-0.1840	0.1834	-0.1840	0.1834	
d_{31}^{μ}	-33.1355	21.0296	9.2226	-6.5594	-5.3953	2.3104	37.5644	-26.8469	0.4312	-0.3505	-8.8916
G_{33}^{μ}	0.3849	-0.0339	-0.3052	0.1049	0.4507	-0.0121	-0.3052	0.1049	-0.3052	0.1049	
d_{33}^{μ}	-74.4526	4.9243	15.2969	-3.752	-5.3953	2.3104	37.5644	-26.8469	0.4312	-0.3505	-54.7456

Приложение 2.4 – Теоретически рассчитанные значения линейной восприимчивости и тензорные нелинейно-оптические коэффициенты для $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$, полученных методом прямого легирования

Пар. связи	(1-x)(LiNbO ₃)				(x/3)(ErNb ₃ O ₉)						$\sum d_{ij}$, см/статВ $\times 10^{-9}$
	Образец №1 C _B (Er)=0.08 мол%										
	Li-O (l)	Li-O (s)	Nb-O (l)	Nb-O (s)	Er-O (l)	Er-O (s)	Nb-O (l)	Nb-O (s)	Nb-O (l)	Nb-O (s)	
r _и , Å	2.246	2.039	2.101	1.916	2.343	1.999	2.101	1.916	2.101	1.916	
χ^u	3.0869	2.6114	5.5116	4.6817	3.2733	2.5564	7.0702	6.0348	2.5327	2.1912	
G ^u ₂₂	-0.021	-0.0258	-0.0260	0.0644	-0.0189	-0.0272	-0.0260	0.0644	-0.026	0.0644	
d ^u ₂₂	4.0203	3.557	1.3216	-2.3475	0.5893	0.5653	5.4215	-9.67916	0.06267	-0.1268	6.5361
G ^u ₃₁	0.1716	-0.1469	-0.1836	0.1820	0.1647	-0.1290	-0.1836	0.1820	-0.1836	0.1820	
d ^u ₃₁	-32.8519	20.2527	9.3329	-6.6342	-5.1356	2.6809	38.2842	-27.3541	0.4425	-0.3583	-9.9336
G ^u ₃₃	0.3828	-0.0358	-0.3084	0.0994	0.4188	-0.0219	-0.3084	0.0994	-0.3084	0.0994	
d ^u ₃₃	-73.285	4.9356	15.6768	-3.6233	-13.0588	0.4551	64.3075	-14.9396	0.7433	-0.1957	-56.3232
Образец №2 C _B (Er)=0.8 мол%											
r _и , Å	2.254	2.107	2.111	1.859	2.160	2.154	2.111	1.859	2.111	1.859	
χ^u	3.1246	2.7804	5.5498	4.43698	2.9266	2.914	7.2021	5.7999	2.6083	2.1415	
G ^u ₂₂	-0.0338	-0.0142	-0.0416	0.0316	-0.0386	-0.0115	-0.0416	0.0316	-0.0416	0.0316	
d ^u ₂₂	6.6163	2.2085	2.0924	-1.0117	1.0993	0.3252	9.7237	-4.7355	0.1229	-0.0707	9.6757
G ^u ₃₁	0.1722	-0.1430	-0.1840	0.1842	0.1801	-0.1613	-0.1840	0.1842	-0.1840	0.1842	
d ^u ₃₁	-33.7077	22.2402	9.2547	-5.8975	-5.1289	4.561	43.0086	-27.6038	0.5434	-0.4122	-8.0692
G ^u ₃₃	0.3796	-0.0322	-0.3054	0.1085	0.3327	-0.0527	-0.3054	0.1085	-0.3054	0.1085	
d ^u ₃₃	-74.3057	5.008	15.3609	-3.4738	-9.4746	1.4902	71.385	-16.2596	0.9019	-0.2428	-56.7146
Образец №3 C _B (Er)=2.19 мол%											
r _и , Å	2.237	2.125	2.087	1.875	2.243	2.122	2.087	1.875	2.087	1.875	
χ^u	3.0813	2.8189	5.4645	4.5269	3.1042	2.8469	7.0611	5.884	2.5594	2.1678	
G ^u ₂₂	-0.0347	-0.0164	-0.0429	0.0821	-0.0347	-0.0164	-0.0429	0.0821	-0.0429	0.0821	
d ^u ₂₂	6.6563	2.639	2.1431	-2.8059	1.0866	0.4447	9.5909	-12.627	0.1222	-0.1852	7.6388

G_{31}^{μ}	0.1722	-0.1449	-0.1841	0.1847	0.1722	-0.1442	-0.1841	0.1847	-0.1841	0.1847	
d_{31}^{μ}	-33.032	23.3167	9.1967	-6.3124	-5.3922	3.9097	41.15834	-28.4069	0.5243	-0.4167	-5.8557
G_{33}^{μ}	0.3800	-0.0333	-0.305	0.1108	0.3800	-0.0333	-0.305	0.1108	-0.305	0.1108	
d_{33}^{μ}	-72.893	5.3585	15.2363	-3.7868	-11.8991	0.9029	68.1874	-17.041	0.8685	-0.25	-49.0578
Образец №4 C _B (Er)=2.48 мол%											
$r_{\mu}, \text{Å}$	2.355	2.043	2.127	1.864	2.414	2.022	2.127	1.864	2.127	1.864	
χ^{μ}	3.3802	2.6462	5.5068	4.3582	3.4208	2.5871	7.2001	5.74367	2.5683	2.0891	
G_{22}^{μ}	-0.0284	-0.0056	-0.0385	0.0648	-0.0266	-0.0057	-0.0385	0.0648	-0.0385	0.0648	
d_{22}^{μ}	6.3679	0.7762	1.729	-1.8127	0.882	0.1184	8.2493	-8.7222	0.0918	-0.1164	6.8535
G_{31}^{μ}	0.1690	-0.1291	-0.1862	0.1852	0.1647	-0.1166	-0.1862	0.1852	-0.1862	0.1852	
d_{31}^{μ}	-37.8935	17.895	8.36229	-5.1808	-5.4613	2.4225	39.8964	-24.9282	0.4439	-0.3326	-16.3964
G_{33}^{μ}	0.3971	-0.022	-0.288	0.1128	0.4186	-0.0153	-0.288	0.1128	-0.288	0.1128	
d_{33}^{μ}	-89.0385	3.0495	12.9341	-3.1555	-13.8804	0.3179	61.7088	-15.183	0.6866	-0.2026	-74.194
Образец №5 C _B (Er)=2.66 мол%											
$r_{\mu}, \text{Å}$	2.243	2.045	2.095	1.925	2.400	1.985	2.095	1.925	2.095	1.925	
χ^{μ}	3.0751	2.6207	5.4791	4.7167	3.3876	2.5164	7.0113	6.0617	2.5049	2.1925	
G_{22}^{μ}	-0.022	-0.0271	-0.0265	0.0672	-0.0181	-0.0296	-0.0265	0.0672	-0.0265	0.0672	
d_{22}^{μ}	4.1942	3.7744	1.338	-2.4999	0.586	0.5862	5.3375	-10.0167	0.0603	-0.1271	6.4965
G_{31}^{μ}	0.1724	-0.1481	-0.1836	0.1816	0.1593	-0.1125	-0.1836	0.1816	-0.1836	0.1816	
d_{31}^{μ}	-32.8674	20.6271	9.2704	-6.7557	-5.1574	2.2281	36.9797	-27.0689	0.4178	-0.3435	-9.2602
G_{33}^{μ}	0.3785	-0.037	-0.3085	0.0983	0.4450	-0.0136	-0.3085	0.0983	-0.3085	0.0983	
d_{33}^{μ}	-72.1596	5.1533	15.577	-3.6568	-14.407	0.2693	62.1363	-14.6524	0.702	-0.1859	-52.5170
Образец №6 C _B (Er)=2.67 мол%											
$r_{\mu}, \text{Å}$	2.249	2.065	2.098	1.908	2.354	2.022	2.098	1.908	2.098	1.908	
χ^{μ}	3.0944	2.6695	5.4878	4.64	3.2999	2.6018	7.0515	5.9922	2.529	2.1794	
G_{22}^{μ}	-0.0255	-0.0226	-0.0311	0.0700	-0.0224	-0.024	-0.0311	0.0700	-0.0311	0.0700	
d_{22}^{μ}	4.9227	3.2634	1.5632	-2.5014	0.7178	0.519	6.5191	-10.4866	0.07617	-0.1393	6.4388
G_{31}^{μ}	0.1727	-0.1471	-0.1838	0.1823	0.1641	-0.1247	-0.1838	0.1823	-0.1838	0.1823	
d_{31}^{μ}	-33.3393	21.2408	9.2383	-6.5144	-5.2587	2.6964	38.5275	-27.31	0.4501	-0.3629	-8.1882
G_{33}^{μ}	0.3768	-0.0361	-0.3069	0.1008	0.4217	-0.0194	-0.3069	0.1008	-0.3069	0.1008	
d_{33}^{μ}	-72.7404	5.2127	15.4257	-3.6021	-13.5138	0.4195	64.3313	-15.1007	0.7516	-0.2006	-49.0615