

На правах рукописи



КРУК Александр Александрович

**СТРУКТУРНЫЙ БЕСПОРЯДОК И ОПТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ
С НИЗКИМ ЭФФЕКТОМ ФОТОРЕФРАКЦИИ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Апатиты – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В.Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
заслуженный химик РФ Сидоров Николай Васильевич

Официальные оппоненты:

Горелик Владимир Семенович, доктор физико-математических наук,
профессор, заслуженный деятель науки РФ, ФГБУН «Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН», лаборатория комбинационного рассеяния света, заведующий лабораторией

Алешина Людмила Александровна, кандидат физико-математических наук,
доцент, заслуженный деятель науки Республики Карелия, Петрозаводский государственный университет, кафедра физики твердого тела, профессор

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт спектроскопии Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «10» июня 2015 г. в 16:30 часов на заседании
Диссертационного Совета Д 212.190.06 при Петрозаводском государственном
университете (Петр ГУ) по адресу:
185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина, д. 33, ауд. 221

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Петрозаводского
государственного университета.

Автореферат разослан «__» _____ 2015 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 212.190.06
кандидат физико-математических наук

В.Б. Пикулев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Нелинейно-оптический фоторефрактивный кристалл ниобата лития (LiNbO_3) относится к числу важнейших материалов акусто- и оптоэлектроники, интегральной, лазерной и нелинейной оптики. Диапазон его применений обширен: преобразователи частоты лазерного и широкополосного излучения, параметрические генераторы света, оптические сенсоры, амплитудно-фазовые и фазовые модуляторы световых пучков, дефлекторы и т.д. Разработка все новых оптических устройств и серьезная конкуренция на мировом рынке постоянно стимулируют фундаментальные исследования, направленные на модифицирование и создание новых материалов на основе монокристалла LiNbO_3 . Ниобат лития – нестехиометрическая фаза переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме, что позволяет регулировать физические характеристики кристалла изменением стехиометрии и легированием [1-4]. Кристалл любого состава характеризуется широким спектром дефектов различной природы, создающих в нем сложный и трудно моделируемый беспорядок [1, 2]. Роль пространственных дефектов и особенностей упорядочения структурных единиц катионной подрешетки является определяющей в формировании сегнетоэлектрических, нелинейно-оптических и фоторефрактивных характеристик, структурной и оптической однородности кристалла LiNbO_3 [1, 4].

Эффект фоторефракции, сопутствующее ему фотоиндуцированное рассеяние света (ФИРС), процессы перераспределения по дефектным центрам носителей зарядов вследствие их фотовозбуждения обуславливают сильную деструкцию лазерного луча в кристалле LiNbO_3 и являются мешающими факторами для голографической записи информации и преобразования излучения кристаллом [2-5]. В этой связи актуальны исследования, направленные на понимание природы структурных перестроек и оптических процессов, происходящих при взаимодействии лазерного излучения с фоторефрактивным кристаллом, на оптимизацию структуры и фоторефрактивных свойств, на создание высоко совершенных кристаллов LiNbO_3 с предельно низким эффектом фоторефракции и ФИРС [1-5].

Существенно понизить фоторефрактивный эффект в кристалле LiNbO_3 можно путем его легирования «нефоторефрактивными» катионами Mg^{2+} , Zn^{2+} , Gd^{3+} , V^{3+} и др. [1-4]. Однако легирование, особенно при высоких концентрациях легирующих примесей, близких к пороговым [1, 2], приводит к изменению структуры и состояния дефектности кристалла, к появлению в нем микрообластей, кластеров и других пространственных дефектов, существенно ухудшающих качество оптических материалов. В этой связи актуальной

научной задачей большой практической значимости является обнаружение и исследование изменений структуры, возникающих при изменении отношения $R=Li/Nb$ и легировании, дефектов (собственных, примесных и лазерно-индуцированных), структурной и оптической однородности кристаллов $LiNbO_3$, выращенных из шихты разного генезиса. Такие исследования чрезвычайно важны также для корректировки технологических режимов промышленного выращивания высокосовершенных крупногабаритных кристаллов заданного состава с заданными свойствами.

Цель работы. Экспериментальное обнаружение и выяснение роли различного рода дефектов и особенностей структуры в кристаллах $LiNbO_3$ разного состава в формировании их фоторефрактивных свойств, структурной и оптической однородности с целью решения фундаментальных проблем физического материаловедения, связанных с созданием монокристаллических оптических материалов с низким эффектом фоторефракции.

Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие задачи.

1. Создать установки и методики для исследований структурной и оптической однородности фоторефрактивных кристаллов методом ФИРС и в широкоапертурных слаборасходящихся пучках света методом лазерной коноскопии.

2. Используя три независимых метода (ФИРС, КРС и лазерная коноскопия), выполнить анализ зависимости фоторефрактивных особенностей кристаллов $LiNbO_3$ разного состава от стехиометрии (величины $R=Li/Nb$), а также вида и концентрации легирующих «нефоторефрактивных» примесей.

3. Создать методику количественной оценки величины эффекта фоторефракции методом спектроскопии КРС.

4. Изучить возможности методов ФИРС и лазерной коноскопии для выявления структурных и оптических неоднородностей в объеме фоторефрактивного кристалла $LiNbO_3$ при различных мощностях лазерного излучения. Исследовать временную динамику раскрытия и формирования спекл-структуры картины ФИРС (определяющую быстродействие оптических устройств).

5. Исследовать динамику и особенности прохождения лазерного излучения через кристаллы $LiNbO_3$ разного состава с низким эффектом фоторефракции, а также особенности проявления в ФИРС и в спектрах КРС двулучепреломления и структурной анизотропии катионной подрешетки кристаллов (определяющей сегнетоэлектрические свойства) в зависимости от состава.

6. Получить и подробно исследовать спектры КРС номинально чистых и легированных кристаллов $LiNbO_3$ с низким эффектом фоторефракции в поляризованном излучении. По спектрам КРС в широком диапазоне

температур исследовать особенности разупорядочения структурных единиц катионной подрешетки, дефекты и структурную однородность в зависимости от состава кристалла.

7. Исследовать оптическое качество и структурную однородность кристаллов LiNbO_3 разного состава по особенностям края оптического пропускания.

В качестве объектов исследования были использованы следующие монокристаллы ниобата лития.

1. Номинально чистый конгруэнтный ($R=0.946$) монокристалл – $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$.

2. Номинально чистые стехиометрические ($R=1$) монокристаллы, выращенные из расплава с 58.6 мол.% Li_2O ($\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$) и из расплава конгруэнтного состава с добавлением 6 вес.% флюса $\text{K}_2\text{O} - \text{LiNbO}_{3\text{стех}}$.

3. Конгруэнтные монокристаллы, легированные «нефоторефрактивными» катионами: $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.51 \text{ вес.}\%)$; $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.078 \text{ вес.}\%)$; $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.03 \text{ вес.}\%)$; $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.52 \text{ вес.}\%)$; $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.62 \text{ вес.}\%)$; $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.12 \text{ вес.}\%)$; $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.46 \text{ вес.}\%)$.

4. Конгруэнтный монокристалл, легированный «фоторефрактивными» катионами $\text{Cu} - \text{LiNbO}_3:\text{Cu}(0.015 \text{ вес.}\%)$.

5. Конгруэнтные монокристаллы с двойным легированием «фоторефрактивными» (Cu) и «нефоторефрактивными» (Mg^{2+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Ta^{5+}) катионами: $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}(0.039):\text{Gd}(0.075 \text{ вес.}\%)$; $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.23):\text{Mg}(0.75 \text{ вес.}\%)$; $\text{LiNbO}_3:\text{Ta}(1.13):\text{Mg}(0.011 \text{ вес.}\%)$; $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ вес.}\%)$.

6. Конгруэнтные монокристаллы с двойным легированием «нефоторефрактивными» (Mg^{2+}) и «фоторефрактивными» (Fe) катионами: $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.86):\text{Fe}(0.0036 \text{ вес.}\%)$, выращенные из шихты, полученной с использованием прекурсоров $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Fe}$ на стадии экстаракционного выделения пентаоксида ниобия.

Все кристаллы являются удобными модельными объектами для исследований, поскольку в них структурный беспорядок (собственный и наведенный лазерным излучением) и оптические эффекты, связанные с прохождением лазерного излучения через кристалл, не «замасаны» сильным эффектом фоторефракции и высоким уровнем ФИРС.

Научная новизна работы:

1. Впервые с применением комплекса методов (лазерная коноскопия, спектроскопия КРС, ФИРС, электронная спектроскопия) исследованы фоторефрактивные свойства, особенности структуры, структурная и оптическая однородность, собственные и примесные дефекты (в том числе лазерно-индуцированные дефекты) в серии номинально чистых и

легированных монокристаллов LiNbO_3 с низким эффектом фоторефракции, выращенных по единой методике.

2. Впервые установлено, что асимметрия спекл-структуры индикатрисы ФИРС в кристаллах LiNbO_3 обусловлена двулучепреломлением возбуждающего лазерного излучения. Показано, что особенности распространения и взаимодействие обыкновенного и необыкновенного лучей в фоторефрактивном кристалле LiNbO_3 приводят к обмену энергией между ними таким образом, что со временем изначально менее интенсивный необыкновенный луч приобретает большую интенсивность по сравнению с обыкновенным. Вытянутая форма картины ФИРС – есть следствие данного взаимодействия.

3. Впервые исследованы температурные зависимости основных параметров (частоты, ширины и интенсивности) «лишних» линий (не соответствующих фундаментальным колебаниям решетки) спектра КРС кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$. Показано, что существенно большая немонотонная температурная зависимость интенсивности линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ обусловлена наличием в его структуре кластеров и микроструктур, а также существенно большим количеством дефектов с локализованными электронами, чем в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$.

4. Уточнена интерпретация спектра КРС кристалла LiNbO_3 . Методом КРС и, используя литературные данные расчетов динамики кристаллической решетки, выполненные из первых принципов, подтверждено отсутствие прыжковой ионной проводимости лития в диапазоне температур 100÷440 К и показано, что колебания ионов Nb^{5+} $A_1(\text{TO})$ типа симметрии существенно более ангармоничны, чем колебания ионов Li^+ $A_1(\text{TO})$ типа симметрии вследствие их сильного взаимодействия с ионами O^{2-} кислородных октаэдров.

5. Научно обоснована и разработана методика количественной оценки величины фоторефрактивного эффекта по интенсивности линий, запрещенных правилами отбора в спектре КРС кристалла LiNbO_3 с нулевым эффектом фоторефракции, но проявляющихся в спектре фоторефрактивных кристаллов. Подробно научно обоснованы особенности оптимального выбора аналитических линий для определения величины эффекта фоторефракции по спектрам КРС.

Практическая значимость работы.

Полученные в работе результаты представляют собой дальнейшее дополнение и качественное развитие имеющихся в литературе научных знаний о структуре монокристаллов LiNbO_3 разного состава, об оптических процессах, происходящих при воздействии лазерного излучения на кристалл. Результаты исследований применены в ИХТРЭМС КНЦ РАН при разработке

промышленных технологий выращивания высокосоввершенных монокристаллов LiNbO_3 заданного состава, обладающих низким эффектом фоторефракции.

Метод исследования кристаллов в широкоапертурных слабодиффракционных пучках света (лазерная коноскопия) использован в ИХТРЭМС КНЦ РАН для оценки оптического качества и фоторефрактивных свойств монокристаллов LiNbO_3 разного состава и исследования особенностей распределения дефектов (собственных и лазерно-индуцированных) в объеме выращенного кристалла.

Результаты исследования двулучепреломления, энергетического взаимодействия обыкновенного и необыкновенного лучей, спекл-картин индикатрисы ФИРС, полученные для кристаллов LiNbO_3 разного состава могут быть использованы для создания методик оценки структурного и оптического совершенства фоторефрактивных кристаллов.

Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.46 \text{ вес.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ вес.}\%)$, характеризующиеся быстрым (в течение первой секунды с момента облучения кристалла лазерным излучением) раскрытием спекл-структуры ФИРС, перспективны как материалы для электрооптических модуляторов и затворов.

Основные положения выносимые в защиту

1. Классификация исследованных монокристаллов LiNbO_3 на три группы по характеру края оптического пропускания, по величине эффекта фоторефракции, по виду индикатрисы спекл-картины ФИРС и скорости ее раскрытия со временем.

2. Асимметрия индикатрисы ФИРС в исследованных кристаллах LiNbO_3 определяется величиной двулучепреломления и особенностями прохождения лазерного излучения через кристалл, которые определяют особенности энергетического взаимодействия обыкновенного и необыкновенного лучей. Асимметрия индикатрисы ФИРС, величина двулучепреломления и интенсивность обыкновенного и необыкновенного лучей зависят от вида и концентрации легирующих примесей.

3. Асимметрия спектров КРС в фоторефрактивном кристалле LiNbO_3 обусловлена как наличием спонтанной поляризации (вклад в которую вносит не только смещение ионов Nb^{5+} от центра кислородных октаэдров O_6 , но и особенности порядка расположения катионов вдоль полярной оси), так и двулучепреломлением.

4. Научное обоснование выбора аналитических линий для оценки величины эффекта фоторефракции в кристаллах ниобата лития по спектрам КРС.

5. Результаты температурных исследований особенностей спектров КРС. Обнаруженные различия в характере температурных зависимостей основных параметров «лишних» линий и линий, соответствующих фундаментальным колебаниям кристаллической решетки. Объяснение обнаруженного факта - в

кристалле LiNbO_3 смешанные колебания ионов Nb^{5+} $A_1(\text{TO})$ типа симметрии существенно более ангармоничны, чем смешанные колебания ионов Li^+ $A_1(\text{TO})$ типа симметрии вследствие сильного их взаимодействия с ионами O^{2-} кислородных октаэдров.

6. Объяснение немонотонного характера температурной зависимости интенсивности линий в спектре КРС кристаллов LiNbO_3 некоторых составов наличием в структуре таких кристаллах пространственных неоднородностей в виде микроструктур и кластеров, а также следствием фоторефрактивных процессов.

Связь с государственными программами и НИР. Диссертация выполнена в соответствии с планом научных работ ИХТРЭМС КНЦ РАН по теме: «Синтез и исследование закономерностей формирования физических и физико-химических характеристик микро- и наноструктурированных монокристаллических, керамических и пленочных функциональных и конструкционных материалов на основе тантала, ниобия и щелочных металлов во взаимосвязи с условиями их образования». Исследования поддержаны грантами: РФФИ 12-03-00515-а, Президента РФ на поддержку ведущих научных школ НШ-487.2014.3, Программой фундаментальных исследований Президиума РАН «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов».

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современного научного оборудования для регистрации спектров КРС (автоматизированный высокочувствительный спектрометр Horiba Jobin Yvon T64000), надежной статистикой проведенных экспериментов, высокоточными программами обработки экспериментальных данных (Vomem Grames, Origin, LabSpec), надежно апробированными методиками постановки эксперимента по ФИРС и лазерной коноскопии. Экспериментальные результаты, представленные в работе, не противоречат общепринятым физическим моделям и теориям, находятся в хорошем согласии с имеющимися данными других авторов.

Личный вклад автора.

Экспериментальные данные (спектры КРС, данные ФИРС и лазерной коноскопии, их обработка и интерпретация) получены самим автором, либо при его активном непосредственном участии. Полностью самостоятельно выполнены эксперименты и сделано обоснование выбора аналитических линий для оценки величины эффекта фоторефракции в кристаллах ниобата лития по спектрам КРС. Анализ результатов, их обобщение и интерпретация, теоретические исследования и моделирование выполнены в соавторстве с научным руководителем.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на научных семинарах лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН и докладывались на следующих конференциях: 4 (V-VIII) межрегиональных молодежных научно-практических конференциях «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (г. Апатиты, 2011, 2012, 2013, 2014 гг.); Втором международном молодежном Симпозиуме «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)» (LFPM-2013, 2-6 сентября 2013 г., г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе); XX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (г. Красноярск, 18-22 августа 2014 г.); International Conference «Optics of crystals – 2014» (23-26 сентября 2014 г., Mogy, Belarus); International Conference «Functional Imaging of Nanomaterials» (14-17 July 2014, Ekaterinburg, Russia). Тезисы докладов опубликованы в материалах конференций.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 10 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья в сборнике докладов конференции и 6 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, основных выводов, списка литературы из 215 наименований, списка сокращений. Общий объем работы составляет 170 страниц, включая 36 рисунков и 6 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы актуальность темы, цели и задачи работы, ее научная новизна, практическая значимость, основные положения, выносимые в защиту, обоснован выбор объектов исследования. Описаны апробация результатов исследований и личный вклад автора.

Первая глава посвящена обзору литературы. В ней подробно рассматриваются особенности дефектной структуры монокристаллов LiNbO_3 , как фазы переменного состава, особенности локализации в структуре основных (Li^+ и Nb^{5+}) и примесных «нефоторефрактивных» и «фоторефрактивных» катионов. Кратко изложены вакансионные сплит-модели, метод КРС и их возможности для исследований структурного разупорядочения кристаллов. Обсуждаются особенности спектров КРС монокристаллов LiNbO_3 разного состава, описанные в литературе, природа фоторефрактивного эффекта и ФИРС в номинально чистых и легированных кристаллах. Особое внимание уделено анализу влияния на фоторефрактивные свойства кристалла LiNbO_3 примесных катионов и собственных дефектов с локализованными электронами.

Во второй главе существенное внимание уделено подготовке объектов исследования и проведению физических экспериментов. В разделах 2.1-2.2.2

изложены особенности приготовления шихты, а также способы выращивания монокристаллов LiNbO_3 разного состава методом Чохральского. Для выращивания монокристаллов использовалась оригинальная гранулированная шихта ниобата лития (ТУ 0.027.039) разработанная в ИХТРЭМС КНЦ РАН. Состав шихты соответствовал составу конгруэнтного плавления (48.8 мол.% Li_2O) при содержании катионных примесей на уровне $\approx 5 \times 10^{-4}$ вес.%. Легирующие примеси вводились как непосредственно в расплав, так и применялся метод гомогенного легирования прекурсоров на стадии синтеза Nb_2O_5 . Все монокристаллы выращивались на установке Кристалл-2. Номинально чистые и легированные кристаллы LiNbO_3 выращивались из расплава конгруэнтного состава ($R=0.946$). Конгруэнтные кристаллы с двойным легированием $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.86):\text{Fe}^{3+}(0.0036 \text{ вес.}\%)$ выращены из шихты, полученной с использованием прекурсоров $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Fe}$ на стадии экстракционного выделения Nb_2O_5 . Стехиометрические монокристаллы ($R=1$) выращивались двумя способами: из расплава с 58.6 мол.% Li_2O и из расплава конгруэнтного состава с добавлением флюса – 6 мол.% K_2O .

Разделы 2.3-2.7 посвящены экспериментальным установкам и методикам исследований кристаллов LiNbO_3 методами КРС, ФИРС и лазерной коноскопии. Подробно описаны спектрометр Horiba Jobin Yvon T64000, использованный в работе для регистрации спектров КРС при возбуждении в видимой, УФ и ближней ИК областях, особенности проведения поляризационных и температурных измерений для фоторефрактивных и полярных кристаллов, программы для обработки спектров КРС и извлечения информации об основных параметрах спектральных линий.

В третьей главе представлены результаты оригинальных исследований структурной и оптической однородности кристаллов LiNbO_3 разного состава методами ФИРС и лазерной коноскопии.

В разделах 3.1 и 3.2 приводятся результаты исследований спекл-структуры картин ФИРС и края оптического пропускания кристаллов LiNbO_3 разного состава, являющегося важной характеристикой однородности оптического материала. Временные зависимости картин ФИРС, полученные при мощности возбуждающего лазерного излучения ($\lambda_0=532 \text{ нм}$) 160 мВт, представлены на рис.1-3. Полученные результаты позволяют уверенно разделить исследованные образцы на три группы в зависимости от изменения во времени картины рассеяния.

К первой, самой многочисленной группе (рис.1) относятся кристаллы, картина ФИРС которых практически не изменяется во времени. Это кристаллы: $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.51 \text{ вес.}\%)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.078 \text{ вес.}\%)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.03 \text{ вес.}\%)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}(0.0036):\text{Mg}(0.86 \text{ вес.}\%)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.23):\text{Mg}(0.75 \text{ вес.}\%)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Ta}(1.13):\text{Mg}(0.011 \text{ вес.}\%)$. Для таких кристаллов даже при мощности

возбуждающего излучения в 160 мВт фоторефрактивный отклик отсутствует, индикатриса спекл-структуры ФИРС не раскрывается и наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах. При этом картина рассеяния сохраняет форму близкую к кругу на протяжении всего времени проведения эксперимента, рис. 1.

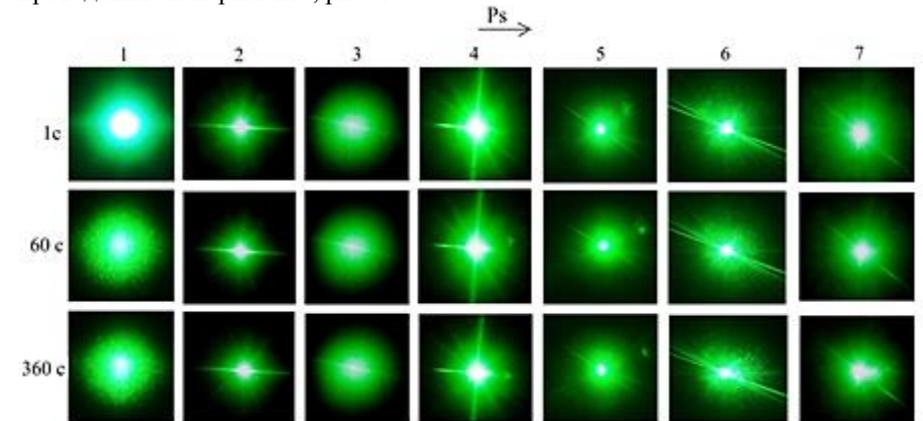


Рис. 1. Динамика развития во времени картин ФИРС кристаллов первой группы: 1. LiNbO_3 _{конг.}, 2. $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.51 \text{ вес.}\%)$, 3. $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.078 \text{ вес.}\%)$, 4. $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}(0.0036):\text{Mg}(0.86 \text{ вес.}\%)$, 5. $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.23):\text{Mg}(0.75 \text{ вес.}\%)$, 6. $\text{LiNbO}_3:\text{Ta}(1.13):\text{Mg}(0.011 \text{ вес.}\%)$, 7. $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.03 \text{ вес.}\%)$

Для второй группы кристаллов: LiNbO_3 _{конг.}, $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.51 \text{ вес.}\%)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.078 \text{ вес.}\%)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}(0.0036):\text{Mg}(0.86 \text{ вес.}\%)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.23):\text{Mg}(0.75 \text{ вес.}\%)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Ta}(1.13):\text{Mg}(0.011 \text{ вес.}\%)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.03 \text{ вес.}\%)$ характерен фоторефрактивный отклик и наблюдается раскрытие индикатрисы рассеяния с появлением спекл-структуры ФИРС, рис. 2. В отличие от кругового рассеяния, ФИРС происходит на дефектах, наведенных лазерным излучением, с постоянно измененным или с флуктуирующим показателем преломления и интерферирует с возбуждающим лазерным излучением. При этом формируется сложная картина минимумов и максимумов интенсивности (спекл-картина), вид которой определяется строением кристалла и особенностями его дефектной структуры. Для исследованных кристаллов наблюдалась трехслойная спекл-структура картины ФИРС, существенно изменяющаяся с течением времени. При этом индикатриса ФИРС кристаллов второй группы, из округлой формы (первые секунды возбуждения ФИРС) со временем трансформируется сначала в овальную

(«кометообразную») форму, а затем приобретает вид асимметричной лемнискаты («восьмерки»), ориентированной вдоль полярной оси кристалла. Со временем в положительном направлении полярной оси, совпадающем с направлением вектора спонтанной поляризации, развивается большой «лепесток» восьмерки, а в отрицательном – меньший. Для второй группы кристаллов со временем характерно также постепенное «перетекание» интенсивности разных слоев картины ФИРС в положительном направлении полярной оси кристалла.

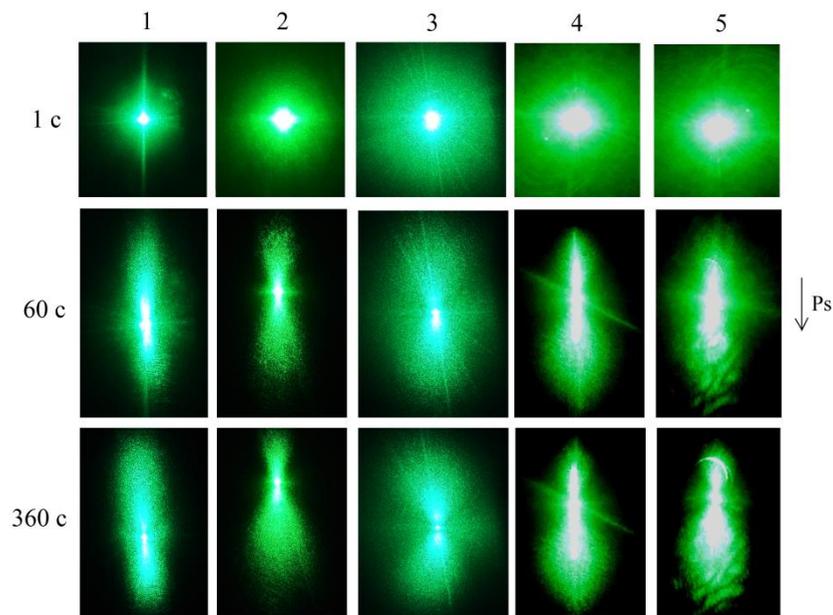


Рис. 2. Динамика развития во времени картин ФИРС кристаллов второй группы: 1. $\text{LiNbO}_3_{\text{смех}}$, 2. $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.12 вес.%), 3. $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ (0.015 вес.%), 4. $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.52 вес.%), 5. $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.62 вес.%)

К третьей группе относятся только два исследованных кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Y}$ (0.46 вес.%) и $\text{LiNbO}_3:\text{Y}$ (0.24 вес.%): Mg (0.63). Раскрытие их индикатрисы ФИРС в направлении полярной оси происходит очень быстро, практически в течение первой секунды облучения кристалла лазерным излучением, рис. 3. Но со временем происходит уменьшение угла рассеяния, обусловленное нагревом кристалла лазерным излучением и ослаблением вследствие этого эффекта фоторефракции. Необходимо отметить, что для

кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.46 \text{ вес.}\%)$ на протяжении более чем 60 с облучения в картине ФИРС отсутствует центральный слой (лазерное пятно), характерный для всех остальных образцов. Центральный слой появляется только по прошествии 360 с облучения, уже после того, как сформировались второй и третий слои спекл-структуры картины ФИРС.

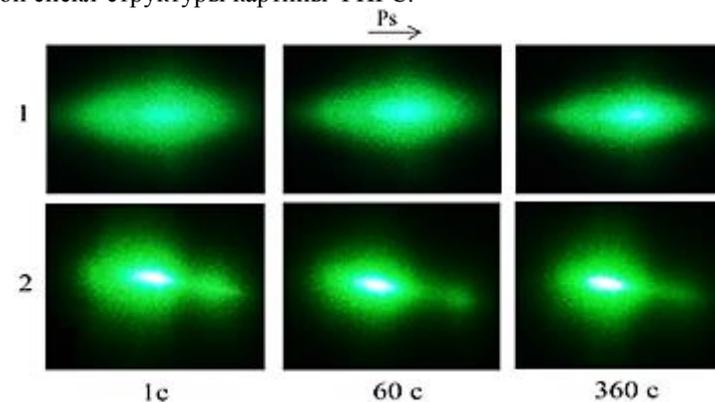


Рис. 3. Динамика развития во времени картин ФИРС кристаллов третьей группы: 1. $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.46 \text{ вес.}\%)$; 2. $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ вес.}\%)$

Край оптического пропускания кристаллов первой группы, характеризующихся наиболее низким эффектом фоторефракции, в области $310 \div 330 \text{ см}^{-1}$ обладает наиболее крутым подъемом по сравнению с другими кристаллами, что свидетельствует о высокой однородности состава кристаллов. Для кристаллов второй группы край оптического пропускания лежит в интервале $320 \div 400 \text{ нм}$, а угол наклона кривых пропускания к оси абсцисс заметно меньше, чем для кристаллов первой группы. При этом для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}(0.015 \text{ вес.}\%)$ характерно anomальное поведение для края пропускания, очевидно вследствие наличия собственных широких полос поглощения меди в области $350 \div 600 \text{ нм}$. Anomальное поведение может свидетельствовать также о высокой оптической неоднородности кристалла вследствие неравномерного распределения катионов меди по объему кристалла. Положение края оптического пропускания кристаллов третьей группы хорошо совпадает с краем пропускания кристаллов первой группы, однако при этом угол наклона кривой пропускания к оси абсцисс существенно меньше.

В разделе 3.3 представлены результаты исследования коноскопических картин кристаллов LiNbO_3 , полученных при использовании излучений He-Ne

лазера ($\lambda_0=632.8$ нм) мощностью 1 мВт и лазера на Y:Al гранате ($\lambda_0=532$ нм) мощностью 1 и 90 мВт. Коноскопические картины большинства кристаллов соответствуют одноосному кристаллу, что также свидетельствует об их высоком оптическом качестве. Однако для некоторых кристаллов (LiNbO_3 стех., $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.46 \text{ вес.}\%)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ вес.}\%)$) наблюдаются признаки, свидетельствующие о слабой оптической двуосности. В коноскопических картинах, полученных с использованием лазера на Y:Al гранате ($\lambda_0=532$ нм) мощностью 90 мВт, для многих кристаллов уверенно проявляется эффект фоторефракции. Но при этом кристаллы первой группы хорошо соответствуют одноосным кристаллам. Для кристаллов второй группы эффект фоторефракции в коноскопических картинах наиболее заметно проявляется для LiNbO_3 стех. Но наиболее сильные искажения в коноскопических картинах вследствие фоторефракции возникают у кристаллов третьей группы ($\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.46 \text{ вес.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ вес.}\%)$), для которых характерно наиболее быстрое (по сравнению с остальными кристаллами) раскрытие спекл-структуры индикатрисы ФИРС, рис. 4.

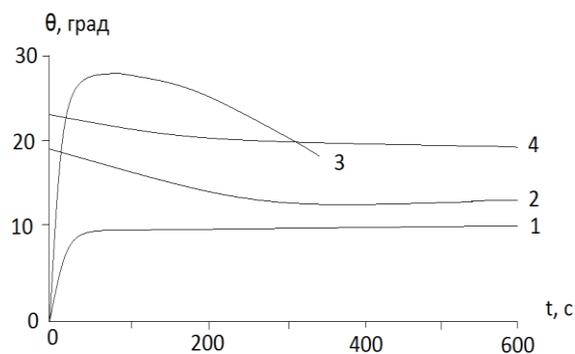


Рис. 4. Зависимости от времени угла индикатрисы ФИРС в кристаллах:
 1. LiNbO_3 стех. (K_2O); 2. $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ вес.}\%)$; 3. LiNbO_3 стех.
 4. $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.46 \text{ вес.}\%)$. $P=160$ мВт. $\lambda_0=532$ нм

В разделе 3.4 рассмотрены особенности прохождения лазерного луча через кристаллы LiNbO_3 разного состава. В литературе ранее исследовались в основном временные изменения второго и третьего слоев спекл-структуры картины ФИРС. Временные изменения в центральном (первом слое), т.е. непосредственно в области прохождения лазерного луча, исследовались ранее только для сильно фоторефрактивных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ [6-8]. Для большинства кристаллов LiNbO_3 , отличающихся низким эффектом

фоторефракции, обнаружено сильное размытие первого слоя картины ФИРС, происходящее, как в первоначальный момент облучения, так и с течением времени, что свидетельствует о деструкции лазерного луча в кристалле. Дано качественное объяснение этому явлению. Каждый микроструктурный дефект в кристалле поляризован своим окружением, поскольку находится в микроскопическом поле спонтанной поляризации, влияющей на локальный дипольный момент дефекта. Дипольный момент микроструктурного дефекта изменяется при изменении спонтанной поляризации под действием лазерного излучения, пирополей, возникающих вследствие влияния внутреннего поля, созданного градиентом концентрации дрейфующих фотоэлектронов и других факторов. При этом происходит изменение диэлектрической проницаемости и показателей преломления обыкновенного (n_o) и необыкновенного (n_e) лучей в локальной области кристалла. Очевидно, что чем выше концентрация заряженных микроструктурных дефектов в кристалле, тем больше разница $\Delta n = n_o - n_e$, тем сильнее энергия должна перекачиваться из обыкновенного в необыкновенный луч при двулучепреломлении и тем более вытянутую форму вдоль полярной оси будут приобретать индикатриса спекл-картины ФИРС. Со временем между энергиями обыкновенного и необыкновенного лучей устанавливается равновесие и в таком виде картина ФИРС может сохраняться длительное время.

С этой точки зрения можно объяснить характер развития асимметрии различных слоев картины ФИРС (рис. 5), как изменение величины $\Delta n = n_o - n_e$ и отношения энергий (E) обыкновенного и необыкновенного лучей. Чтобы получить картину ФИРС в виде кометы или восьмерки необходимо, чтобы в кристалле была достаточно высокая концентрация заряженных собственных и примесных дефектов, способных изменить отношение энергий обыкновенного и необыкновенного лучей (E_{n_o}/E_{n_e}). Если $E_{n_o} \gg E_{n_e}$, то картина ФИРС представляет собой круглое пятно. Если $E_{n_o} \approx E_{n_e}$, картина имеет вид симметричной восьмерки. При $E_{n_o} < E_{n_e}$ восьмерка является асимметричной. При этом ее больший лепесток направлен в положительном направлении полярной оси кристалла. Форма картины ФИРС в виде асимметричной восьмерки является, очевидно, конечной стадией развития спекл-структуры для фоторефрактивных кристаллов ниобата лития. Однако для реализации такой картины необходима достаточно высокая концентрация заряженных микроструктурных дефектов.

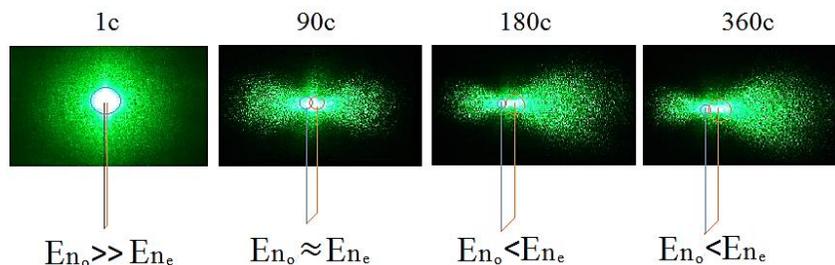


Рис. 5. Динамика развития во времени картины ФИРС кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.12 вес.%)

Четвертая глава посвящена подробному исследованию спектров КРС кристаллов LiNbO_3 _{конг.} и LiNbO_3 _{стех.}

Раздел 4.1 посвящен проявлению асимметрии в спектрах КРС вследствие полярной природы монокристалла. При наличии выделенного направления (полярная ось), интенсивности «запрещенных» линий в геометриях рассеяния, которые для неполярных кристаллов с нулевым эффектом фоторефракции являются эквивалентными, в полярных фоторефрактивных кристаллах должны различаться. В частности, геометрии рассеяния (ZX) и (XZ), (ZY) и (YZ) в спектре КРС полярного фоторефрактивного кристалла LiNbO_3 должны быть неэквивалентны. В геометриях рассеяния $\bar{Y}(ZX)\bar{Y}$ и $\bar{Y}(XZ)\bar{Y}$ (активны $E(\text{TO})$ фононы) интенсивность «запрещенной» линии с частотой 630 см^{-1} ($A_1(\text{TO})$) различна, что свидетельствует об асимметрии КРС в полярном фоторефрактивном кристалле LiNbO_3 . Показано, что асимметрии спектра КРС соответствует асимметрия центрального пятна картины ФИРС, которая возрастает с ее увеличением, т.е. с возрастанием интенсивности двулучепреломления и эффекта фоторефракции в кристалле. При этом преобладающий вклад в асимметрию в КРС вносят особенности первого (центрального) слоя индикатрисы ФИРС (собственно особенности лазерного пятна), а в асимметрию индикатрисы ФИРС – третий слой. Асимметрия лазерного пятна в силу релаксационных явлений всегда отличается от асимметрии третьего слоя спекл-картины ФИРС.

Таким образом, комплексные исследования методами ФИРС (глава 3) и спектроскопии КРС могут дать надежную информацию об особенностях структуры фоторефрактивных полярных кристаллов, перераспределении энергии между возбуждающим и рассеянным излучением, между обычным и необычным лучами.

В разделе 4.2 научно обоснована методика оценки величины фоторефракции по интенсивности линий, «запрещенных» правилами отбора в спектрах КРС нефоторефрактивных кристаллов, но проявляющихся в спектре в следствие эффекта фоторефракции. Показано, что для корректной оценки величины фоторефракции по спектрам КРС выбранные аналитические линии должны, прежде всего, быть разрешены в одной геометрии и запрещены в другой, т.е. испытывать $E \leftrightarrow A_1$ переход. Также колебания не должны распадаться на несколько ветвей, а частоты E и A_1 линий, соответствующих колебаниям E и A_1 типа симметрии, должны отличаться так сильно, чтобы было возможным производить разделение контуров линий с высокой точностью. Показано, что из 13 оптических фоновых ветвей лучше всего данным требованиям удовлетворяет ветвь $580 (E(TO)) \leftrightarrow 630 (A_1(TO)) \text{ см}^{-1}$, а наиболее удобной аналитической геометрией рассеяния является геометрия ZX.

Исследовано влияние длины волны возбуждающего лазерного излучения на фоторефрактивные свойства кристаллов LiNbO_3 . Обнаружено, что для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ зависимость интенсивности «запрещенных» линий в спектре КРС от длины волны возбуждающего излучения линейная, а для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}(0.015 \text{ вес.}\%)$ наблюдается отчетливо выраженный максимум в видимой области. Это связано с тем, что для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ эффект фоторефракции определяется собственными дефектами, а для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}(0.015 \text{ вес.}\%)$ – как собственными дефектами, так и фоторефрактивными катионами меди.

Разделы 4.3-4.5 посвящены исследованиям спектров КРС кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ в диапазоне температур $100 \div 440 \text{ К}$. Установлено, что в спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ наблюдаются только линии, соответствующие фундаментальным колебаниям кристаллической решетки. В спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, помимо линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, разрешенных правилами отбора для пространственной группы (C_{3v}^6 ($R3c$), $Z=2$), наблюдается ряд малоинтенсивных «лишних» линий. Их количество сравнимо с количеством линий, соответствующих фундаментальным колебаниям, а интенсивность существенно (на два порядка) меньше. Частоты «лишних» линий не совпадают с частотами линий, соответствующих фундаментальным колебаниям. Причины проявления «лишних» линий в спектре КРС кристаллов LiNbO_3 , являются предметом дискуссий [1, 9]. Параметры «лишних» линий чрезвычайно чувствительны к изменению упорядочения структурных единиц и особенностей структуры кристалла LiNbO_3 , что используется на практике [1,4]. При этом впервые были обнаружены малоинтенсивные «лишние» линии, возможно соответствующие «запрещенным» колебаниям A_2 типа симметрии. Установлено, что «лишние»

линии наблюдаются в геометриях рассеяния, где проявляются полностью симметричные колебания катионов – колебания симметрии $A_1(TO)$ вдоль полярной оси кристалла. Этот факт указывает на существенную роль упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристалла $LiNbO_3$ в формировании особенностей его колебательного спектра и имеет важное значение, поскольку это упорядочение формирует спонтанную поляризацию, а, следовательно, сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства кристалла.

Температурные зависимости ширин и интенсивностей линий приведены на рис. 6 и 7. Установлено, что частоты и ширины всех линий спектра КРС кристаллов $LiNbO_{3\text{стех}}$ и $LiNbO_{3\text{конг.}}$ (как «фундаментальных», так и «лишних») в диапазоне 100÷440 К линейно зависят от температуры. При этом зависимости частот фундаментальных колебаний для кристаллов $LiNbO_{3\text{стех}}$ и $LiNbO_{3\text{конг.}}$ идентичны. Это свидетельствует об идентичности изменения в этих кристаллах длин и силовых постоянных связей вследствие теплового расширения решетки.

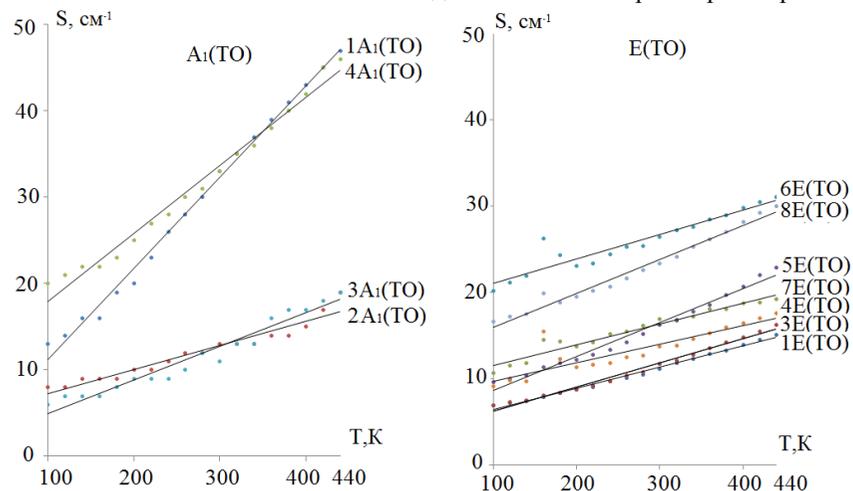


Рис. 6. Температурные зависимости ширин некоторых линий в спектре КРС кристалла $LiNbO_{3\text{стех}}$

Экспоненциальной зависимости ширин линий, характерной для активационного механизма (перескоки или переориентации структурных единиц между равновесными положениями), не обнаружено. Но обнаружено, что ширина линии $2A_1(TO)$, отвечающей колебаниям ионов Li^+ вдоль полярной оси, гораздо менее существенно зависит от температуры, чем

ширина линии $1A_1(TO)$, отвечающей колебаниям ионов Nb^{5+} вдоль полярной оси. Этот факт свидетельствует о существенно большем ангармонизме колебаний ионов Nb^{5+} вдоль полярной оси по сравнению с колебаниями ионов Li^+ вдоль полярной оси. Возможно, что в ангармонизм колебаний $1A_1(TO)$ заметный вклад вносят ионы O^{2-} , характеризующиеся ангармоническим потенциалом, колебания которых, согласно расчетам из первых принципов (ab initio) [10, 11], существенно смешаны с колебаниями ионов Nb^{5+} . Об ангармонизме колебаний ионов O^{2-} свидетельствует сильная зависимость от температуры ширины линии, соответствующей колебаниям $4A_1(TO)$ ионов O^{2-} перпендикулярно полярной оси, близкая к температурной зависимости ширины линии $1A_1(TO)$, рис.6.

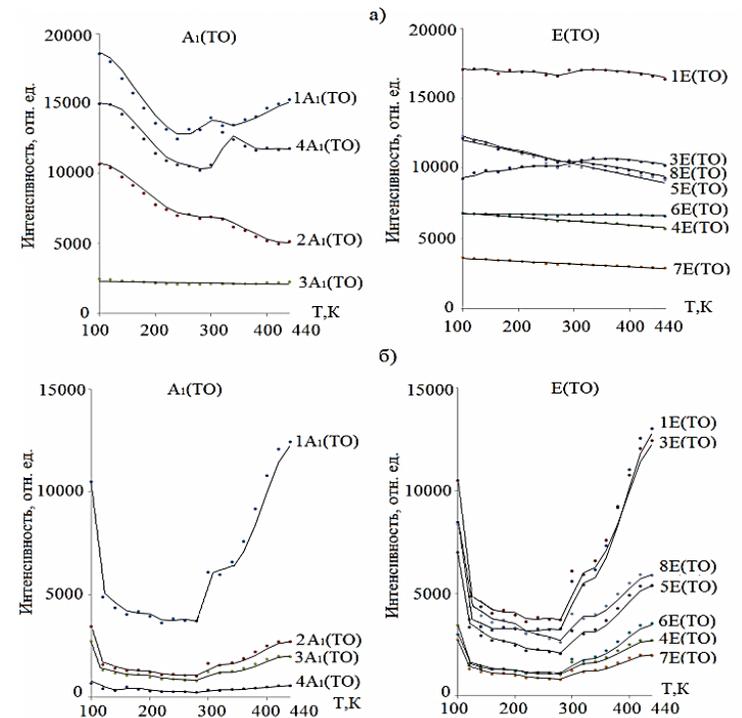


Рис. 7. Температурные зависимости интенсивности линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, в спектре КРС кристаллов: а) $LiNbO_{3\text{конг}}$, б) $LiNbO_{3\text{стех}}$.

Обнаружено, что интенсивность линий, соответствующих фундаментальным колебаниям, немонотонно зависит от температуры. В тоже время температурная зависимость интенсивности «лишних» линий строго линейна. Показано, что немонотонность в температурной зависимости интенсивностей линий в спектре кристаллов LiNbO_3 конг. и LiNbO_3 стех. может быть обусловлена как наличием в структуре кристалла кластеров и микроструктур, так и особенностями проявления фоторефрактивного эффекта в этих кристаллах. Похожие зависимости были получены в работе [12] для интенсивности лазерного излучения в конгруэнтном кристалле LiNbO_3 при исследовании влияния градиента температуры на дефокусировку лазерного пучка ($\lambda_0=632.8$ нм, $P=25$ мВт) и, как следствие, на фоторефрактивную неоднородность, создаваемую им в кристалле. Согласно [12] при низких (азотных) температурах фоторефрактивный эффект оказывается максимален и, как следствие, максимально и ФИРС в объеме образца, поскольку лишь часть светового потока идет на возбуждение колебаний атомов кристаллической решетки, остальная энергия рассеивается. Однако при повышении температуры постепенно начинают отключаться механизмы фоторефракции, что приводит к уменьшению интенсивности лазерного излучения. Следствием уменьшения рассеяния является возрастание энергии идущей на возбуждение колебаний кристаллической решетки. Как результат - интенсивность линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, начинает расти, а интенсивность ФИРС, наоборот, уменьшаться.

Данное явление получило название квазистационарного подавления фоторефракции [12]. С этой точки зрения становится понятно обнаруженное различие температурного поведения интенсивностей для стехиометрического и конгруэнтного образцов. Как показали наши исследования ФИРС, вследствие меньшего количества дефектов с локализованными электронами, в кристалле LiNbO_3 конг. значительно меньше, чем в кристалле LiNbO_3 стех, поэтому такого резкого изменения с температурой интенсивностей линий в спектре КРС, какое наблюдается для кристалла LiNbO_3 стех, в спектре кристалла LiNbO_3 конг. не происходит.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Исследованные образцы монокристаллов LiNbO_3 подразделяются на три группы в зависимости от вида картины ФИРС. Для кристаллов первой группы: $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0.51 вес.%), $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.078 вес.%), $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ (0.0036): Mg (0.86 вес.%), $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0.2): Mg (0.75 вес.%), $\text{LiNbO}_3:\text{Ta}$ (1.13): Mg (0.011 вес.%), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.03 вес.%) индикатриса ФИРС не раскрывается даже при мощности возбуждающего излучения 160 мВт. В то же время для кристаллов второй

группы: LiNbO_3 _{стех.}, $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.12 вес.%), $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ (0.015 вес.%), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.52 вес.%), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.62 вес.%) индикатриса рассеяния раскрывается в течение ~60 секунд с момента облучения кристалла лазерным излучением, а для кристаллов третьей группы: $\text{LiNbO}_3:\text{Y}$ (0.46 вес.%) и $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}$ (0.63 вес.%) – на порядок быстрее, в первые секунды с момента облучения. Это потенциально ставит кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Y}$ (0.46 вес.%) и $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}$ (0.63 вес.%) в ряд перспективных материалов для голографии, электрооптических модуляторов и затворов.

2. Край оптического пропускания кристаллов LiNbO_3 первой и третьей группы характеризуется наиболее крутым подъемом по сравнению с другими кристаллами, что свидетельствует о высокой однородности состава по объему. Аномальное поведение характерно для края оптического поглощения кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ (0.015 вес.%), что может быть обусловлено его высокой оптической неоднородностью, вследствие неравномерного распределения дефектов, а также примесных катионов меди по объему кристалла, а также широкой областью собственного поглощения меди.

3. Впервые показано, что асимметрия картины ФИРС кристаллов LiNbO_3 разного состава обусловлена преимущественно двулучепреломлением возбуждающего лазерного излучения при распространении его перпендикулярно полярной оси кристалла.

4. Вид картины ФИРС зависит от разности значений показателей преломления $\Delta n = n_o - n_e$ и соотношения энергий E обыкновенного (n_o) и необыкновенного (n_e) лучей. Если $E_o \gg E_e$, то картина ФИРС представляет собой трехслойное круглое пятно. При равенстве энергий $E_o \approx E_e$ картина имеет вид симметричной восьмерки. При $E_o < E_e$, восьмерка является асимметричной. При этом ее больший «лепесток», как и отклонение необыкновенного луча, направлен в положительном направлении полярной оси кристалла. Форма картины ФИРС в виде асимметричной восьмерки является, очевидно, конечной стадией развития спекл-структуры для фоторефрактивных кристаллов ниобата лития.

5. Асимметрия спектра КРС в фоторефрактивном кристалле ниобата лития обусловлена как наличием спонтанной поляризации, вектор которой направлен вдоль полярной оси кристалла, так и двулучепреломлением. Величина спонтанной поляризации определяется порядком расположения катионов вдоль полярной оси. При этом порядок чередования основных и примесных катионов в положительном и отрицательном направлении полярной оси в кристалле LiNbO_3 различен, что определяет особенности и отличия спектра КРС в «эквивалентных» геометриях рассеяния.

6. Характер изменения интенсивности «запрещенных» линий с уменьшением длины волны возбуждающего излучения для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ (0.015

вес.%), выращенного из расплава конгруэнтного состава, и кристалла стехиометрического состава, выращенного из расплава с 58.6 мол.% Li_2O , существенно различаются. Для кристалла LiNbO_3 _{стех.}, в котором эффект фоторефракции определяется собственными дефектами с локализованными на них электронами, эта зависимость носит линейный характер. Для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ (0.015 вес.%) в котором эффект фоторефракции определяется как собственными дефектами с локализованными на них электронами, так и фоторефрактивными катионами меди, наблюдается отчетливо выраженный максимум в видимой области. Возможно, это связано также с наличием поглощения кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ (0.015 вес.%) в видимой области спектра.

7. Частоты и ширины всех линий спектра КРС кристаллов конгруэнтного и стехиометрического составов в диапазоне 100÷440 К линейно зависят от температуры. Экспоненциальной зависимости ширины линий, характерной для активационного механизма (перескоки или переориентации структурных единиц между равновесными положениями) не обнаружено.

8. Ширина линии $2A_1(\text{TO})$, отвечающей преимущественно колебаниям легких ионов Li^+ вдоль оси Z, гораздо менее существенно зависит от температуры, чем ширина линии $1A_1(\text{TO})$, отвечающей преимущественно тяжелым колебаниям ионов Nb^{5+} вдоль полярной оси. Этот факт свидетельствует о существенно большем ангармонизме колебаний ионов Nb^{5+} $A_1(\text{TO})$, по сравнению с полносимметричными колебаниями ионов Li^+ $A_1(\text{TO})$, что объясняется сильным взаимодействием колебаний ионов Nb^{5+} с колебаниями ионов кислорода. Об этом взаимодействии свидетельствуют первопринципные расчеты частот и форм колебаний, а также сильная зависимость от температуры ширины линии, соответствующей колебаниям $4A_1(\text{TO})$ ионов кислорода перпендикулярно полярной оси, близкая к температурной зависимости ширины линии $1A_1(\text{TO})$.

9. Впервые обнаружено, что интенсивности линий, соответствующих фундаментальным колебаниям, немонотонно зависят от температуры. В то же время температурная зависимость интенсивности «лишних» линий строго линейна. Показано, что такое поведение интенсивностей линий, соответствующих фундаментальным колебаниям, может быть связано как с наличием в структуре кристалла кластеров и микроструктур, так и зависимостью эффекта фоторефракции от температуры, обусловленной термическим отжигом дефектов, приводящим к уменьшению рассеянного лазерного излучения.

Цитируемая литература

1. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны // Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. М.: Наука, 2003. 255 с.

2. Volk T., Wohlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
3. Gunter P., Huidnard J.-P. Photorefractive materials and their applications. Berlin: Springer, 2007. 365 p.
4. Palatnikov M.N., Sidorov N.V. Some fundamental points of technology of lithium niobate and lithium tantalite single crystals // Oxide Electronics and Functional Properties of Transition Metal Oxides: Ch. 2. N.Y.: NOVA Science Publishers, 2014. P. 31-168.
5. Максименко В.А., Сюй А.В., Карпец Ю.М. Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 96 с.
6. Обуховский В.В. Процессы фоторефрактивного рассеяния света в кристаллах: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Киев: Изд-во КГУ, 1989. 24 с.
7. Коротков П.А., Обуховский В.В., Дмитрик Г.Н. Влияние индуцированной фоторефракции на комбинационное рассеяние света в $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 52, № 3. С. 572-574.
8. Дмитрик Г.Н., Коротков П.А., Радченко П.С. Проявление перекачки энергии в спектре комбинационного рассеяния света кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58, № 6. С. 1355-1357.
9. Природа низкочастотного комбинационного рассеяния света в конгруэнтных кристаллах ниобата лития / Н.В. Суворцев, В.К. Малиновский, А.М. Пугачев, А.П. Шебанин // ФТТ. 2003. Т. 45, № 3. С. 505-512.
10. Caciuc V., Postnikov A.V., Borstel G. Ab initio structure and zone-center phonons in LiNbO_3 // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 8806-8813.
11. Parlinski K., Li Z. Q., Kawazoe Y. Ab initio calculations of phonons in LiNbO_3 // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 272-278.
12. Севостьянов О.Г. Фоторефрактивный эффект в нестехиометричных кристаллах ниобата лития и оптических волноводах на их основе: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Кемерово, 2006. 135 с.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Упорядочение структурных единиц катионной подрешетки в кристаллах ниобата лития, легированных цинком / Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, А.А. Яничев, А.А. Габаин, А.А. Крук, В.Т. Калинин // Доклады академии наук. 2013. Т. 452, № 5. С. 529-533.
2. Проявление двулучепреломления в кристалле ниобата лития в фоторефрактивном и комбинационном рассеянии света / Н.В. Сидоров, А.А. Крук, А.А. Яничев, М.Н. Палатников, В.Т. Калинин // Доклады академии наук. 2014. Т. 459, № 1. С. 58-61.
3. Влияние длины волны возбуждения на спектры КР кристаллов ниобата лития, легированных медью / А.А. Крук, Н.В. Сидоров, А.А. Яничев, М.Н. Палатников // Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81, № 1. С. 5-10.

4. Структура кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции / Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, А.А. Крук, Н.А. Теплякова, О.В. Макарова // Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т.81, №4. С.578-584.
5. Исследования структурной и оптической однородности кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции методом лазерной коноскопии / Н.В. Сидоров, О.Ю. Пикуль, Н.А. Теплякова, А.А. Крук, М.Н. Палатников // Перспективные материалы. 2014. № 4. С. 70-78.
6. Оптические свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.21)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}(0.009):\text{Mg}(5.04)$ мол.% / Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, А.А. Крук, А.А. Яничев, О.В. Макарова, Н.А. Теплякова, О.Ю. Пикуль // Оптика и спектроскопия. 2014. Т.116, № 2. С. 298-305.
7. Фоторефрактивное рассеяние света в кристаллах ниобата лития, легированных Mg^{2+} , V^{3+} , Y^{3+} , Ta^{5+} / Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, А.В. Сюй, Е.А. Антонычева, А.А. Яничев, А.А. Габаин, А.А. Крук // Оптика и спектроскопия. 2014. Т.117, №2. С.170-174.
8. Температурные исследования спектров комбинационного рассеяния света стехиометрического и конгруэнтного кристаллов ниобата лития / Н.В. Сидоров, А.А. Крук, А.А. Яничев, М.Н. Палатников, Б.Н. Маврин // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 117, №4. С.577-589.
9. The cationsublattice ordering in the ferroelectric $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ single crystals. Ferroelectrics / M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, A.A. Yanichev, A.A. Gabain, A.A. Kruk, K. Vormanis, V.Y. Shur // 2014. V.462. P.80-86.
10. Комплексные исследования структурной и оптической однородности кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции методами коноскопии, фотоиндуцированного светорассеяния и комбинационного рассеяния / Н.В. Сидоров, О.Ю. Пикуль, А.А. Крук, Н.А. Теплякова, А.А. Яничев, М.Н. Палатников. Оптика и спектроскопия. 2015. Т.118, №2. С. 70-79.

Статьи в сборниках докладов конференций.

1. Исследование оптических свойств кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.21)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}(0.009):\text{Mg}(5.04)$ мол.% / Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, А.А. Яничев, А.А. Крук, Н.А. Теплякова // Второй межд. молодежн. симп. «Физика бесвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» (LFPM-2013, 2-6 сент. 2013г., г. Ростов-на-Дону – Туапсе): тр. симпозиума. Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2013. Вып. 2. Т. 2. С.214-217.

Автореферат

КРУК Александр Александрович

**СТРУКТУРНЫЙ БЕСПОРЯДОК И ОПТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ
С НИЗКИМ ЭФФЕКТОМ ФОТОРЕФРАКЦИИ**

Технический редактор В.Ю. Жиганов

Подписано к печати XX.XX.2015.

Формат бумаги 60x84^{1/16}.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Times/Cyrillic.

Уч.-изд.л. 3.02. Заказ № 7. Тираж 100 экз.

Российская Академия Наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Кольский научный центр Российской академии наук
184209, Апатиты, Мурманская область, ул.Ферсмана, 14