ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И.В.ТАНАНАЕВА КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН)

На правах рукописи

Крук Александр Александрович

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

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: доктор физико-математических наук Сидоров Николай Васильевич

Апатиты – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

BBE	ЕДЕНИЕ
ΓЛА	АВА 1. ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ И ФОТО-
PEd	РАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА НИОБАТА ЛИТИЯ
1.1	Структура сегнетоэлектрической фазы кристалла ниобата лития
1.2	Протяженные структурные дефекты и домены в кристалле ниобата лития
1.3	Вакансионные модели дефектной структуры кристалла ниобата лития
1.4	Нефоторефрактивные примесные катионы в структуре конгруэнтного кристалла ниобата лития
1.5	Фоторефрактивный эффект в номинально чистых и легированных кристаллах ниобата лития разного состава.
1.6	Фотоиндуцированное рассеяние света в кристаллах ниобата лития.
1.7	Комбинационное рассеяние света в кристалле ниобата лития
ΓЛА	АВА 2 МЕТОЛИКА ЭКСПЕРИМЕНТА
2.1	Приготовление шихты для выращивания монокристаллов ниобата лития.
	2.2.1 Выращивание номинально чистых и легированных монокристаллов ниобата лития
	2.2.2 Выращивание стехиометрических монокристаллов ниобата лития из расплава конгруэнтного состава с K ₂ O
2.3	Установка для исследований коноскопических картин
	кристаллов в широкоапертурных слаборасходящихся пучках
	света
2.4	Регистрация фотоиндуцированного рассеяния света
2.5	Регистрация спектров комбинационного рассеяния света
2.6	Проведение поляризационных измерений спектров КРС
2.7	Обработка контуров сложных спектральных линий и
	графическое представление результатов

74
74
35
38
<i>•</i> 6
)5
)5
)9
17
20
32
14
17
19

введение

Актуальность работы. Нелинейно-оптический фоторефрактивный кристалл ниобата лития (LiNbO₃) 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 модифицирование и создание новых исследования, направленные на материалов на основе монокристалла LiNbO₃. Ниобат лития – фаза переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме, что позволяет регулировать физические характеристики кристалла изменением стехиометрии и легированием. Кристалл любого состава характеризуется широким спектром дефектов различной природы, создающих в нем сложный и трудномоделируемый беспорядок. Роль пространственных дефектов и особенностей упорядочения структурных единиц катионной подрешетки является определяющей в формировании сегнетоэлектрических, нелинейно-оптических фоторефрактивных И характеристик, структурной и оптической однородности кристалла LiNbO₃.

Эффект фоторефракции и сопутствующее ему фотоиндуцированное рассеяние света (ФИРС) обуславливают сильную деструкцию лазерного луча в кристалле LiNbO₃ и являются мешающими факторами для голографической записи информации и преобразования излучения кристаллом. 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 высокосовершенных кристаллов LiNbO₃ с предельно низким эффектом фоторефракции и ФИРС.

Существенно понизить фоторефрактивный эффект в кристалле LiNbO₃ можно путем его легирования «нефоторефрактивными» катионами Mg²⁺, Zn^{2+} , Gd^{3+} , B^{3+} и др. Однако легирование, особенно при высоких концентрациях легирующих примесей, близких к пороговым, 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 изменений структуры, возникающих при изменении отношения R=Li/Nb и легировании, дефектов (собственных, примесных и лазерноиндуцированных), структурной оптической однородности И кристалловLiNbO₃, выращенных из шихты разного генезиса. Такие исследования чрезвычайно важны также для корректировки технологических режимов выращивания крупногабаритных кристаллов заданного состава с заданными свойствами.

Цель работы: экспериментальное обнаружение и выяснение роли различного рода дефектов и особенностей структуры в кристаллах LiNbO₃ разного состава в формировании их фоторефрактивных свойств, структурной и оптической однородности кристалла с целью решения фундаментальных проблем физического материаловедения, связанных С созданием монокристаллических материалов эффектом оптических с низким фоторефракции.

<u>Для достижения поставленных целей необходимо было решить</u> 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.

КРС 2. Используя три независимых метода (ФИРС, И лазерная зависимости коноскопия), выполнить фоторефрактивных анализ особенностей кристаллов LiNbO₃ разного состава OT стехиометрии (величины **R**), также И концентрации легирующих а вида «нефоторефрактивных» примесей.

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

4. Изучить возможности методов ФИРС и лазерной коноскопии для неоднородностей выявления структурных И оптических В объеме фоторефрактивного кристалла LiNbO₃ при различных мощностях лазерного излучения. Исследовать временную динамику раскрытия и формирования ФИРС спекл-структуры картины (определяющую быстродействие оптических устройств).

5. Исследовать особенности динамику И прохождения лазерного излучения через кристаллы LiNbO₃ разного состава с низким эффектом фоторефракции, особенности ФИРС. проявления a также двулучепреломления и структурной анизотропии катионной подрешетки кристаллов (определяющей сегнетоэлектрические свойства) в зависимости от состава в спектрах КРС.

6. Получить и подробно исследовать спектры КРС номинально чистых и легированных кристаллов LiNbO₃ 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 LiNbO₃ разного состава по особенностям края оптического пропускания.

<u>В качестве объектов исследования были использованы следующие</u> монокристаллы ниобата лития:

1. Номинально чистый конгруэнтный (R=0.946) монокристалл - LiNbO_{3конг.}

2. Номинально чистые стехиометрические (R=1) монокристаллы, выращенные из расплава с 58.6 мол.% Li₂O - LiNbO_{3стех.} и из расплава конгруэнтного состава с добавлением 6 вес.% флюса K₂O - LiNbO_{3стех.}K₂O.

3. Конгруэнтные монокристаллы, легированные «нефоторефрактивными» катионами: LiNbO₃:Gd (0.51 вес.%); LiNbO₃:Mg (0.078 вес.%); LiNbO₃:Zn (0.03 вес.%); LiNbO₃:Zn (0.52 вес.%); LiNbO₃:Zn (0.62 вес.%); LiNbO₃:B (0.12 вес.%); LiNbO₃:Y(0.46 вес.%).

4. Конгруэнтный монокристалл, легированный «фоторефрактивными» катионами Сu – LiNbO₃:Cu (0.015 вес.%).

5. Конгруэнтные монокристаллы с двойным легированием: а – «фоторефрактивными» (Cu) и «нефоторефрактивными» (Gd³⁺) катионами: LiNbO₃:Cu(0.039):Gd(0.075 вес.%); б – «нефоторефрактивными» (Mg²⁺, Gd³⁺, Y^{3+} , Ta⁵⁺) катионами: LiNbO₃:Gd(0.23):Mg(0.75 вес.%); LiNbO₃:Ta(1.13): Mg(0.011 вес.%); LiNbO₃ :Y(0.24):Mg(0.63 вес.%).

6. Конгрузнтные монокристаллы с двойным легированием (Mg^{2+}) $(\text{Fe}^{2+/3+})$ «нефоторефрактивными» «фоторефрактивными» И катионами:LiNbO₃:Mg(0.86):Fe(0.0036 вес.%), выращенные шихты, ИЗ полученной прекурсоров Nb₂O₅:Fe c использованием 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 «замазаны» 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) серии номинально В чистых И легированных монокристаллов LiNbO₃ с низким эффектом фоторефракции, выращенных по единой методике.

2. Впервые установлено, что асимметрия спекл-структуры индикатрисы ФИРС В кристаллах LiNbO₃ обусловлена двулучепреломлением возбуждающего излучения. Показано. особенности лазерного что распространения и взаимодействие обыкновенного и необыкновенного лучей в фоторефрактивном кристалле LiNbO₃ приводят к обмену энергий 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 LiNbO_{3стех} и LiNbO_{3конг}. Показано, что существенно большая немонотонная температурная зависимость интенсивности линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, для кристалла LiNbO_{3стех} обусловлена наличием в его структуре кластеров и микроструктур, а также существенно большим количеством дефектов с локализованными электронами, чем в кристалле LiNbO_{3конг}.

4. Уточнена интерпретация спектра КРС кристалла LiNbO₃. Методом КРС и, используя литературные данные расчетов динамики кристаллической решетки, выполненные из первых принципов, подтверждено отсутствие прыжковой ионной проводимости лития в

диапазоне температур $100 \div 440$ К и показано, что колебания ионов Nb⁵⁺ A₁(TO) типа симметрии существенно более ангармоничны, чем колебания ионов Li⁺ A₁(TO) типа симметрии вследствие их сильного взаимодействия с ионами O²⁻ кислородных октаэдров.

5. Научно обоснована и разработана методика количественной оценки фоторефрактивного эффекта величины интенсивности линий. ПО запрещенных правилами отбора в спектре КРС кристалла LiNbO₃ с нулевым эффектом фоторефракции, но проявляющихся в спектре фоторефрактивных Подробно научно обоснованы особенности оптимального кристаллов. выбора аналитических линий для определения величины эффекта фоторефракции по спектрам КРС.

<u>Практическая значимость работы</u>.

Полученные в работе результаты представляют собой дальнейшее дополнение и качественное развитие имеющихся в литературе научных знаний о структуре монокристаллов LiNbO₃ разного состава, об оптических процессах, происходящих при воздействии лазерного излучения на кристалл. Результаты исследований применены в ИХТРЭМС КНЦ РАН при разработке промышленных технологий выращивания высокосовершенных монокристаллов LiNbO₃ заданного состава, обладающих низким эффектом фоторефракции.

Метол широкоапертурных исследования кристаллов В слаборасходящихся пучках света (лазерная коноскопия) использован в ИХТРЭМС КНЦ РАН для оценки оптического качества и фоторефрактивных свойств монокристаллов LiNbO₃ разного состава И исследования распределения дефектов (собственных и лазерно-индуцированных) в объеме выращенного кристалла.

Результаты, полученные при исследовании кристаллов LiNbO₃ разного состава по характеру двулучепреломления, характеру энергетического взаимодействия обыкновенного и необыкновенного лучей и виду спекл-

картины индикатрисы ФИРС, могут быть использованы для создания методики оценки структурного и оптического совершенства фоторефрактивных кристаллов.

Установлено, $LiNbO_3:Y(0.46)$ вес.%) кристаллов И что ДЛЯ $LiNbO_3$: Y(0.24): Mg(0.63) Bec.%) индикатриса спекл-структуры ФИРС раскрывается достаточно быстро, в течение первой секунды с момента облучения кристалла лазерным излучением, что потенциально ставит эти кристаллы в ряд перспективных материалов для электрооптических модуляторов и затворов.

Основные положения выносимые в защиту:

1. Классификация исследованных в работе монокристаллов LiNbO₃ на три группы по характеру края оптического пропускания, по величине эффекта фоторефракции, по виду индикатрисы спекл-картины ФИРС и быстроте ее раскрытия со временем.

2. Асимметрия индикатрисы и вид спекл-структуры картины ФИРС в исследованных кристаллах LiNbO₃ величиной определяются двулучепреломления и особенностями прохождения лазерного излучения кристалл, которые определяют особенности энергетического через взаимодействия обыкновенного и необыкновенного лучей. Асимметрия ФИРС, величина двулучепреломления и интенсивность индикатрисы обыкновенного и необыкновенного лучей зависят от вида и концентрации легирующих примесей.

3. Асимметрия спектров КРС в фоторефрактивном кристалле LiNbO₃ обусловлена как наличием спонтанной поляризации (вклад в которую вносит не только смещение ионов Nb⁵⁺ от центра кислородных октаэдров O₆, 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 LiNbO₃ смешанные колебания ионов Nb⁵⁺ A₁(TO) типа симметрии существенно более ангармоничны, чем смешанные колебания ионов Li⁺ A₁(TO) типа симметрии вследствие их сильного взаимодействия с ионами O²⁻ кислородных октаэдров.

6. Объяснение немонотонного характера температурной зависимости интенсивности линий в спектре КРС кристаллов LiNbO₃ некоторых составов наличием в структуре таких кристаллах пространственных неоднородностей в виде микроструктур и кластеров, а также следствием фоторефрактивных процессов.

<u>Публикации.</u> По материалам диссертационной работы опубликовано 10 статей в рецензируемых журналах [1-10], рекомендованных ВАК, 1 статья в сборнике докладов конференции [11] и 6 тезисов докладов.

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

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 рассмотрены особенности дефектной структуры монокристаллов LiNbO₃, как фазы

переменного состава, особенности локализации в структуре основных (Li⁺ и Nb⁵⁺) и примесных катионов, вакансионные сплит-модели описания структурного беспорядка, особенности спектров КРС, природа фоторефрактивного эффекта и ФИРС в монокристаллах LiNbO₃ разного состава. Особое внимание уделено анализу влияния на фоторефрактивные свойства кристалла LiNbO₃ примесных катионов и собственных дефектов с локализованными электронами.

Во второй главе внимание уделено подготовке объектов исследования физических экспериментов. Описаны особенности проведению И приготовления шихты, а также способы выращивания монокристаллов Чохральского, LiNbO₃ разного состава методом экспериментальные установки и методики исследований кристаллов методами КРС, ФИРС и коноскопии, особенности проведения лазерной поляризационных И температурных измерений для фоторефрактивных и полярных кристаллов, программы для обработки экспериментальных данных.

В третьей главе представлены результаты оригинальных исследований структурной и оптической однородности кристаллов LiNbO₃ разного состава методами ФИРС и лазерной коноскопии. Приводятся результаты исследований спекл-структуры картин ФИРС, края оптического пропускания и коноскопических картин кристаллов, полученных при использовании излучений He-Ne лазера (λ_0 =632.8 нм) мощностью 1 мВт и лазера на Y:Al гранате (λ_0 =532 нм) мощностью 1 и 90 мВт. Рассмотрены особенности прохождения лазерного луча через кристаллы LiNbO₃ разного состава. Выполнена классификация всех исследованных кристаллов по их фоторефрактивным свойствам.

Четвертая глава посвящена подробному исследованию спектров КРС кристаллов LiNbO_{3конг.} и LiNbO_{3стех}. Исследовано проявление асимметрии в KPC, спектрах влияние длины волны возбуждающей линии на фоторефрактивные свойства кристаллов, научно обоснована методика фоторефракции КРС. величины спектрам оценки ПО исследовано температурное поведение основных параметров линий («фундаментальных» и «лишних») в спектре КРС в диапазоне температур100÷440 К.

В конце диссертации приведены Основные выводы, Список используемых в диссертации сокращений и обозначений, и Список литературы.

Выражаю глубокую благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Н.В. Сидорову за руководство работой и постоянную поддержку, д.т.н. М.Н. Палатникову за неизменный интерес к работе и предоставление образцов для исследований, а также к.ф.-м.н. А.А. Яничеву и А.А. Габаину за помощь в проведении экспериментов на спектрометре T64000, к.ф.-м.н. Н.А. Тепляковой за помощь в проведении экспериментов по ФИРС и лазерной коноскопии.

ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ И ФОТОРЕФРАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА НИОБАТА ЛИТИЯ

1.1 Структура сегнетоэлектрической фазы кристалла ниобата лития

В сегнетоэлектрической фазе ниобат лития является одноосным оптически отрицательным (n_e=2.2082 и n_o=2.2967 для λ =0.6 мкм) кристаллом, структура которого характеризуется отсутствием центра инверсии. Пространственная группа симметрии сегнетофазы – C_{3V}^6 (R3c) [12]. Элементами симметрии являются ось третьего порядка (полярная ось кристалла) и три плоскости, отражение от которых сочетается с частичной трансляцией по оси на половину периода решетки вдоль этой оси. При температурах ≈1485 К наблюдается сегнетоэлекрический фазовый переход в центросимметричную параэлектрическую фазы, D_{3d}^6 , содержит центр инверсии.

Фрагменты кристаллической структуры ниобата лития показаны на рисунке 1.1. Основу структуры составляют кислородные октаздры О₆, соединенные между собой так, что у них имеются общие грани и ребра. Кислородный каркас построен по типу плотнейшей гексагональной упаковки. В низкотемпературной сегнетоэлектрической фазе кристалл LiNbO₃ имеет простую ромбоэдрическую решетку с параметрами a=5.15 Å, c=13.86 Å и $\alpha=55^{\circ}53'[14, 15]$ с двумя формульными единицами в элементарной ячейке. Атомы Nb и Li располагаются в октаэдрах O₆ на кристаллографической Z, оси атомы кислорода лежат В слоях, перпендикулярных оси Z и отстоящих друг от друга на одну шестую периода решетки вдоль оси Z. В стехиометрических кристаллах (R=Li/Nb=1) только две трети кислородных октаэдров О₆ могут быть заполнены катионами Li⁺ и Nb⁵⁺. Оставшаяся треть остается вакантной. Количество вакантных октаэдров в легированных кристаллах зависит от величины заряда

легирующей примеси. В октаэдрах, занятых ионами Li⁺ и Nb⁵⁺, имеются два разных состояния металл-кислород, что обеспечивает большую анизотропию кристаллического поля в направлении полярной оси и наличие сегнетоэлектричества. Кроме того, октаэдр, занятый катионом Li⁺, больше октаэдра, занятого катионом Nb⁵⁺: расстояния между ионом Li⁺ и ближайшими ионами кислорода составляют 206.8 и 223.8 пм, тогда как соответствующие расстояния для иона Nb⁵⁺ – 188.9 и 211.2 пм.



Рисунок 1.1 – Фрагмент структуры LiNbO₃ [13]

Ион лития размещен в своем октаэдре практически свободно, в то время как ион ниобия жестко зафиксирован ковалентной связью [14-17]. Больший размер литиевого октаэдра качественно объясняет преимущественный характер вхождения различных примесных ионов в литиевую подрешетку LiNbO₃ [14-16]. Ниобат лития обладает широкой областью гомогенности (область твердых растворов, рисунок 1.2 (б)) на фазовой диаграмме и является фазой переменного состава. В пределах области гомогенности пространственная группа, характеризующая симметрию элементарной ячейки, не изменяется, но параметры ячейки колеблются в небольших пределах.



Рисунок 1.2 – Фазовая диаграмма Li₂O-Nb₂O₅ (а) и фрагмент соответствующий фазе LiNbO₃ (б) [18]

Наличие достаточно большой области гомогенности позволяет выращивать номинально чистые монокристаллы ниобата лития с разной величиной R. При этом упорядочение структурных единиц, состояние физические дефектности И характеристики кристаллов С разным соотношением Li/Nb существенно различаются. Кристаллические структуры фаз переменного химического состава обычно отличаются значительной пространственной неоднородностью и сложным спектром точечных и дефектов, создающих в реальном протяженных кристалле сложный трудномоделируемый беспорядок.

Согласно фазовой диаграмме системы $Li_2O-Nb_2O_5$ область гомогенности лежит от 44.5 до 50.5 мол.% Li_2O при 1460 К и от 49.5 до 50.5 мол.% Li_2O при 293 К (рисунок 1.2) [18]. Из фазовой диаграммы также

видно, что кривая солидуса системы Li₂O-Nb₂O₅ имеет максимум (довольно размытый) не при 50 мол.% Li₂O (R=1, стехиометрический состав), а вблизи 48.65 мол.% Li₂O. При этом R≈0.946. Только при таком соотношении компонентов шихты состав растущего кристалла в процессе кристаллизации соответствует составу расплава. Кристаллы ниобата лития, для которых R≈0.946, плавятся конгрузнтно, поэтому их принято называть кристаллами конгруэнтного состава. Монокристаллы конгруэнтного состава обладают значением R и, следовательно, постоянным постоянным значением двулучепреломления вдоль оси роста (Z). Во всех других случаях, в том числе и для стехиометрического кристалла, состав расплава не соответствует составу растущего из него кристалла. Более того, состав расплава и кристалла в процессе роста постоянно изменяются, а выросший кристалл получается неоднородным вдоль оси Z. Таким образом, качественные монокристаллы могут быть получены только из конгрузнтного расплава, так как только в этом случае состав кристалла практически не будет зависеть от колебаний температуры на фронте роста и от уменьшения массы расплава в процессе кристаллизации. Поэтому в промышленности монокристаллы LiNbO₃ выращиваются из конгрузнтного расплава.

По мере образования монокристалла изменяется состав жидкой фазы. В той части фазовой диаграммы, где кривая солидуса имеет слабый наклон (R<1), небольшие изменения состава жидкой фазы вызывают значительные изменения состава образующейся твердой фазы [18]. Область гомогенности системы имеет максимальную ширину ≈ 6 мол.% в интервале 44.5-50.5 мол.% Li₂O при 1190°C. С понижением температуры до комнатной область гомогенности сужается до 2 мол.% [18-22]. Вырастить монокристаллы ниобата лития с R сколько-нибудь существенно больше единицы, видимо, невозможно, так как их состав будет лежать за пределами области гомогенности – в двухфазовой области [18-25]. Кроме того, авторы [12, 16, 19-21, 26] считают, что и конгруэнтный состав становится неустойчивым (метастабильным), поскольку ниже 800°C возможно выделение второй фазы

состава LiNb₃O₈, так что при комнатной температуре устойчивой является фаза стехиометрического состава с отклонениями в пределах 0.5 мол.%.

Максимум на кривых ликвидус и солидус по разным данным находится в области от 48.35 до 48.65 мол.% Li₂O, при T_{пл}=1526 К (1253 °C) [19-22]. Причины такого разброса для конгруэнтного состава далеко не однозначны и являются предметом специальных исследований. Частично причины разброса можно объяснить сложностью и разной точностью определения конгруэнтного химического состава различными физическими методами (ГВГ, ЯМР, КРС, ДТА и др.). Эти методы являются в значительной мере косвенными и, в свою очередь, должны опираться на градуировки, полученные методами весового, химического физикопрямыми И химического анализов. Необходимо также отметить, что возможности многих физических методов определения состава ограничены существенной зависимостью физических свойств, в том числе и степени размытости максимума на кривой солидуса, от степени собственного структурного совершенства кристалла, состояния дефектности его И присутствия неконтролируемых примесей.

Неоднозначности в определении конгруэнтного состава заложены еще в особенностях исходных компонентов шихты ниобата лития. Одной из причин разброса результатов при определении конгруэнтного состава может служить неконтролируемый дефицит кислорода в пентаоксиде Nb₂O₅, используемом при приготовлении шихты, которая, также как и ниобат лития, имея кислородно-октаэдрическую структуру, является фазой переменного состава и имеет несколько полиморфных модификаций [27, 28]. Неучтенный дефицит кислорода вносит неопределенность в значение R уже на стадии приготовления исходной реакционной смеси. Соответственно, исследователи, использующие пентаоксид ниобия разных марок и фирм, могут получать неодинаковые результаты при прочих равных условиях.

Другой причиной, оказывающей влияние на разброс результатов, может быть неравномерная летучесть основных компонентов, что, в зависимости от термической предыстории (режимов синтеза шихты и времени высокотемпературных измерений), может приводить к изменению величины R в расплаве в процессе роста кристалла. В этом процессе также нет полной ясности. Если в работах [14, 20, 21] учитываются только потери лития, то в работе [23] сообщается об изменении R в сторону недостатка по ниобию при длительной экспозиции расплава в окислительных условиях.

В работах [12, 16, 18, 27, 28] подробно рассмотрены условия равновесия нестехиометрических химических соединений и установлено, что склонность к образованию фаз переменного состава проявляют соединения, содержащие хорошо поляризующиеся катионы и анионы, в которых силы связи носят ярко выраженный ковалентный характер. Степень собственного структурного беспорядка в таких соединениях значительно больше, чем в Устойчивость фазы чисто ионных системах. переменного состава определяется крутизной кривой свободной энергии относительно состава. В работах [29, 30] установлено, что подобная форма кривой свободной энергии реализуется при высокой степени собственного беспорядка, т.е. при большой концентрации различного рода структурных дефектов: пространственных и точечных. В этих условиях образование точечных дефектов катионной подрешетки кристалла, по сравнению с протяженными, происходит с относительно низкой затратой энергии. Недостаток катионов Li⁺ при выращивании конгруэнтных и инконгруэнтных кристаллов ниобата лития в значительной мере влияет на общее число дефектов структуры, зависящих от состава.

1.2 Протяженные структурные дефекты и домены в кристалле ниобата лития

Характерной особенностью ниобата лития, как фазы переменного состава и в силу особенностей фазовой диаграммы, является то, что в расплаве и кристалле при определенных условиях охлаждения могут образовываться неоднородности плотности кластерного типа, связанные с

образованием микровключений примесных кристаллических фаз, основными из которых, согласно фазовой диаграмме, рисунок 1.2, являются Li₃NbO₄ и LiNb₃O₈ [14, 18]. Кроме того, в структуре кристаллов ниобата лития (номинально чистых и легированных) могут возникать дефекты в виде микровключений и кластеров, размерами в несколько периодов трансляций со структурой, отличной от структуры ниобата лития. Такие дефекты характерны вблизи избыточных ионов Nb⁵⁺ в кристаллах с R<1 и в легированных кристаллах вблизи примесных ионов. В результате могут образоваться сложные кластерные дефекты, включающие в себя, помимо микровключений с иной структурой, заряженные ловушечные центры: Nb⁴⁺, V_{Li}, V_{Nb}, O⁻ [31-34].

В катионных подрешетках легированных кристаллов, кроме того, происходит образование молекулярных комплексов [25, 32, 33]. Величина и направление спонтанной поляризации в кластерах могут отличаться от средних значений этих величин по кристаллу, а сами кластерные дефекты, в свою очередь, могут образовывать в структуре ниобата лития упорядоченные подрешетки, а не быть хаотически распределенными по кристаллу. Однако этот вопрос требует дополнительных специальных исследований. Концентрация кластеров определяется концентрацией собственных дефектов и даже у номинально чистых кристаллов ниобата лития, вследствие их высокой дефектности, может быть довольно значительной.

В работе [17] выполнено компьютерное моделирование кристаллической структуры при формировании энергетически равновесных дипольных кислородно-октаэдрических кластеров в стехиометрическом кристалле LiNbO₃. Впервые получена функция, описывающая зависимость количества кислородных октаэдров от количества кислородных слоев кластера. Показано, что эта функция имеет минимум. Наличие минимума и позволяет определить наиболее энергетически выгодный размер кластера. Пространственные микронеоднородности структуры и кластеры могут служить зародышами новой фазы (с приближением температуры кристалла к

точке фазового перехода), а также быть ответственными за разрушение или искажение структуры кристалла в процессе различного рода внешних воздействий. Необходимо отметить следующее. Как любой сегнетоэлектрик кристалл ниобата лития характеризуется хорошо развитой доменной структурой [12, 13]. Примечательно то, что ниобат лития имеет совершенно необычный тип доменной структуры, конфигурация которой допускает расположение доменов «голова к голове» или «хвост к хвосту» с [22]. Эта противоположной поляризацией структура не является равновесной, т.к. она может долго существовать только в присутствии определенного распределения объемного заряда, характерного для кристалла ниобата лития [22].

Характерный размер монодоменных областей составляет 0.1 мм [12, 13, 35, 36]. В кристаллах, выращенных вдоль полярной оси, домены образуют систему аксиальных цилиндров В виде концентрических колец. ориентированных вдоль направления выращивания. Если полярная ось направлена перпендикулярно – домены образуют «сэндвичевую» структуру – попеременное чередование темных и светлых областей, параллельную оси Z [37]. Помимо обычных, 180-градусных доменов, которые выявляются только методом травления, в кристаллах найдены 35-градусные домены [38]. Эти домены образуются как механические двойники в условиях кристаллизации в органическом объеме с плоскостью двойникования {1012}. Помимо макроскопических доменов, в кристаллах ниобата лития существуют иглообразные 180-градусные микродомены, вытянутые вдоль оси Z [12, 13, 22, 36]. Из-за малых размеров, до 1 мкм в поперечнике и до 400 мкм в длину, первоначально они были приняты за выходы дислокаций. Микродомены присутствуют в кристаллах, не подвергавшихся после выращивания термообработке, а также могут образоваться при механическом царапании поверхности кристалла. В основании такого домена может находиться дислокация.

Морфологически в кристаллах ниобата лития выделяются три типа доменов: основные, внутренние и домены-оболочки [36]. В основных доменах положительное направление вектора спонтанной поляризации \vec{P}_s обращено к затравке. Во внутренних доменах положительные направления \vec{P}_s обращены к поверхности кристалла. Введение легирующих примесей в кристалл, изменение режимов роста, а также доменная структура затравки не изменяют основных закономерностей построения и типа доменной структуры кристалла LiNbO₃. Однако легирование и неконтролируемые примеси влияют на число доменных границ внутри кристалла [36]. В то же время кристаллы, выращенные из очень чистого сырья, имеют мало внутренних доменов [39-41].

Точечные дефекты в катионной структуре кристалла ниобата лития способствуют формированию протяженных дефектов. Катионная подрешетка наиболее упорядочена в кристаллах LiNbO₃ стехиометрического состава [31, 40, 41]. В идеальном стехиометрическом кристалле чередование катионов и вакансий вдоль полярной оси должно быть следующим: ...-Li-Nb-□-..., где (пустой, – структурная вакансия вакантный октаэдр). Однако рентгеноструктурный анализ показывает, что размеры элементарных ячеек стехиометрических кристаллов больше соответствуют такому строению, когда имеется некоторое количество вакансий на позициях ионов Li⁺, a определенное количество ионов Nb⁵⁺ может замещать ионы лития и находится в вакантных кислородных октаэдрах [33, 40]. Такие точечные дефекты называют антиструктурными (antisite), они появляются в том случае, когда ион еще в расплаве под воздействием тепловых или других энергетических возмущений переходит ИЗ своего «законного» местоположения, предусмотренного идеальной симметрией, В другое положение (узел). По мнению авторов [41] такие антиструктурные дефекты обусловлены нестехиометричным соотношением компонентов расплава. Основными точечными дефектами в структуре ниобата лития являются дефекты Nb_{Li} – катионы Nb⁵⁺, находящиеся в позициях катионов Li⁺ идеальной структуры.

кристаллов, Катионная подрешетка выращенных ИЗ расплава характеризуется избытком катионов Nb⁵⁺ и конгруэнтного состава, вакантных октаэдров, соответственно, является гораздо более разупорядоченной структурой, подрешетка чем катионная стехиометрических образцов [33, 41]. По данным ЯМР в конгрузнтных монокристаллах LiNbO₃ до 6% ионов Nb⁵⁺ могут занимать позиции, не соответствующие их положению в идеальной решетке, а позиции ионов ⁶Li⁺ и ⁷Li⁺ структурно неэквивалентны [42]. Более того, результаты ЯМР исследований могут быть объяснены только в предположении динамической подвижности катионов Li⁺ в структуре. В отличие от катионов Li⁺, катионы Nb⁵⁺ и Nb⁴⁺ из-за большой массы и сильной ковалентной связи с атомами кислорода жестко зафиксированы в узлах кристаллической решетки.

1.3 Вакансионные модели дефектной структуры кристалла ниобата лития

В теоретическом анализе точечных дефектов структуры ниобата лития с разным R важную роль играют вакансионные модели, которые получили существенное развитие с появлением мощной вычислительной техники. Вакансионные модели позволяют теоретически исследовать структурный беспорядок в кристалле ниобата лития, обусловленный существованием точечных дефектов. Согласно вакансионным моделям в структуре кристалла ниобата лития возможны следующие точечные дефекты: вакансии и междоузельные катионы лития (V_{Li}^{-} , Li_i^{+}), ниобия (V_{Nb}^{5-} , Nb_i^{5+}), кислорода (V_O^{m+} , O_i^{2-}), катионы ниобия, замещающие литий (Nb_{Li}^{4+}), ионы лития на местах ниобия (Li_{Nb}^{4-}), а также квазисвободные элекроны (e^{-}) [16, 31]. При высоких температурах, когда дефекты полностью ионизированы, уравнение электронейтральности имеет вид:

$$m[V_O^{m+}] + [Li^+] + 5[Nb_i^{5+}] + 4[Nb_{Li}^{4+}] = 5[V_{Nb}^{5-}] + [V_{Li}^-] + 4[Li_{Nb}^{4-}] + 2[O_i^{2-}] + [e^-]$$
(1.1)

где m=1 или 2, а индексы перед скобками равны эффективному заряду дефекта. Концентрация дефектов, определяемая этим уравнением, зависит от переменных: величины R и парциального давления кислорода при выращивании. При низком парциальном давлении кислорода концентрация кислородных вакансий должна быть выше, чем концентрация катионных дефектов, а проводимость должна зависеть от давления кислорода [16]. При кислорода кристалле ниобата высоком давлении В ЛИТИЯ должны превалировать катионные дефекты и проводимость должна быть ионной.

Дефектная структура нестехиометрических кристаллов ниобата лития с использованием вакансионных моделей впервые анализировалась Нассау и Лайнсом в [43]. Они предполагали, что в процессе кристаллизации может иметь место локальное нарушение порядка следования катионов вдоль оси третьего порядка (полярная ось), в результате чего образуются два рядом стоящих одноименных катиона. Такое нарушение в чередовании катионов может охватывать несколько кислородных слоев, причем стехиометрия нарушается в том случае, когда в дефекте «упаковки» содержится нечетное число единичных нарушений. При этом при ассоциации точечных дефектов могут образовываться кислородно-октаэдрические кластеры, размер которых составляет несколько элементарных ячеек (нанообъекты) [31-34]. Они, как и точечные дефекты, также нарушают трансляционную инвариантность структуры без изменения общей симметрии элементарной ячейки. Кроме того, дефекты в виде кислородно-октаэдрических кластеров с различными фотохромный эффект примесными катионами дают И являются аккумуляторами кислорода [40, 44]. Точечный дефект, появившись в какомто месте кристалла и нарушив его структуру, постепенно, по мере удаления от центра дефекта, будет релаксировать в нормальную структуру [44, 45]. Релаксация кластеров таких дефектов приводит к появлению локальных дипольных моментов, которые могут сохранять свою ориентацию с

повышением температуры, в том числе при переходе через точку Кюри [16, 17].

В дальнейшем попытки моделирования структурного беспорядка в реальных кристаллах ниобата лития с использованием вакансионных моделей предпринимались многократно. В литературе можно найти до восьми моделей описания поведения дефектов в конгруэнтном кристалле [45]. Первая модель [46] была предложена Фэем с коллегами в 1968 г.:

$$[\text{Li}_{1-2x}\Box_x]\text{Nb}[O_{3-x}\Box_x] \tag{1.2}$$

В этой модели допускается как образование кислородных вакансий, так и катионные замещения. По мнению авторов, близость ионных радиусов Li⁺ (0.68 Å) и Nb⁵⁺ (0.66 Å), ведет к замещению в решетке катионов лития ионами ниобия. Общая электронейтральность в данном случае должна обеспечиваться или недостатком кислорода, или образующимися литиевыми вакансиями [46]. Предположение об образовании кислородных вакансий было тщательно исследовано в работах [19, 47-49]: в ходе исследований выяснилось, что плотность кристалла возрастает с ростом дефицита лития. Данный результат не мог быть объяснен в рамках модели кислородных вакансий. Однако та часть модели Фэя, которая предполагала образование катионных вакансий, подтвердилась. На этом предположении выстраивались все дальнейшие модели, названные моделями катионного замещения. Химическая формула самой общей катионной модели может быть записана в виде:

$$[Li_{x1}Nb_{y1}\Box_{1-x1-y1}][Li_{x2}Nb_{y2}\Box_{1-x2-y2}]x[Li_{x3}Nb_{y3}\Box_{1-x3-y3}]O_{3}$$
(1.3)

Здесь x_1 и y_1 – ионы лития и ниобия, соответственно, на позициях лития, x_2 и y_2 – ионы лития и ниобия, соответственно, на позициях в пустом кислородном октаэдре, x_3 и y_3 – ионы лития и ниобия, соответственно, на позициях ниобия. Эти шесть индексов связаны между собой двумя формулами:

$$x_1 + x_2 + x_3 = A$$
 (1.4)

$$y_1 + y_2 + y_3 = B$$
 (1.5)

где A и B – общее количество лития и ниобия, соответственно, в химической формуле кристалла. Для общей электронейтральности необходимо, чтобы выполнялось равенство A+5B=6. В конгруэнтном ниобате лития A=0.9470 и B=1.0106. Данная модель является общей, т.е. объединяет в себе черты всех нижеперечисленных моделей.

Согласно модели литиевых вакансий Лернера (М1) [19] дефицит Li₂O сопровождается частичным замещением ионов лития ионами ниобия с одновременным образованием некоторого количества литиевых вакансий. Для соблюдения электронейтральности на один катион Nb⁵⁺ должно приходиться четыре литиевых вакансии. Таким образом, химическую формулу данной модели можно записать в виде:

$$[\mathrm{Li}_{1-5x}\,\mathrm{Nb}_{x}\square_{1-4x}]\mathrm{NbO}_{3} \tag{1.6}$$

В модели ниобиевых вакансий Абрамса и Марша (M2) [33] ниобиевые вакансии появляются, чтобы скомпенсировать избыток ниобия на позициях лития. Чтобы скомпенсировать заряд пяти ионов ниобия на позициях лития необходимо четыре вакансии ниобия. В этом случае формула записывается в виде:

$$[Li_{1-5x}Nb_{5x}][Nb_{1-4x}\Box_{4x}]O_3$$
(1.7)

M3 – модель заполнения пустых октаэдров. Данная модель дает альтернативное описание среднестатистической дефектной структуры конгруэнтного кристалла ниобата лития, в котором часть или весь избыток ниобия внедряется в номинально пустой октаэдр.

М4 – модель замещения: ионы Nb⁵⁺ в позициях Li

Еще Лернер предположил существование антиструктурных дефектов весьма вероятным механизмом при построении реальной решетки кристалла. Ийи в [50] предложил химическую формулу для таких структур:

$$[Li_{0.91}Nb_{0.05}][\Box][Nb_{0.96}Li_{0.04}]O_3$$
(1.8)

M5 – сплит-модель по ниобию, сочетающая в себе модели литиевых и ниобиевых вакансий с произвольным расположением избыточных катионов ниобия в позициях лития и соседних пустых октаэдрах. Предложены две теоретические сплит-модели по ниобию, в зависимости от стехиометрии [40]:

$$[Li_{1-10x} Nb_{5x}][Nb_{5x}][Nb_{1-8x}]O_3$$
 где x=0.0059 (1.9)

И

$$[Li_{1-5x}Nb_{4x}][Nb_x][Nb_{1-4x}]O_3 \ где \ x=0,010$$
(1.10)

Слабым местом данной модели является очень малое расстояние между катионами ниобия. Длина между двумя соседними атомами ниобия ≈2.31 Å.

М6 и М7 – сплит модели по литию.

На данный момент предложены две сплит-модели по литию:

$$(M6) [Li_{0.8}Nb_{0.023}][Li_{0.15}][Nb_{0.991}]O_3$$
(1.11)

И

$$(M7) [Li_{0.925}][Li_{0.925}][Li_{0.022}Nb_{0.015}][Nb_{0.995}]O_3$$
(1.12)

Первая литиевая сплит-модель, в которой весь избыток ниобия становился в литиевые позиции, интерпретировала лишь данные, полученные рентгеноструктурным анализом. С другой стороны нейтронная дифракция полностью [15] опровергала жизнеспособность данной модели. Другая сплит-модель (М7) предполагала, что весь избыток ниобия внедряется в вакантный октаэдр, что подтверждали результаты нейтронной дифракции [15], однако не подтверждали данные рентгеноструктурного анализа [45].

М8 – сплит-модель по литию и ниобию – наиболее общая модель катионного замещения. Согласно ей лишь незначительное число катионов лития расположено в вакантных октаэдрах идеальной структуры:

$$[\text{Li}_{0.95}\text{Nb}_{0.010}][\text{Nb}_{0.004}][\text{Nb}_{0.992}]O_3$$
(1.13)

В литературе нет единого мнения о преимуществе какой-то одной модели. Так данные, полученные методом рентгеноструктурной дифракции и рассеяния нейтронов, подтверждают модель литиевых вакансий [50]. В работе [33] выполнены исследования конгруэнтных кристаллов методом порошковой рентгеноструктурной дифракции (powder x-ray diffraction) и отдано предпочтение модели ниобиевых вакансий. В работе [32] были проведены исследования методом рентгеноструктурной и нейтронной порошковой дифракции, которые показали, что модель литиевых вакансий лучше остальных описывает среднестатистическую дефектную структуру в конгруэнтном кристалле ниобата лития. Однако авторы [45] отмечают, что в целом, все рассмотренные выше вакансионные модели упорядочения структурных единиц в решетке ниобата лития могут служить основой для описания его дефектной структуры.

В работе [39] была предложена синтетическая модель, объединяющая M1 и M2. В ней утверждается, что появляются вакансии обоих типов: образование литиевых вакансий и нахождение ниобия в вакантных октаэдрах, но один из механизмов доминирует. Какой именно – зависит от отношения [Li]/[Li+Nb]. Общую формулу модели можно записать в виде:

$$[Li_aNb_{b1}[VLi_{c1}]][Nb_{b2}[VNb_{c2}]]O_3$$
(1.14)

Где a, b1 и c1 – положения в позициях лития ионов Li, Nb и литиевых вакансий, соответственно; b2 и c2 – ионы ниобия и ниобиевые вакансии в позициях ниобия, соответственно. Нахождение ионов лития в вакансиях ниобия исключается.

1.4 Нефоторефрактивные примесные катионы в структуре конгрузнтного кристалла ниобата лития

Вхождение примесных «нефоторефрактивных» катионов в структуру ниобата лития имеет особенности, существенно зависящие от вида и концентрации примеси [51-55]. К нефоторефрактивным примесям (optical

damage resistant) относят катионы (Mg²⁺, Zn²⁺, B³⁺, In³⁺, Ta⁵⁺ и др.), не изменяющие свой заряд в кристалле под действием света [56, 57]. Их воздействие на структуру и оптические свойства LiNbO₃ весьма специфично. Основная роль этих катионов сводится к «регулированию» содержания основных дефектов катионной подрешетки (Nb_{Li}), что обуславливает исключительно сильную зависимость многих оптических свойств от концентрации примесных нефоторефрактивных катионов. На практике вхождение нефоторефрактивных примесных катионов в структуру ниобата лития также специфично. Все концентрационные зависимости свойств в ниобате лития обнаруживают аномалии (экстремумы, изломы, скачки) при некоторых концентрациях, постоянных для данной примеси, получивших название «пороговых». Именно при концентрациях выше порогов наблюдается резкое (на 2 порядка) уменьшение фоторефракции, т.е. кристаллы LiNbO₃ становятся «нефоторефрактивными» [57].

Величины порогов для двухвалентных ионов Mg^{2+} и Zn^{2+} составляют, соответственно, 5.5 и 7.5 мол.%, для трехвалентных ионов In^{3+} и $Sc^{3+} \approx 1.5$ мол.%. Различие порогов для двух и трехвалентных примесей можно объяснить различием условий зарядовой компенсации – чем выше заряд, тем меньшее число катионов требуется для удаления Nb_{Li} [56]. Кроме того, характер влияния нефоторефрактивных примесей на многие другие свойства LiNbO₃ (возрастание температуры Кюри и плотности в LiNbO₃:Mg, повышение температуры некритичного фазового синхронизма при генерации второй гармоники и т.д.) качественно напоминает эффекты, возникающие при увеличении величины R. Иными словами, на языке дефектной структуры, влияние нефоторефрактивных примесей напоминает снижение концентрации Nb_{Li} в структуре ниобата лития и поэтому оно априорно было объяснено «вытеснением» Nb_{Li} при вхождении примесных ионов в Li-позицию [56, 57].

По соображениям электронейтральности образование одного дефекта Nb_{Li} приводит к появлению четырех дефектов в виде вакантных

кислородных октаэдров [56]. Внедрение в структуру конгруэнтного кристалла малых концентраций примесных катионов Zn^{2+} или Mg^{2+} и др. приводит, в первую очередь, к вытеснению ими дефектов Nb_{Li} . Это выгодно энергетически [56]. Малые количества катионов Zn^{2+} или Mg^{2+} , занимая литиевые кислородные октаэдры (в которых находились дефекты Nb_{Li}) упорядочивают чередование катионов и вакансий вдоль полярной оси и уменьшают дефектность кристалла по отношению к вакансиям Li^+ [56]. Попадание же примесного катиона в вакантный кислородный октаэдр идеальной структуры, наряду с уменьшением вакансий Li^+ , приводит к дополнительному увеличению дефектности структуры вследствие нарушения существующего порядка следования катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла.

Таким образом, при внедрении примесных малых количеств нефоторефрактивных катионов в катионную подрешетку конгрузнтного кристалла ниобата лития работают два механизма, конкурирующие между собой [52, 56]. Один (упорядочивающий) приводит к упорядочению катионов вдоль полярной оси И уменьшению вакансий катионов. Другой (разупорядочивающий) – к нарушению порядка следования катионов вдоль полярной оси собственно примесными катионами. При малых концентрациях нефоторефрактивных катионов преобладает упорядочивающий механизм, приводящий к упорядочению структурных единиц и соответственно уменьшению ширин линий в спектре КРС и параметра с элементарной ячейки. С увеличением концентрации нефоторефрактивных примесных катионов механизм разупорядочения начинает преобладать, а ширины линий и параметр с возрастают.

Специфика вхождения нефоторефрактивных примесей в решетку LiNbO₃ проявляется, прежде всего, в исключительной общности их воздействия на его оптические свойства. Однако сценарии вхождения конкретных «нефоторефрактивных» катионов в структуру кристалла ниобата лития могут существенно различаться. Так вхождение Mg имеет четкий

«поэтапный» характер – сначала полностью вытесняется Nb_{Li} (2÷3% Mg), затем начинается замещение Li. Вхождение Zn является более плавным: оба процесса – вытеснение Nb_{Li} и замещение базового Li – происходят одновременно (при 3% Zn в кристалле еще присутствует Nb_{Li}) [56-58].

Таким образом, нефоторефрактивные ионы могут рассматриваться в качестве регуляторов Nb_{Li} [56]. Кристаллы с низкой концентрацией нефоторефрактивных примесей по отсутствию Nb_{Li} в структурном отношении качественно аналогичны стехиометрическим. Это следует, например, из сходства коротковолнового смещения края УФ-поглощения при увеличении концентрации Li и при легировании Zn или Mg [57, 58]. Однако эффект фоторефракции в стехиометрических кристаллах выше, чем в конгруэнтных кристаллах, легированных нефоторефрактивными катионами Mg²⁺, Zn²⁺ и др., что свидетельствует о наличии в стехиометрических кристаллах большого количества дефектов с локализованными на них электронами [56].

1.5 Фоторефрактивный эффект в номинально чистых и легированных кристаллах ниобата лития разного состава

Эффект фоторефракции (optical damage), фотоиндуцированное преломления, изменение показателя является ОДНИМ ИЗ трех фотоиндуцированных эффектов (лазерный пробой – laser induced damage, эффект темнового трека), присущих кристаллу ниобата лития [56]. Лазерный пробой реализуется в области интенсивности ≈ 100 Вт/см². Эффект темнового трека $\approx 100 \text{ мBt/cm}^2$. Фоторефрактивный эффект возникает при низких интенсивностях ≈ 10 мBT/см² и является пороговым явлением. Впервые явление оптического искажения в кристаллах LiNbO₃ и LiTaO₃ наблюдали в работе [59]: в месте прохождения луча в кристалле было обнаружено локальное изменение показателя преломления. Причем, показатель преломления необыкновенного луча n_e изменялся существенно

больше, чем обыкновенного n_o. Характерной особенностью фоторефрактивного эффекта является то, что изменение показателя преломления сохраняется длительное время после окончания облучения.

Монокристалл ниобата лития является материалом с хорошо регулируемым эффектом фоторефракции. Преимущественным механизмом фоторефракции и в номинально чистых, и в легированных кристаллах является фотовольтаический. Его величина в LiNbO₃ может изменяться в очень широких пределах (на несколько порядков) в зависимости от изменения состава кристалла и состояния его дефектности. В литературе наиболее изучен эффект фоторефракции в кристаллах, легированных «фоторефрактивными» катионами (Fe, Cu, Rh и др.), способными изменять свои зарядовые состояния под действием света [56, 59]. Такие кристаллы отличаются наиболее сильным фоторефрактивным эффектом. Кристаллы ниобата эффекта лития, характеризующиеся низким значением фоторефракции, исследованы гораздо менее подробно [60-65].

Для объяснения явления оптического искажения существует несколько моделей [66]. Однако большинство моделей не учитывают состояние дефектности структуры конкретного кристалла. Все модели предполагают ответственным за эффект фоторефракции некоторое внутреннее поле напряженностью \vec{E}_{s} , возникающее в освещенной области сегнетоэлектрика и приводящее показателей преломления к изменению за счет электрооптического эффекта [67-70]. В кристалле ниобата лития, кроме глубоких «фоторефрактивными» ловушек, создаваемых центрами (катионами с переменной валентностью и собственными дефектами с локализованными электронами) в формировании эффекта фоторефракции активную роль играют относительно мелкие ловушки электронов, способствующие рекомбинации фотовозбужденных носителей без их захвата глубокими уровнями [71-73]. При этом свободные электроны в кристалле могут образовываться за счет распада биполяронов на поляроны при

облучении образца лазерным излучением видимого диапазона. Остановимся на кратком описании некоторых моделей.

Согласно модели Чена [74] в кристалле существуют электронные ловушки, часть которых до облучения не заполнена электронами. Еще до облучения в кристалле существует «свое» внутреннее электрическое поле \vec{E}_i . Это поле направлено противоположно вектору спонтанной поляризации \vec{P}_s . При облучении в освещенной области появляются фотовозбужденные электроны, которые под действием поля \vec{E}_i дрейфуют в направлении положительного полюса \vec{P}_s , оставляя за собой заряженные положительно ионизированные ловушки. За пределами освещенной области электроны захватываются свободными ловушками. Для глубоких электронных ловушек температура оказывается недостаточной для вторичного возбуждения и происходит объемное разделение зарядов, которое, вследствие линейного электрооптического эффекта, приводит к локальному изменению Δn .

В модели Джонстона [75] предлагается механизм, в котором изменение показателя преломления определяется изменением спонтанной поляризации при освещении кристалла вследствие изменения концентрации свободных носителей. Аналогичный вывод следует из более ранних работ Фридкина [76]. Индуцированная оптическая неоднородность возникает, если на периферии луча достаточно ловушек для захвата электронов, а рекомбинация на донорных уровнях отсутствует. Таким образом, в модели Джонстона к появлению макроскопического поля внутри кристалла, которое до облучения отсутствует, приводит фотоиндуцированное изменение поляризации. Это появившееся поле и заставляет передвигаться электроны определенным образом.

В модели Леванюка-Осипова [77, 78] содержится последовательное рассмотрение механизмов, приводящих к изменению показателя преломления вследствие изменения спонтанной поляризации. К таким механизмам относятся перезарядка примесных центров и

фотоиндуцированный переход между равновесной и метастабильной ионными конфигурациями примесного центра. Механизм, связанный с перезарядкой примесных центров, заключается в следующем. Известно, что широкозонные материалы, к которым относится ниобат лития, содержат дефекты как донорного, так и акцепторного типа [79]. Под действием света происходит перезарядка донорно-акцепторных пар: электрон с глубоко расположенного отрицательно заряженного акцептора переходит на положительно заряженный донор, в роли которого может выступать точечный дефект [80]. Так как в сегнетоэлектрике каждый дефект или примесный центр поляризован своим окружением И находится В микроскопическом поле спонтанной поляризации, то дипольный момент дефекта изменяется на величину $\Delta \vec{P}_s = \chi f \vec{E}$ (где χ – поляризуемость, f – фактор Лоренца, \vec{E} – вектор напряженности поля). Таким образом, в освещенной области изменяется поляризация и вследствие электрооптического эффекта изменяется и показатель преломления. Эта модель была использована в работах [81] для объяснения фоторефракции в кристаллах α-LiIO₃ и конгруэнтных кристаллах $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$, легированных Cr^{3+} и Cu^{2+} . Исследования обнаружили, что при световом возбуждении ионов Cr³⁺ и Cu²⁺ кристаллах LiNbO₃ и LiTaO₃ происходит изменение спонтанной В поляризации, а не зарядового состояния примесного центра. Причем изменение спонтанной поляризации связано с изменением дипольного момента примесного катиона.

Как показывают многочисленные исследования (обзор дан в [56, 59, 68, 69]) преимущественным механизмом фоторефракции в ниобате лития является фотовольтаический. Электроны, связанные с собственными или примесными дефектами, под действием света переходят из запрещенной зоны в зону проводимости, где они, перемещаясь в электрическом поле или за счет диффузии, рекомбинируют на ловушках. При этом образуются сильные нескомпенсированные электрические поля. Появление таких полей приводит к

изменению показателей преломления в нецентросимметричном кристалле ниобата лития за счет линейного электрооптического эффекта [68, 69].

Процессы переноса заряда в фоторефрактивных кристаллах ниобата лития, легированных многозарядными катионами удовлетворительно описываются одноцентровой моделью фоторефрактивного эффекта [56]. В этой модели предполагается, что имеется схема уровней с единственным донорным центром, которым является многозарядный примесный ион. Процесс переноса фотоэлектронов реализуется между низковалентными примесными катионами (например, Fe²⁺, которые являются единственными донорными центрами) и высоковалентными катионами (Fe³⁺), которые в центрами ионизированном состоянии являются единственными рекомбинации (захвата) электронов. Эта модель удовлетворительно работает при сравнительно низких уровнях лазерного излучения, не более 1 Bt/cm².

В двухцентровой модели [56] предполагается, что в процессах переноса заряда участвует не только многозарядный катион, но и дополнительный более мелкий уровень захвата фотоносителей (электронные ловушки, в роли которой обычно выступают дефекты С локализованными на них электронами) который в равновесном состоянии не заполнен. Вклад этих мелких ловушек в перенос фотоносителей особенно заметно будет проявляться при высокой интенсивности возбуждающего излучения, когда концентрация неравновесно заполненных мелких ловушек станет сравнимой с концентрацией донорного центра. В роли мелких фоторефрактивных центров в кристалле ниобата лития могут выступать разнообразные собственные и примесные дефекты структуры. В настоящее время двухцентровая модель фоторефрактивного эффекта считается наиболее приемлемой для описания фоторефрактивных свойств номинально чистых и легированных нефоторефрактивными катионами кристаллов ниобата лития. При этом наиболее вероятным является предположение о том, что в качестве дополнительных ловушек электронов выступают собственные дефекты Nb_{Li}, концентрация которых в конгрузнтном LiNbO₃ составляет $10^{19} \div 10^{20}$ см³

(≈6%). Альтернативой ловушке электронов В виде NbLi является ионизированная кислородная вакансия, однако, согласно расчетам, выполненным с использованием вакансионных моделей дефектной структуры ниобата лития (см. раздел 1.4), вероятность ее возникновения пренебрежимо мала [17].

Процессы структурного разупорядочения кристаллов ниобата лития, связанные с изменением отношения Li/Nb, с образованием пространственных дефектов катионной подрешетки точечных должны однозначно И увеличивать фоторефракцию. Однако среди исследователей нет единого мнения о характере влияния стехиометрии на величину оптического повреждения. Согласно данным работ [56, 82-84] наблюдалось значительное увеличение фоторефракции с ростом концентрации Li в кристаллах (при интенсивностях ≈ 20 Bt/cm²). Однако, результаты, полученные в [85, 86] сильно отличаются от результатов работ [84]. По мнению авторов [56] такое различие выводов двух групп работ можно объяснить различием примесного выращивались состава исследуемых кристаллов, т.к. они методом Чохральского, используя шихту различного генезиса.

Попытки подавления фоторефрактивного эффекта путем выращивания особо чистых кристаллов не дали результатов – даже в таких образцах присутствует слабый фотовольтаический ток. Его связывают либо с неконтролируемыми примесями переходных многозарядных катионов [56, 71], либо с «собственным» дефектами с локализованными на них электронами. Наиболее эффективным и технологически простым способом снижения фоторефракции оказалось легирование конгруэнтного LiNbO₃ нефоторефрактивными («optical damage resistant») катионами Mg²⁺ [56, 57, 60, 61, 64], Zn²⁺ [56, 58, 60, 62], In³⁺ [56, 63, 64] и Sc³⁺ [56, 64, 65], которые при определенных концентрациях снижают Δ n на два порядка (т.е. до уровня 10⁻⁶). Эффекты влияния нефоторефракцию в частности очень схожи и объясняются общностью воздействия на собственную дефектную структуру.
Другим методом понижения фоторефрактивного эффекта является метод оптической чистки кристалла от дефектов с локализованными на них электронами [87, 88]. Кристалл нагревается до температуры 170-190°С, после чего освещается достаточно интенсивным световым излучением. В засвеченной области фотоактивные электроны движутся вдоль оси кристалла, скапливаясь на периферии. Во избежание возникновения электрического заряда в месте их скопления вслед за электронами двигаются положительно заряженные частицы, которые есть в кристалле – протоны водорода и ионы лития. Их количество на несколько порядков превышает число фотоактивных электронов, однако не в той степени, чтобы повлиять на свойства кристалла. Нагрев кристалла нужен для того, чтобы ионы приобрели достаточно высокую подвижность и успевали перемещаться вслед электронами. При медленном перемещении светового за пучка В направлении движения фотоактивных электронов происходит очистка от них всего кристалла, в результате которой эффект фоторефракции устраняется. После охлаждения кристалла, перемещенные электроны уже не могут вернуться в очищенную область, так как оказываются привязанными к «замороженным» ионам. В результате чистки наблюдается сильное (более чем в тысячу раз) подавление эффекта фоторефракции. Процесс локального фотоактивных уменьшения концентрации электронов посредством воздействия света в тысячи или десятки тысяч раз не имеет аналогов и ведет к сильному изменению свойств материала. Однако в промышленности он едва ли применим, так как на его осуществление требуется затратить десятки часов.

1.6 Фотоиндуцированное рассеяние света в кристаллах ниобата лития

Прямым следствием эффекта фоторефракции является фотоиндуцированное (фоторефрактивное) рассеяние света (ФИРС), которое, в отличие от других видов рассеяния света, является инерционным

37

процессом [85, 86]. Для кристаллов, отличающихся высоким эффектом фоторефракции, интегральная зависимость ФИРС может достигать десятков процентов от интенсивности накачки [86]. Прохождение лазерного излучения и картины ФИРС в кристаллах LiNbO₃ с низким и высоким эффектом фоторефракции заметно различаются. В монокристаллах LiNbO₃ под действием лазерного излучения в освещенной области, вблизи лазерного трека, возникают статические и динамические (флуктуирующие) дефекты в виде микроструктур с показателем преломления, отличным от показателя преломления кристалла в отсутствие эффекта фоторефракции. На дефектах, наведенных лазерным излучением, происходит ФИРС. Рассеянный на таких микроструктурах свет интерферирует с излучением накачки, образуя сложную картину минимумов и максимумов интенсивности – спеклструктуру ФИРС [86]. При этом наблюдается сильная деструкция лазерного луча в кристалле. Эффект фоторефракции и сопутствующее ему ФИРС являются мешающими факторами, существенно лимитирующими нелинейно-оптических кристаллов LiNbO₃ в использование качестве оптических материалов для голографии, преобразования, модуляции и генерации лазерного излучения.

Как фоторефрактивный эффект, спекл-структура ФИРС И «раскрывается» – с увеличением времени засветки она меняет свою форму, контраст и интенсивность, а также происходит увеличение угла раскрытия индикатрисы рассеяния вследствие изменения во времени показателя преломления кристалла [81, 82]. При этом в кристаллах с высоким эффектом фоторефракции угол раскрытия может достигать 90°, а первоначальная структура луча на выходе из кристалла может быть полностью разрушенной. Раскрытие индикатрисы ФИРС в кристалле LiNbO₃ наблюдается в виде «восьмерки», лемнискаты, ориентированной вдоль полярной оси кристалла. При этом в положительном направлении наблюдается больший «лепесток», а в отрицательном направлении – меньший. Оба лепестка имеют четко выраженную спекл-структуру, размеры зерен которой различаются в

зависимости от угла рассеяния света. При удалении от оси индикатрисы ФИРС зерна спекл-структуры уменьшаются в размерах. Спекл-структура ФИРС в кристалле LiNbO₃ является трехслойной [82]. При этом особенности и характеристики ФИРС в ниобате лития сильно зависят от многих факторов: способа выращивания монокристалла, состояния его дефектности, величины R, типа легирующей примеси, степени легирования, геометрии освещения, поляризации и мощности светового пучка, степени когерентности возбуждающего света и др.

ФИРС представляет собой особый случай голографических эффектов [81, 82, 86]. По характеру индикатрисы определяют два типа ФИРС [82, 86]. При селективном ФИРС индикатриса рассеяния имеет узко-угловой характер из-за наличия направлений синхронизма. При неселективном ФИРС – широкоугольный характер. Неселективное ФИРС проявляется за счет появления в кристалле шумовых голограмм и имеет другое название – индуцированное рэлеевское рассеяние. При этом в кристаллах класса 3m, к которым принадлежит LiNbO₃, асимметрия индикатрисы обусловлена особенностями электрооптических свойств среды.

Существует несколько моделей ФИРС в кристаллах. Согласно ємодели ФИРС [83] в результате переноса заряда в неоднородном световом поле в фоторефрактивном кристалле записывается фазовая голограмма, т.е. модулируется показатель преломления среды. В результате взаимодействия двух волн в фоторефрактивном кристалле, при выполнении определенных условий, может осуществляться перекачка энергии от сильного пучка к слабому [84]. Исходный световой шум (рэлеевское рассеяние), усиленный таким образом, интерпретируется в є-модели как ФИРС.

В R-модели ФИРС полагается, что не только диэлектрическая проницаемость, но и многие другие параметры среды (проводимость, компоненты фотовольтаических тензоров и др.) могут испытывать пространственные флуктуации [85-87]. Так, в [87] показано, что из-за неоднородностей распределения в кристалле фотовольтаически активных примесей фотовольтаический ток может быть неоднородным даже в случае однородного освещения.

Многоволновая модель [88-91] отличается тем, что в процессах неселективного рассеяния существенное значение имеет глубокая модуляция фотопроводимости среды. Фоторефрактивное рассеяние света при записи голограмм в кристаллах является мешающим фактором, в связи с чем, приходится ограничивать мощность излучения при записи. С другой стороны, это явление позволяет исследовать ряд нелинейных оптических эффектов и В ЭТОМ смысле является полезным. Так, например, фотоиндуцированное рассеяние света можно использовать в качестве эффективного метода контроля оптического качества монокристаллов.

1.7 Комбинационное рассеяние света в кристалле ниобата лития

Комбинационное рассеяние света (KPC) возникает вследствие модуляции дипольного момента, индуцированного возбуждающим излучением, и, следовательно, поляризуемости среды. Поляризуемость зависит от конфигурации ядер, и поэтому процесс рассеяния света существенно определяется симметрией структуры, конкретным видом тензора поляризуемости, зависимостью поляризуемости от взаимодействия возбуждающего излучения с кристаллической решеткой, а также дефектностью кристалла [92-95].

Эффективное сечение КР первого порядка для одноосных полярных кристаллов записывается в виде [96]:

$$S = A[\sum_{(\rho,\sigma,\tau=x,y,z)} e^{\sigma} R^{\tau}{}_{\sigma\rho}(\alpha\xi^{\tau} + \beta\chi^{\tau}) e^{\rho}{}_{s}]$$
(1.15)

где e_i^{σ} и e_s^{ρ} – компоненты единичных векторов поляризации падающих и рассеянных фотонов (компоненты всех единичных векторов берутся вдоль главных осей кристалла), ξ^{τ} – компоненты единичного вектора поляризации фононов, χ^{τ} – компоненты единичного вектора фононов, $R_{\sigma\rho}^{\tau}$ – компоненты тензоров КРС, α – константа, β – коэффициент,

пропорциональный напряженности электрического поля, связанного с продольными и квазипродольными оптическими фононами, А – константа, не зависящая от геометрии рассеяния.

Используя уравнение (1.15), тензоры КРС для кристаллов различной симметрии [96, 97] и закон сохранения импульса, можно рассчитать эффективное сечение КР для различных поляризационных геометрий рассеяния h(is)k (где h и k – направления возбуждающего и рассеянного света, і и s – направления векторов \vec{E} световых волн в возбуждающем и рассеянном излучении, соответственно). Результаты таких расчетов для кристаллов с точечной группой симметрии C_{3v}, (в том числе и для кристаллов ниобата лития) показывают, что для некоторых геометрий рассеяния при поворотах кристаллов на 180° вокруг направления возбуждающего или рассеянного света, (т.е. при инверсии направлений h или k) должно происходить изменение интенсивности линий спектра КРС без изменения частоты линий. Таким образом, для полярного кристалла LiNbO3 в некоторых геометриях рассеяния должна наблюдаться асимметрия спектра КРС, обусловленная наличием выделенного направления – полярной оси. При этом интенсивности линий в спектре КРС полярных кристаллов в геометриях рассеяния, которые для неполярных кристаллов являются эквивалентными, будут отличаться. Так, геометрии рассеяния (ZX) и (XZ), (ZY) и (YZ) в спектре КРС кристалла LiNbO₃ должны быть неэквивалентны. При этом свой вклад в интенсивность линий будет вносить также и эффект фоторефракции.

При определенных условиях в кристалле возможно взаимодействие фононов, изменяющих дипольный момент элементарной ячейки И создаваемых электромагнитных колебаний. Это взаимодействие ИМИ наиболее сильно реализуется в ацентричных кристаллах, обладающих пьезоэффектом, а соответствующие колебания называются полярными [97, 98]. Полярные колебания вызывают появление электрической поляризации При кристалла. ЭТОМ происходит периодическое изменение

макроскопического дипольного момента и в кристалле генерируется электромагнитная волна, которая может взаимодействовать с фононами. Взаимодействие фононов и генерируемых ими электромагнитных волн приводит к разделению оптических фононов на поперечные (TO) и продольные (LO) и, следовательно, ведет к зависимости частот фононов от направления их распространения в кристалле [97, 99]. В одноосном кристалле ниобата лития полярные фононы, распространяющиеся вдоль полярной оси (θ =0, θ – угол между волновым вектором фонона \vec{k} и полярной осью), являются LO-фононами E(x,y) и A₁-типов симметрии. Полярные фононы, распространяющиеся в плоскости ХОУ (0=90°), являются ТОфононами A₁ и E(x,y) типов симметрии. В иных случаях, при произвольной ориентации вектора фонона относительно полярной оси, фононы не являются ни LO-, ни TO-фононами, а носят смешанный характер [97, 99]. В кристалле с точечной группой симметрии С_{3V} для геометрий рассеяния Z(XX)Y после поворота на 180° вокруг оси Z, интенсивность E(TO) – фононов не изменяется. Если интенсивность LO-фононов при этом уменьшается, то интенсивность ТО-фононов возрастает и наоборот. Таким образом, можно разделить LO- и TO-фононы в данных спектрах КРС, если удалось выполнить отнесение в спектре хотя бы одного из них. Спектры КРС кристаллов ниобата лития к настоящему времени исследованы достаточно подробно и выполнено отнесение к колебаниям LO и TO типа всех линий в спектре [100-107]. Кроме того, в гармоническом приближении выполнены расчеты частот и форм фундаментальных колебаний, в том числе расчеты из первых принципов (ab initio) [104]. Отнесение линий к колебаниям было выполнено, в основном, путем экспериментальных исследований спектров КРС ориентированных монокристаллов в поляризованном излучении с различных геометрий рассеяния использованием [105-107], включая зависимостей частот анизотропных (смешанных) измерения угловых фононов и объемных поляритонов [56, 108, 109]. Впервые отнесение линий спектра КРС сегнетоэлектрической фазы кристалла ниобата лития к определенным типам симметрии фундаментальных колебаний и к LO и TO виду было выполнено в работах [107]. В дальнейшем это отнесение неоднократно уточнялось [100, 102, 105, 106].

В результате исследований большого количества номинально чистых и легированных монокристаллов разного состава было установлено [29, 30, 56], что в спектре КРС кристалла LiNbO₃ экспериментально наблюдаются три группы линий, имеющих различное происхождение. Первую группу соответствующие колебаниям составляют линии, фундаментальным решетки. Они являются наиболее интенсивными в спектре. Вторую группу составляют так называемые «лишние» линии. Эти линии имеют интенсивность почти на два порядка меньшую, чем интенсивность линий, соответствующих фундаментальным колебаниям. «Лишние» не относятся к фундаментальным колебаниям кристаллической решетки. Их количество в спектре зависит от состава кристалла. Оно сравнимо с количеством линий, фундаментальным колебаниям Частоты соответствующих решетки. «лишних» линий постоянны и не зависят от угла между волновыми векторами фононов и полярной осью кристалла [56, 109], что является косвенным подтверждением их «нефундаментальной» природы.

Авторы [29, 30, 56] предполагают, что присутствие в спектре КРС кристаллов ниобата лития различного состава «лишних» линий может быть обусловлено образованием в катионной подрешетке пространственных кластерообразных неоднородностей плотности в виде групп катионов. Нарушение скоррелированного колебательного движения ионов в кристалле такими «неправильно» расположенными ионами или группами ионов вызывает уширение линий КРС, в некоторых случаях – сдвиг частот и понижение симметрии колебаний. Такая ситуация имеет место, когда подобные дефекты распределены в катионной подрешетке хаотично. Однако если эти локальные структурные образования в кристалле располагаются не хаотично, а в некотором правильном порядке, то можно говорить о формировании подрешетки этих образований, которая будет давать свой

43

колебательный спектр, отличный от спектра фундаментальных колебаний кристалла идеальной структуры. В работах [29, 30] впервые было обращено внимание на значительный разброс в количестве наблюдаемых «лишних» линий в спектре КРС кристалла ниобата лития одинакового состава, выращенных в одинаковых условиях, но отличающихся режимами послеростового охлаждения [110]. Различия в ростовых режимах могут приводить к образованию микровключений примесных кристаллических фаз, основными из которых являются LiNb₃O₈ и Li₃NbO₄. Эти микровключения уверенно обнаруживаются в спектрах КРС [29, 30].

При интерпретации колебательных спектров КРС реальных кристаллов и уточнении их строения часто бывает недостаточно учитывать только фундаментальные колебания решетки. Некоторые тонкие особенности упорядочения структурных единиц кристалла могут проявляться в спектрах второго и более высоких порядков, в частности в КРС на многочастичных состояниях, возникающих вследствие ангармонического взаимодействия фундаментальных колебаний между собой [56, 110-112]. В процессах КРС второго порядка могут проявляться колебательные возбуждения любой точки зоны Бриллюэна. Однако суммарный волновой вектор этих возбуждений должен быть равен нулю, поскольку только в этом случае интенсивность таких возбуждений будет отлична от нуля. Интенсивность спектра второго порядка определяется плотностью фононных состояний кристалла. Ангармоническое взаимодействие фононов может привести к уширению линий, соответствующих фундаментальным колебаниям, сдвигу их частот, а также изменению интенсивности и параметров формы [56, 112].

Интенсивности И частоты «лишних» линий являются важным фактором для оценки структурного совершенства монокристаллов LiNbO₃. Так кристалла LiNbO₃ наблюдается В спектре конгруэнтного ≈120 CM^{-1} . малоинтенсивная линий частотой соответствующая С двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю [16, 102]. В литературе существуют различные точки зрения на природу этой линии. В первых работах [101, 113] мода с частотой 120 см-1 рассматривалась как КРС на фононах Е-симметрии, причем ее появление в геометриях рассеяния, где разрешены только фононы симметрии А₁, объяснялось нарушением правил отбора из-за существования в кристалле внутренних механических напряжений. На данный момент существуют два принципиально различных объяснения проявления линии с частотой 120 см⁻¹ в спектрах КРС конгрузнтных образцов: первая связана с созданием дополнительных колебательных мод на дефектах нестехиометричности. Вторая заключается в нарушении правил отбора по волновому вектору – модель НОВВА. Суть ее состоит в том, что в спектре КРС при определенных колебания. условиях будут проявляться волновой вектор которых расположен вне зоны Бриллюэна [56, 114].

Наличие эффекта фоторефракции в кристаллах также приводит к появлению в спектре КРС линий, запрещенных правилами отбора для данной геометрии рассеяния [56]. В спектре КРС кристалла ниобата лития наиболее «запрещенные» линии наблюдаются явно В случаях, когда вектор напряженности \vec{E} возбуждающего лазерного излучения направлен вдоль полярной оси кристалла. В данном случае фоторефракция проявляется наблюдается максимально кристалле перекачка энергии И В OT возбуждающего излучения в рассеянный свет [115, 116]. С течением времени, по мере увеличения эффекта фоторефракции, происходит частичное преобразование геометрии рассеяния и в спектре проявляются линии, запрещенные правилами отбора для данной геометрии [56]. Например, при геометрии рассеяния X(ZZ)Y, согласно тензору КРС [96], в отсутствие фоторефрактивного эффекта в ниобате лития должны проявляться только линии, соответствующие A₁(TO) фононам. Однако в реальных спектрах КРС проявляются также линии, соответствующие E(TO) и E(LO) фононам. Это происходит вследствие фоторефракции – геометрия X(ZZ) У преобразуется в геометрию X/Z(Z/XZ)Y. В геометрии Z(XZ)Y фононы E(TO) и E(LO) типа симметрии разрешены правилами отбора.

Величина фоторефракции зависит от состава и состояния дефектности кристалла. При этом дефекты с локализованными электронами оказывают наиболее существенное влияние на фоторефрактивный эффект. Интенсивность, форма и ширина запрещенных линий могут служить эффективной мерой оценки фоторефрактивных свойств кристалла при исследовании методом КРС.

Таким образом, анализ работ по изучению структуры и фоторефрактивных свойств монокристаллов ниобата лития показывает, что существенный разброс его характеристик обусловлен, прежде всего, различиями в составе монокристаллов, в их состоянии дефектности и в различиях упорядочения структурных единиц катионной подрешетки.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Приготовление шихты для выращивания монокристаллов ниобата лития

Шихта для выращивания номинально чистых И легированных монокристаллов ниобата лития, исследованных в данной работе, была получена как методом высокотемпературного синтеза по традиционной [117-119] (при легирующие технологии ЭТОМ катионы вводились непосредственно в расплав), так и по новой, разработанной в ИХТРЭМС КНЦ РАН оригинальной технологии получения шихты ниобата лития, синтезированной с использованием твердых прекурсоров Nb₂O₅:Me (Me=Mg, Zn, B, Fe, Gd и др.), полученных путем гомогенного легирования реэкстракта на стадии экстракционного выделения Nb_2O_5 [120].

Приготовление шихты, особенно для выращивания монокристаллов с эффектом фоторефракции, является низким чрезвычайно важной, кропотливой и трудоемкой задачей, поскольку от её качества во многом зависит структурная и оптическая однородность монокристалла, его соответствие конкретным требованиям, предъявляемым предполагаемой областью применения. Главной проблемой при получении шихты ниобата лития любым способом является реализация методов синтеза, позволяющих получить высокочистый однофазный продукт с высокой степенью химической однородности и структурного совершенства, точно заданным соотношением основных компонентов, высоким насыпным весом И однородным составом [40, 119, 120].

Основными способами получения шихты ниобата лития в настоящее время является твердофазный синтез при высоких температурах [117] и низкотемпературный синтез из водных растворов электролитов, который в промышленности не применяется. Твердофазный синтез является наиболее распространенным способом получения шихты ниобата лития. Синтез происходит в результате твердофазного взаимодействия пентаоксида ниобия (Nb_2O_5) с карбонатом лития (Li₂CO₃) при нагревании в интервале температур 600-1100°C [117]. Недостаток этого метода заключается в сложности получения строго монофазной шихты с абсолютно воспроизводимым отношением Li/Nb. При твердофазном синтезе может иметь место неконтролируемое изменение величины R в конечном продукте, что обусловлено, в частности, неконтролируемой стехиометрией пентаоксида ниобия по кислороду. Полнота протекания реакции, степень однофазности и состав конечного продукта при этом зависят от величины зерен, однородности смеси, пассивации тех или иных частиц продуктами реакции. Кроме того присутствие микроколичеств примесных фаз в шихте вызывает образование микроструктур и неоднородностей плотности кластерного типа в монокристаллах, что приводит к ухудшению физических характеристик, особенно оптических [117-119].

Важным условием получения шихты ниобата лития с хорошо физическими характеристиками, воспроизводимыми пригодной ДЛЯ выращивания монокристаллов и хорошего оптического качества, является высокая чистота исходных компонентов: Li₂CO₃ и Nb₂O₅. Требования к шихте, позволяющей выращивать монокристаллы высокого оптического качества допускают содержание катионных примесей на уровне 10⁻³ вес.% [40, 119]. При этом содержание многозарядных катионов переходных металлов (Fe^{2+/3+}, Cu^{+/2+}) значительно влияющих на фоторефрактивный эффект, катионов Cr^{2+/3+/6+}, которые отвечают за образование центров окраски, а также катионов Si^{4-/2+/4+}, Ca²⁺, Al³⁺, которые ответственны за образование центров рассеяния и появления различных макродефектов (ячеистой структуры, блоков, двойников, трещин) в кристаллах должно быть снижено на самых начальных этапах приготовления компонентов и шихты в той степени, насколько это максимально возможно [20, 120-132].

Важнейшим фактором в создании высококачественной шихты является процедура гранулирования [40, 119]. Гранулирование приводит к определенной «стандартизации» свойств шихты различного происхождения.

48

Чем более мелкодисперсна шихта, тем более развита ее поверхность. За счет адсорбирующих поверхностно активных примесей и газов, увеличивается вероятность появления газовых включений в расплаве и двойников в кристалле. Процедура высокотемпературного гранулирования во всех случаях приводит к получению однофазного, гомогенного, химически однородного продукта с однородным грансоставом. Образование в шихте крупных (до 1 мм), отделенных друг от друга гранул снимает проблему газоотвода из реакционной зоны и синтез проходит наиболее полно [119]. Кроме того, высокотемпературный отжиг гранулированной шихты (~1250°C) не приводит к заметному испарению лития. Однако даже при высоких температурах прокаливания шихты (>1100°С), особенно, в случае синтеза больших количеств исходной смеси в замкнутом объеме, когда газоотвод из реакционной затруднен, существует ЗОНЫ вероятность неполного прохождения твердофазного взаимодействия [119]. При этом в шихте наблюдается появление примесных фаз, обогащенных по ниобию и, количество соответственно, остается некоторое непрореагировавшего щелочного компонента.

значительной Для выращивания части номинально чистых И легированных монокристаллов ниобата лития использовалась гранулированная шихта (ТУ 0.027.039), синтезированная в ИХТРЭМС КНЦ РАН. Приготовление шихты подробно описано в работах [117, 119]. Состав шихты соответствовал составу конгрузнтного плавления (48.6 мол.% Li₂O) при содержании катионных примесей на уровне 10⁻⁴ вес.%. Примесный состав шихты дан в таблице 2.1. Из шихты (ТУ 0.027.039) были выращены И монокристаллы, следующие номинально чистые легированные исследованные в данной работе: LiNbO_{3конг.}, LiNbO_{3стех.}, LiNbO₃:Zn²⁺(0.03 вес.%), LiNbO₃:Zn²⁺(0.52 вес.%), LiNbO₃:Zn²⁺(0.62 вес.%), LiNbO₃:Cu(0.015 $LiNbO_3:B^{3+}$ $LiNbO_3:Y^{3+}$ вес.%). (0.12)вес.%). вес.%), (0.46)LiNbO₃:Cu(0.039):Gd³⁺(0.075 Bec.%), LiNbO₃:Ta⁵⁺(1.13):Mg(0.011 вес.%),

LiNbO₃:Y³⁺(0.24):Mg²⁺(0.63 вес.%). При этом легирующие катионы вводились непосредственно в расплав в виде соответствующих оксидов.

Таблица 2.1 – Концентрация посторонних примесей в шихте ниобата лития (ТУ 0.027.039), синтезированной в ИХТРЭМС КНЦ РАН

Концентрация примесей, вес.%×10 ⁻⁴																		
Mn	Mg	Pb	Sn	Ni	Cr	v	Cu	Co	Bi	Мо	Ti	Si	Ca	Fe	Sb	Al	Te	Zr
1	1	1	1	1	1	1	1	4	4	4	5	10	10	10	10	10	10	30

Содержание катионных примесей в шихте определялось методом спектрального анализа. Контроль отклонения шихты ниобата лития от конгруэнтного состава и определение значения R осуществлялся на основе концентрационных зависимостей температуры Кюри, определяемых методом дифференциально-термического анализа (ДТА) [117, 119, 133].

Состояние дефектности структуры легированных кристаллов ниобата лития можно существенно улучшить за счет достижения максимальной степени химической гомогенности исходных компонентов при синтезе шихты ниобата лития [117]. С этой целью легирующие катионы целесообразно вводить не в расплав в процессе выращивания монокристалла (так как это описано выше), а непосредственно в пентаоксид ниобия Nb_2O_5 на стадии реэкстракции, который также как и кристалл ниобата лития, имеет кислородно-октаэдрическую структуру и является фазой переменного Предварительные результаты, полученные в работах [120], состава. показывают, что при таком способе синтеза достигается существенное повышение химической гомогенности шихты LiNbO₃, а, следовательно, возможно уменьшение в кристалле количества дефектов с локализованными электронами, повышение структурной И оптической однородности кристалла, сдвиг края поглощения в коротковолновую область, а также снижение эффекта фоторефракции и повышения стойкости к оптическому повреждению [56, 120, 134]. Этот способ создания легированных кристаллов ниобата лития начал применяться лишь в последние годы и в литературе совершенно не исследован. С использованием данного метода легирования были получены данной работе исследованные В монокристаллы LiNbO₃:Mg²⁺(0.078 вес.%), LiNbO₃:Gd³⁺(0.51 вес.%), и дважды легированный LiNbO₃:Fe(0.0036):Mg(0.09 вес. %). Получение легированного пентаоксида ниобия и способы введения различных легирующих катионов подробно описаны в [120, 135, 136]. При этом сырьем для получения пентаоксида ниобия являлись отходы от номинально чистых кристаллов ниобата лития [135, 136]. Пентаоксиды ниобия, полученные легированием в реэкстракт, по содержанию регламентированных примесей соответствовали техническим нормам, предъявляемым для получения шихты ниобата лития оптического качества.

2.2.1 Выращивание номинально чистых и легированных конгруэнтных монокристаллов ниобата лития

Номинально чистые и легированные ионами Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , B^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Ta^{5+} монокристаллы LiNbO₃ выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл-2», снабженной системой автоматического весового контроля, позволяющей поддерживать постоянные условия в процессе кристаллизации различных образцов и, следовательно, выращивать их с достаточно воспроизводимыми характеристиками.

LiNbO₃ Выращиванию монокристаллов методом Чохральского посвящено много работ, которые систематизированы в диссертациях и монографиях [40, 56, 133, 137-139]. Тем не менее, есть необходимость пояснить некоторые особенности выращивания, имеющие непосредственное отношение к кристаллам, исследованным В данной работе. Bce исследованные в данной работе, монокристаллы, выращивались В направлении полярной оси (Z - срез) при скорости вращения 16 об./мин и скорости перемещения 0.8 мм/час. Скорость роста при этом составляла 1.08 мм/час. Процесс заканчивали при достижении массы кристалла ≈130 г, при этом кристаллизовалось не более 15% массы расплава. Параметры кристаллов были следующими: длина конуса – 17 мм, длина цилиндрической части – 30 мм, диаметр кристалла – 30 мм, длина обратного конуса – 5 мм [119, 139].

Выращивание проводилось из платиновых тиглей диаметром 80-120 мм на воздухе в условиях малого (≈2 град/см) осевого температурного градиента. Непосредственно перед выращиванием монокристалла расплав подвергался перегреву и выдерживался в течение двух часов при температуре, значительно (≈200°С) превышающей температуру плавления, с целью повышения гомогенности расплава и исключения газовых включений. Перегрев расплава способствует разрушению ассоциативных связей, что, в свою очередь, позволяет достичь необходимой однородности монокристалла. Исследования [40, 119, 133, 139] показали, что отсутствие перегрева расплава перед выращиванием неизбежно приведет к присутствию нежелательных микровключений в структуре выращенного кристалла. Затем расплав постепенно охлаждался до температуры затравливания. Затравливание кристалла производилось не раньше чем через 5-7 часов после получения расплава. В зависимости от температурных условий и скорости роста монокристалла, которая в наших условиях составляла 1.0÷1.1 мм/час, скорость вращения кристалла составляла, соответственно, 14÷16 об/мин. Осевой температурный градиент непосредственно над расплавом составлял 2 град/мм.

В зоне послеростового отжига монокристалла была сформирована практически изотермическая область с температурой 1205°С. При этой температуре кристалл выдерживался в течение двух часов. Этого времени достаточно, чтобы снять термоупругие напряжения в кристалле и обеспечить его последующую обработку. Следующим этапом было охлаждение кристалла до комнатной температуры со скоростью 50 град/час [117, 119, 139].

Выращенный монокристалл подвергался дополнительному отжигу в печи сопротивления «Лантан» при 1200°С, после чего производилось его охлаждение со скоростью 20 град/час до температуры 1000°С. При этом в процессе охлаждения к кристаллу прикладывалось постоянное напряжение с целью его монодоменизации. Монодоменность кристаллов контролировали электроакустическим методом, основанным на измерении электрического импеданса.

Условия роста легированных кристаллов ниобата лития отличаются от условий выращивания номинально чистых кристаллов по причине того, что при добавлении примеси к «чистому» расплаву температура плавления расплава либо повышается, либо понижается. Особенно это касается высоких концентраций легирующих элементов – более 1 вес.%. Существенным образом отличается и процесс подготовки расплава для выращивания легированных монокристаллов затравливанием. Для полной перед перегрев для гомогенизации расплава каждой серии легированных кристаллов составлял от 110 до 180°С выше температуры получения расплава. При этом расплав в перегретом состоянии выдерживался не менее двух часов с целью увеличения степени однородности состава и более эффективного удаления газовых включений. Затем, уменьшив мощность нагревателей до температуры затравливания, расплав выдерживался еще в течение часа с целью стабилизации его свойств.

Оптическое качество монокристаллов ниобата лития оценивалось по средней плотности центров рассеяния (микродефектов) в объеме кристалла при прохождении через него лазерного луча, а также методом лазерной коноскопии и фотоиндуцированного рассеяния света. Однородность состава по основным компонентам контролировалась по значению температуры Кюри (T_K), измеренной методом ДТА для пластин, срезанных с верхней и нижней части монокристаллической були. В таблице 2.2 указаны следовые

количества катионных примесей в исследованных в данной работе кристаллах ниобата лития конгруэнтного состава, определенные методом спектрального анализа. Видно, что кристаллы отличаются высокой однородностью вдоль оси роста по составу примесей и основных компонентов, о чем свидетельствует также совпадение температур Кюри верхней и нижней частей були, таблица 2.2. Аналогичные результаты по концентрациям соответствующих примесей были получены И для легированных кристаллов ниобата лития.

Таблица 2.2 – Результаты спектрального анализа пластин, срезанных с верхней и хвостовой части кристалла ниобата лития

Принкоон	Содержание примеси, мас. %						
примесь	верх	НИЗ					
Zr	$< 1 \cdot 10^{-2}$	<1.10-2					
Мо	<1.10-3	<1.10-3					
Ca	<5.10-3	$< 5 \cdot 10^{-3}$					
Fe	<1.10-3	<1.10-3					
Ti	$< 1 \cdot 10^{-3}$	<1.10-3					
Si	<1.10-3	<1.10-3					
Pb, Ni, Cr, Co	$< 1 \cdot 10^{-3}$	<1.10-3					
Al	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5.10^{-4}$					
Cu	<5.10-4	<5.10-4					
Mn, V, Mg, Sn	<5.10-4	<5.10-4					
T _K , °C	1145.0	1145.0					

2.2.2 Выращивание стехиометрических монокристаллов ниобата лития из расплава конгруэнтного состава с K₂O

Выращивание монокристаллов стехиометрического состава вследствие особенностей фазовой диаграммы ниобата лития представляет собой достаточно сложную техническую задачу. Из фазовой диаграммы (рисунок

1.2) видно, что конгруэнтный состав (48.6 мол.% Li₂O) не соответствует стехиометрическому соотношению составных компонентов ЭТОГО соединения. Только в единственной (дистектической) точке, отвечающей указанному составу с максимальной температурой плавления, составы расплава и выращенного из него кристалла идентичны. Кристаллы стехиометрического состава могут быть выращены из расплава, содержащего \approx 58% Li₂O, т.е., фактически, из раствора в расплаве, где растворителем является Li₂O. Значительное различие в составах расплава и кристалла обуславливает необходимость существенного (на несколько порядков) уменьшения скорости (V) выращивания по сравнению с конгрузнтными переохлаждения. кристаллами подавления концентрационного для приводящего к заметным изменениям состава кристалла на различных стадиях процесса. Поэтому, даже при очень малой скорости вытягивания (гораздо меньше V<0.1 мм/ч) из 200 г расплава может быть выращен кристалл диаметром 10 мм и длиной всего 4 мм с однородностью по Δn (n – показатель преломления), сравнимой с таковой для конгрузнтных кристаллов ($\Delta n \approx 2 \div 5 \times 10^5$ см⁻¹), выращиваемых обычно при 3÷5 мм/ч и более для таких диаметров [139]. На практике данным методом невозможно выращивать большого монокристаллы стехиометрического состава диаметра, необходимые для изготовления оптических элементов, используемых в оптическом приборостроении, квантовой электронике и т.п.

В этой связи несомненный интерес представляет выращивание кристаллов ниобата лития из расплава стехиометрического состава в присутствии щелочного растворителя – примеси K₂O [119, 139]. Присутствие в расплаве щелочного растворителя K₂O позволяет выращивать крупногабаритные кристаллы ниобата лития стехиометрического состава из расплава конгруэнтного состава. Образцы, выращенные данным методом, не уступают по оптическим характеристикам конгруэнтным кристаллам [111, 134, 139, 140]. При этом содержание примеси калия в выращенном кристалле не превышает 0.01÷0.02 вес.%.

Среди отличительных особенностей примеси К2О в сравнении с другими растворителями обращают на себя внимание практически одинаковые кривые ликвидуса для расплавов ниобата лития, содержащих от 48.6 до 58 мол.% Li₂O и конгруэнтных расплавов, содержащих 0÷6 вес.% К₂О [139]. Если учесть, к тому же, что 6% вес. К₂О составляют в пересчете мол.%, то приведенные выше около 9.3 совпадения оказываются неслучайными, поскольку в этом случае мы имеем почти 58%-ое суммарное содержание в расплаве родственных щелочных компонентов (48.6 мол.% $Li_2O+9.3$ мол.% $K_2O = 57.9$ мол.%), определяющее, на наш взгляд, химическую природу и структуру расплава [134, 139]. При выращивании кристаллов ниобата лития с добавлением щелочного флюса К₂О из расплавов, в которых отношение Li/Nb соответствует составу конгрузнтного плавления, кристалл с Li/Nb=1 может быть получен, если содержание K₂O в расплаве составляет ≈6 вес.%. При большем содержании К₂О происходит кристаллизация двух фаз, а при меньшем – кристаллизуется LiNbO3 дефицитный по литию ПО отношению к стехиометрическому (0.946<Li/Nb<1), то есть получается монокристалл промежуточного состава между конгруэнтным и стехиометрическим. Процесс получения кристаллов с разным отношением Li/Nb можно эффектно контролировать методом спектроскопии КРС по интенсивности линии с частотой 120 см⁻¹, соответствующей двухчастичным состояниям акустических фононов [134, 136, 140-142].

Отсутствие же калия в кристаллах, выращенных таким способом, становится очевидным из сравнения ионных радиусов Li⁺ и K⁺ (0.68 и 1.38 Å, соответственно), поскольку при столь значительном (более чем в два раза) различии ионных радиусов изоморфное замещение родственных элементов щелочной группы (лития калием) в катионной подрешетке кристалла представляется маловероятным. Согласно результатам атомноабсорбционного анализа, содержание калия в исследованных в данной работе кристаллах LiNbO₃ стехиометрического состава и составов, близких к стехиометрическому, выращенных из конгруэнтных расплавов с различной концентрацией K₂O (1.0÷6.0 вес.%) пренебрежимо мало и не превышало 10^{-2} ÷ 10^{-3} вес.% [139]. Принадлежность этих кристаллов к указанным составам подтверждают также измерения температуры 90°-ного синхронизма (при генерации второй гармоники) на YAG:Nd³⁺, λ =1.06 мкм (191.3°C)), температуры стирания наведенной оптической неоднородности (110°C), параметров решетки (*a=b*=5.1500 и 5.1484 Å и *c*=13.8632 и 13.8591 Å) соответственно для конгруэнтного и стехиометрического составов, а также результаты химического, рентгенофлоуресцентного и электронно-микроскопического анализов, ЭПР и ЯМР и измерений параметров решетки [139].

Помимо этого необходимо отметить, что расплавы, содержащие 58 мол.% Li₂O и 9.3 мол.% (6 вес.%) K₂O, из которых выращивались исследованные в данной работе монокристаллы LiNbO₃ стехиометрического и близкого к таковому составов, обладают равными температурами плавления [139, 140].

2.3 Установка для исследований коноскопических картин кристаллов в широкоапертурных слаборасходящихся пучках света

В исследовании оптических свойств, оптической и структурной однородности кристаллов важную роль играет поляризационно-оптический метод. Если между поляризатором и анализатором помещен анизотропный кристалл, то при прохождении сходящихся (или расходящихся) лучей света через такую систему возникает интерференционная (коноскопическая) картина, которая несет значительную информацию о свойствах кристалла [143-147]. Каждому направлению падающего излучения в кристалле соответствуют два преломленных световых луча (обыкновенный и необыкновенный), распространяющихся с разными скоростями. Направления колебаний световых векторов этих лучей взаимно ортогональны. После прохождения через кристалл обыкновенный и необыкновенный лучи

приобретают некоторую разность фаз. Обычно коноскопические картины монокристаллов получают с использованием поляризационного микроскопа. Различные виды коноскопических картин для одноосных и двуосных кристаллов подробно исследованы и приведены во многих монографиях по кристаллографии и кристаллооптике (обзор дан в [144, 145, 148]), в которых теоретически описывается, каким образом формируются коноскопические картины.

Для оптически неактивных одноосных кристаллов (т.е. для кристаллов тетрагональной, гексагональной или тригональной сингоний), вырезанных перпендикулярно оптической оси, коноскопическая картина линейно поляризованного излучения состоит из концентрических колец-изохром¹ с центром в выходе оптической оси, на которые накладывается характерное распределение интенсивности – светлый и темный «мальтийские кресты». Их ветви, состоящие из двух изогир², пересекаются в центре поля зрения и расширяются к его краям, рисунок 2.1. Ориентация «мальтийского креста» совпадает с ориентацией оси пропускания поляризатора, а интенсивность зависит от угла между осями пропускания поляризатора и анализатора.



Рисунок 2.1 – Фотография коноскопической картины кристаллической пластины LiNbO₃

¹ Изохромами называют линии, которые соответствуют направлениям одинаковой разности хода световых волн в кристалле.

² Изогиры - области, все точки которых соответствуют тем направлениям в кристалле, в которых распространяются лучи с колебаниями светового вектора Е, параллельными оси пропускания поляризатора.

При этом наблюдается светлый крест, когда эти направления совпадают, и черный, когда они ортогональны.

Однако небольшой масштаб и низкое разрешение коноскопической картины, получаемой в поляризационном микроскопе, малый размер кристаллов, узкое поле зрения, связанное с небольшой угловой апертурой светового пучка, существенно ограничивают возможности использования традиционного коноскопического метода. Лазерная коноскопия использует схемы наблюдения коноскопических картин в сильно расходящихся пучках лазерного излучения, в которых перед кристаллом, расположенным между поляризатором и анализатором, помещают рассеиватель [147, 148]. Это существенно расширяет функциональные возможности коноскопического метода. В методе лазерной коноскопии в отличие от коноскопических фигур, получаемых с помощью поляризационного микроскопа, значительный размер изображения позволяет выполнить детальный анализ особенностей структурных искажений в кристаллах, как в центре поля зрения, так и на периферийной области коноскопических картин, что актуально ДЛЯ обнаружения и исследования структурных И ростовых искажений, микронеоднородностей, неизбежно присутствующих, особенно В легированных кристаллах, вследствие неравномерного вхождения легирующей примеси в структуру, а также искажений, возникающих под действием лазерного луча в фоторефрактивных кристаллах [148].

С появлением лазеров стало возможным получать коноскопические картины большого масштаба, используя оптическую систему, в которой через анизотропный кристалл, помещенный между поляризатором и анализатором, пропускают расходящееся излучения лазера [147, 148]. Назначение анализатора состоит в том, чтобы выделить световые колебания по одному направлению и тем самым обеспечить условие интерференции. Поляризатор нужен для того, чтобы сделать картину интерференции стационарной во времени. Полученное на экране изображение регистрируется цифровой фотокамерой и выводится на компьютер. В поляризационном микроскопе получить сильно расходящийся (сходящийся) пучок лучей достаточно трудно, тогда как при наблюдении в тонких кристаллических пластинках необходимы пучки с угловой апертурой порядка 100-120°. Если же угловая апертура составляет 20-30°, то в поле зрения наблюдается только часть картины, например одна интерференционная полоса. Создать сильно расходящийся широкоапертурный пучок света можно, если направить лазерный луч на рассеиватель, например матовое стекло. В этом случае система, состоящая из поляризатора, рассеивателя, кристалла, анализатора, фокусирующего объектива экрана, позволяет получать коноскопические И картины значительных размеров (0.5 м). Кроме того, используя компьютер и управляющие оптические системы задавать практически любую структуру световых лучей, падающих на поверхность кристалла.

Схема установки для получения коноскопических картин больших размеров, примененной в данной работе, изображена на рисунке 2.2. Излучение лазера, пройдя через поляризатор 2 падает на матовое стекло 3 (рассеиватель). Исследуемый кристалл 4 ориентируется в схеме таким образом, чтобы плоскость главного сечения составляла 45° с направлениями пропускания поляризатора 2 и анализатора 5. За полупрозрачным экраном 6 размещается цифровая фотокамера 7 для фотографирования коноскопических картин и их обработки на компьютере.



Рисунок 2.2 – Схема экспериментальной установки: *1* – лазер на иттрийалюминиевом гранате (frequency doubled YAG:Nd); *2* – поляризатор; *3* – рассеиватель; *4* – образец; *5* – анализатор; *6* – полупрозрачный экран; *7* – цифровая фотокамера

Следует отметить, что требования к источнику света для создания коноскопических картин в такой системе достаточно низкие – можно использовать когерентное и некогерентное лазерное излучение, многомодовое и одномодовое, сколлимированное и расходящееся.

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

В исследованиях, проведении наших при коноскопического эксперимента кристаллический образец устанавливался на подвижной двухкоординатной оптической подставке, что позволяло просканировать всю плоскость входной грани лазерным лучом И ПОЛУЧИТЬ множество коноскопических картин, соответствующих различным участкам поперечного сечения исследуемого образца. Ось лазерного пучка (λ=514.5 нм) совпадала с оптической осью кристалла и составляла перпендикуляр к его входной грани. При этом мощность лазерного излучения могла изменяться от 1 до 160 мВт.

В пластинах, вырезанных из одноосного кристалла параллельно оптической оси, коноскопическая картина состоит из изохром, представляющих собой две системы гипербол с взаимно перпендикулярными осями [147, 148]. Вид изохром зависит от направления распространения излучения, и от толщины кристаллической пластинки, наличия в ней структурных и ростовых искажений, микронеоднородностей и других

61

аномалий. Изменение длины волны λ падающего излучения приводит к изменению размера и числа изохром на коноскопической картине – их количество растет по мере уменьшения длины волны падающего света.

Наиболее характерным признаком возникающей аномальной оптической двуосности, при которой имеет место деформация оптической индикатрисы кристалла, является разрыв черного «мальтийского креста» на две части с просветлением в центре поля зрения. На рисунке 2.3, в качестве примера, показана динамика развития двуосности в кристалле LiNbO₃ в зависимости от величины прикладываемого к нему электрического поля.



Рисунок 2.3 – Зависимость оптической двуосности кристалла от внешнего электрического поля Е (кВ/м) кристалла LiNbO₃ [147]

Разрыв частей «мальтийского креста» И СДВИГ возможен В произвольном азимутальном направлении И однозначно связан С направлением деформации оптической индикатрисы.

2.4 Регистрация фотоиндуцированного рассеяния света

В экспериментах по ФИРС применялся лазер MLL-100 на иттрийалюминиевом гранате с длиной волны 514.5 нм. Исследуемый образец ставился на пути хода лазерного луча таким образом, чтобы волновой вектор световой волны был направлен вдоль оси Y, по нормали к входной грани кристалла, а вектор напряженности электрического поля световой волны \vec{E} параллелен оси Z, совпадающий с направлением полярной оси кристалла ниобата лития P_s. В такой геометрии рассеяния эффект фоторефракции для кристалла LiNbO₃ проявляется наиболее ярко. Схема установки представлена на рисунке 2.4.



Полупрозрачный экран

Рисунок 2.4 – Схема установки для проведения эксперимента по фотоиндуцированному рассеянию света

Мощность образец, лазерного излучения, попадающая на регистрировалась с помощью измерителя мощности Carl Zeiss LM-2. Рассеянное кристаллом излучение падало на полупрозрачный экран. Линейные размеры экрана составляли 50×65 см. На экране имелась метрическая линейка, при помощи которой определялся геометрический размер индикатрисы ФРРС. Исходя из геометрии эксперимента (а – максимальный угол рассеянного излучения в положительном направлении полярной оси кристалла, b - расстояние от крайней освещенной точки на экране до кристалла), по формуле $\theta = arctg(a/b)$ рассчитывался угол рассеяния θ [81, 82]. Поскольку форма индикатрисы рассеянного излучения может быть различной и многослойной, то за крайнюю точку на картине ФРРС, по которой определяется угол рассеяния, принимали точку, в которой интенсивность рассеянного излучения падает на порядок. Расстояние между образцом и экраном подбиралось опытным путем таким образом, чтобы при максимальном раскрытии индикатрисы ФРРС картина не выходила за границы полупрозрачной мембраны. Непосредственно за экраном на штативе цифровая фотокамера SONY NEX-F3, была установлена которая регистрировала фоторефрактивное рассеяние с разрешением 4912×3264 пиксела. При исследовании динамики раскрытия во времени спеклструктуры индикатрисы ФИРС регистрация изображения осуществлялась с интервалом в 2 секунды с момента включения лазера. Полученные изображения обрабатывались на компьютере с помощью программ Microsoft Office Image Manager и GIMP 2.6.12.

2.5 Регистрация спектров комбинационного рассеяния света

Спектры КРС регистрировались спектрометром Horiba Jobin Yvon T64000, который позволяет выполнять измерения спектров КРС в диапазоне частот от 5 до 5036 см⁻¹. Принципиальная оптическая схема спектрометра представлена на рисунке 2.5. Основой прибора служит тройной монохроматор с плоскими дифракционными решетками. Регулировка прямых входных и выходных щелей каждого монохроматора осуществляется вручную. Дифракционные решетки спектрометра имеют 1800 штр./мм. Разрешающая способность спектрометра - до 0.15 см⁻¹ (при λ =5791 Å).

Излучение выходит из лазера и попадает на фильтрующую колонку, на которой происходит отсечение паразитного излучения. После фильтрующей колонки системой зеркал лазерное излучение заводится на микроскоп и падает на образец. Излучение, рассеянное на образце, полупрозрачным направляется зеркалом через первую входную щель В систему монохроматоров. Пройдя через монохроматоры и две промежуточных щели оно попадает на кремниевую матрицу, охлаждаемую жидким азотом. Полученная на матрице картина регистрируется блоком электроники и выводится на компьютер. Выходной сигнал поступает в компьютер и обрабатывается с помощью программы LabSpec 5.5. Программа оснащена возможностями детального исследования спектра: можно определять интенсивности, частоты, ширины линий интересующего участка спектра, уменьшить или увеличить данный участок и т.д. Помимо этого имеется возможность наложения нескольких спектров одновременно, что позволяет быстро осуществлять их сравнение. Спектр сохраняется в удобном для пользователя формате.

Спектрометр T64000 позволяет проводить исследования в нескольких режимах, позволяя найти необходимый баланс между скоростью записи спектров и спектральным paspeшeнием. В режиме тройного вычитания дисперсии (triple subtractive configuration) программное обеспечение прибора автоматически отбраковывает паразитное шумовое излучение. Данная конфигурация позволяет записывать спектры в относительной близости от возбуждающей линии (5 см⁻¹). Использование сверхвысокого разрешения при тройном сложении дисперсии (ultra-high resolution triple additive configuration) позволяет детально исследовать линии спектра КРС и наиболее точно разделить их.



Рисунок 2.5 – Принципиальная оптическая схема спектрографа Т64000

В зависимости от стоящих целей перед первой входной щелью может быть установлен Notch или другие фильтры, а также большинство современных оптических систем.

Спектрометр Т64000 обладает многими преимуществами для тщательных исследований КРС в ультрафиолетовой (УФ) области. Высокая степень отсеивания шумов позволяет уверенно исследовать линии КРС спектра в области от 100 см⁻¹ даже в глубоком УФ (244 нм). Простая настройка двойного фильтра позволяет легко переключаться между всеми доступными частотами в глубоком УФ (≈ 227-290 нм) и вести исследования с разрешением 1.4 см⁻¹.

Спектрометр оснащен рядом дополнительных устройств: камера для исследования макрообъектов, позволяющая выполнять поляризационные измерения в 90-то градусных геометриях рассеяния; гониометрический столик; термокамера Lynkam THMS600 для нагрева или охлаждения образцов от -170 до 170°C. На Т64000 устанавливается стандартный дальнофокусный микроскоп Olympus с тремя объективами с $10 \times 50 \times$ и $100 \times$ кратным увеличением, позволяющий выделять исследуемую поверхность образца размером до 2×2 мкм. Исследуемый кристалл устанавливался на платформу, положение которой регулируется шаговым двигателем. Шаговый двигатель оснащен пультом управления, с помощью которого можно с точностью высокой устанавливать положение образца относительно лазерного излучения.

Одной из особенностей спектрометра является система азотного охлаждения приемника излучения. Ёмкость резервуара составляет $\approx 0.03 \text{ м}^3$. Этого количества азота достаточно для комфортной регистрации спектров в течение 4-5 часов. Однако по мере нагрева детектора постепенно ухудшается соотношение сигнал-шум, что в свою очередь оказывает негативное влияние на качество спектра.

66

2.6 Проведение поляризационных измерений спектров КРС

Проведению поляризационных измерений при выполнении работы было уделено особое внимание. Интенсивность линий КРС в монокристалле определяется не инвариантами, как в жидкости или газе, а непосредственно компонентами тензора КРС, которые пропорциональны первой производной поляризуемости элементарной ячейки по соответствующей нормальной координате [94, 149]. Компоненты тензора КРС будут независимы и будут иметь разную поляризацию, если электрические векторы возбуждающего и рассеянного излучения в кристалле направлены строго вдоль главных осей эллипсоида показателей преломления [95, 149, 150]. Только в таком случае можно выделить отдельно каждую компоненту тензора.

Для проведения поляризационных измерений было использовано линейно поляризованное лазерное излучение, а кристаллы вырезались в виде прямоугольных параллелепипедов, размерами $\approx 7 \times 6 \times 5$ мм, ребра которых совпадали с направлениями главных осей эллипсоида показателей преломления (эллипсоида рефракции И эллипсоида оптической индикатрисы). Грани параллелепипедов тщательно полировались. При описании геометрии эксперимента применялась система обозначений Порто [150], которой определения направлений распространения В для возбуждающего и рассеянного излучений, а также их электрических векторов по отношению к направлениям главных осей эллипсоида рефракции используется четыре индекса. Например, в геометрии рассеяния Y(ZX)Y буквы слева и справа от скобок указывают направления распространения возбуждающего и рассеянного излучений, соответственно. Буквы в скобках характеризуют поляризацию (вектор \vec{E}) падающего и рассеянного излучений соответственно. Черточка над символом указывает обратное направление относительно оси распространения излучения.

При возбуждении спектра КРС линейно поляризованным излучением электрический вектор последнего может иметь два направления, для каждого из которых в рассеянном излучении можно выделить две различным образом поляризованные компоненты. Поэтому в самом общем случае для полного исследования сегнетоэлектрического кристалла ниобата лития, обладающего выделенным направлением (полярной осью), необходимо зарегистрировать 24 поляризованных спектра. Для кристаллов, в которых полярная ось отсутствует можно ограничиться регистрацией 12 спектров в поляризованном излучении.

Факторы, влияющие на точность проведения поляризационных измерений, в литературе подробно описаны [151-155]. Наиболее серьезными из них являются различные апертурные погрешности и несовпадение направлений распространения возбуждающего и рассеянного излучений (и их электрических векторов) с направлениями главных осей эллипсоида показателей преломления. Апертурные ошибки обусловлены угловой расходимостью возбуждающего и рассеянного излучений и отклонениями геометрии эксперимента от идеальной. Эти погрешности принципиально неустранимы, но их можно свести к минимуму, максимально приблизив экспериментальную схему возбуждения спектров и сбора рассеянного излучения к идеальной. В частности, применяя систему диафрагм, можно значительно уменьшить угол сбора рассеянного излучения.

Существенное внимание было уделено ориентации главных осей эллипсоида показателей преломления исследуемого кристалла относительно направлений распространения возбуждающего и рассеянного излучений и их электрических векторов. Этот вопрос при проведении поляризационных измерений является принципиальным. Хорошо известно, что при линейно распространении поляризованного излучения В двоякопреломляющем кристалле под некоторым углом к его оптической оси возникают две плоскополяризованные волны со взаимноперпендикулярными направлениями электрических векторов (обыкновенный и необыкновенный лучи) [143]. В кристалле эти лучи могут значительно перекрываться, а из-за различия в показателях преломления между ними возникает разность фаз. Для идеального кристалла интерференция между обыкновенным И

необыкновенным лучами, вообще говоря, невозможна [143]. Однако в реальных кристаллах рассеянное излучение может обладать свойствами, характерными для рассеяния в «мутных» средах и поэтому возможно изменение состояния его поляризации [156]. В таком случае возникшая интерференционная картина может значительно усложнить определение компонентов тензора КРС или сделать его вообще невозможным вследствие периодического изменения интенсивности рассеянного света вдоль направления распространения лазерного луча в кристалле [154, 156].

На результаты поляризационных измерений существенное влияние оказывает наличие эффекта фоторефракции. Вследствие эффекта фоторефракции в сегнетоэлектрическом кристалле происходит изменение показателя преломления в месте прохождения лазерного излучения [56], оказывающее существенное влияние на состояние поляризации лазерного излучения. Так, расхождение возбуждающего лазерного излучения в фоторефрактивном кристалле LiNbO₃ при распространении его вдоль оси Z приводит к появлению составляющих вектора \vec{E} вдоль других координатных осей (X и Y) (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 – Схема трансформации суммарного вектора \vec{E} вдоль оси Z в фоторефрактивном кристалле LiNbO₃

В итоге направление суммарного вектора \vec{E} , определяющегося как сумма векторов \vec{E}_{i} и \vec{E}_{j} , не соответствует точному направлению какой-либо из осей кристалла, что, в свою очередь, приводит к появлению в спектре КРС исследуемого образца линий, запрещенных правилами отбора для данной геометрии рассеяния. В спектрах КРС фоторефрактивных кристаллов вследствие раскрытия индикатрисы ФИРС наблюдаются также заметные временные изменения, проявляющиеся в том, что после начала облучения образца лазерным излучением со временем происходит усиление интенсивности фононов, запрещенных правилами отбора для данной геометрии рассеяния [56, 149, 157-159]. По этой причине спектры необходимо регистрировать спустя продолжительное время (не менее часа) после начала облучения образца, когда временные изменения становятся практически равными нулю. Эти особенности сегнетоэлетрических монокристаллов могут существенно влиять на результаты поляризационных измерений [149, 160, 161].

КРС При спектров исследовании сегнетоэлектрических монокристаллов в поляризованном излучении следует иметь в виду также наличие в образцах доменной структуры. Из-за деполяризации лазерного и рассеянного излучений вследствие отражения на границах доменов (доменных стенках) в спектрах полидоменных образцов невозможно KPC. В раздельное наблюдение компонентов тензора спектрах полидоменных кристаллов всегда, с интенсивностью, пропорциональной степени полидоменности, будут присутствовать линии, запрещенные для данной геометрии рассеяния. Измеряя интенсивность запрещенных линий, можно с высокой точностью контролировать степень монодоменности и исследовать кинетику процесса монодоменизации [56]. Фоторефрактивный эффект и полидоменность часто сопутствуют друг другу.

Таким образом, результаты поляризационных измерений, выполненных на полидоменных сегнетоэлектрических монокристаллах, могут существенно отличаться от соответствующих измерений, выполненных на монодоменных образцах. Поэтому поляризационные измерения для сегнетоэлектрических кристаллов необходимо выполнять только на монодоменных образцах.

В сегнетоэлектрических кристаллах существует вид доменов, наличие которых не влияет на результаты поляризационных измерений спектров КРС. Это, так называемые, 180-градусные домены. Эти домены в кристалле имеют

70

форму эллипсоида вращения с осью, совпадающей с полярной осью кристалла. В кристалле с 180-градусными доменами эллипсоиды поляризуемости отдельных доменов ориентированы одинаково. Спектры КРС моно- и полидоменных кристаллов в этом случае не отличаются друг от друга. Примером кристалла, в котором существуют 180-градусные домены, является кристалл ниобата лития [36, 40].

Образцы для исследований спектров КРС в поляризованном излучении при различных температурах были получены из кристаллов в форме квадратных пластин (размеры ~ $1 \times 0.003 \times 1$ см), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями Х, Ү, Z. Грани пластин полировались. Регистрация КРС тщательно спектров исследованных монокристаллов ниобата лития при разных температурах проводилась с помощью термокамеры THMS600 фирмы Linkam. Нагрев монокристаллов осуществлялся встроенным нагревательным термокамеры, элементом охлаждение – парами азота. Диапазон исследованных температур составил 100÷440 К, шаг - 10 градусов. При достижении необходимой температуры пластины конгруэнтного стехиометрического образцов LiNbO₃ И выдерживались несколько минут для достижения температурного равновесия, после чего происходила регистрация спектра.

2.7 Обработка контуров сложных спектральных линий и графическое представление результатов

Важную информацию о строении кристаллов и процессах упорядочения структурных единиц можно получить, анализируя поведение параметров спектральных линий: частоты, интенсивности, полуширины, параметра формы. Экспериментально наблюдаемые контуры линий в спектре и их параметры могут существенно отличаться от истинных вследствие различных искажающих факторов. В первую очередь это аппаратурные искажения, фон (шумы приемно-регистрирующей системы, паразитное

71

рассеянное излучение, собственное свечение образца и др.), конечная ширина возбуждающей линии. Довольно часто реальный спектр представляет собой сложную комбинацию сильно перекрывающихся полос различной формы и интенсивноти.

Обработка контуров сложных спектральных линий и определение основных параметров линий (частоты, ширины, интенсивности) в спектрах КРС производились с использованием программ Origin 8.1, Bomem Grames V. 2.03 и LabSpec 5.5.

Программа Origin производства OriginLab Corporation многофункциональный пакет программ для численного анализа и обработки данных. Программа функционирует на компьютере под управлением Microsoft Windows. операционной системы Важным достоинством программы является наличие методов обработки дискретной информации (например, метод Фурье-преобразования), линейная и полиноминальная аппроксимация, нахождение корреляционных зависимостей и др. Программа обладает интуитивным интерфейсом, позволяющим быстро достичь нужного результата. Среди особенностей программы можно отметить возможность детального анализа полученного спектра: растяжение, сжатие, уменьшение или увеличение интересующего участка, наложение двух и более спектров друг на друга, а также огромное количество вариантов оформления и представления результатов.

Для определения основных параметров спектральных линий (частоты v, пиковой I_o и интегральной I_m интенсивностей, ширины S и формы m линий) практически все полученные спектры были обработаны специальными программами разделения контуров – Bomem Grames V. 2.03 и LabSpec 5.5.

Первый этап работы программы Bomem Grames V. 2.03 – загрузка исходного файла, содержащего данные о спектре в виде дискретных значений X и Y и выведение спектра на мониторе при помощи графического модуля программы. Полученное изображение можно перевести в
необходимый масштаб путем сжатия, растяжения и т.д. Затем необходимо указать границы интересующего участка спектра.

Второй этап – обработка контура выбранного участка спектра при помощи математического модуля программы. Пользователь может задать параметр необходимое количество линий, так называемый формы, чувствительность нахождения линий и т.д. На основе заданных параметров программа осуществляет подгонку теоретического спектра К экспериментальному. Выходные данные (частота, интенсивность, ширина линий) представляются в виде ряда таблиц, соответствующих каждая конкретной линии.

Пакет программ LabSpec 5.5 является программным обеспечением спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000. Она позволяет проводить широкий спектр экспериментов по КРС с использованием данного прибора. К достоинствам LabSpec можно отнести легкость настройки и мониторинга основных параметров спектрометра во время эксперимента. Также данная программа позволяет проводить анализ зарегистрированных спектров: находить частоту, ширину, интенсивность линий, отбраковывать «шумы», проводить одновременное сравнение нескольких спектров и т.д. Как наиболее современный инструмент анализа полученные спектры в основном обрабатывались именно этой программой.

По описанным выше программам одновременно обрабатывался массив из многих сотен экспериментальных точек так, чтобы площадь суммарного теоретического контура отличалась от площади экспериментального контура не более чем на 0.5–1.0%. В этом случае ошибки в определении параметров линий обычно составляли не более: для частот ± 1 см⁻¹, для ширин ± 2 см⁻¹, для интенсивности и параметра формы $\pm 5\%$.

ГЛАВА 3. СТРУКТУРНАЯ И ОПТИЧЕСКАЯ ОДНОРОДНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ С НИЗКИМ ЭФФЕКТОМ ФОТОРЕФРАКЦИИ

В данной главе описаны исследования особенностей формирования картины фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) при различных мощностях возбуждающего излучения, спектры комбинационного рассеяния света кристаллов LiNbO₃ конгрузнтного (Li/Nb=0.946) и стехиометрического (Li/Nb=1) составов, а также конгруэнтных кристаллов, легированных «нефоторефрактивными» катионами: Mg²⁺ (0.078 вес.%), Zn²⁺ (0.03, 0.52, 0.62 $Cu^{2+}(0.015 \text{ Bec.}\%)$, $B^{3+}(0.12 \text{ Bec.}\%)$, $Gd^{3+}(0.51 \text{ Bec.}\%)$, $Y^{3+}(0.46 \text{ Bec.}\%)$ вес.%). $Gd^{3+}(0.23)$: Mg^{2+} (0.75 Bec.%), $Fe^{3+}(0.0036)$: Mg^{2+} (0.86 Bec.%), вес.%). $Ta^{5+}(1.13): Mg^{2+}(0.011 \text{ вес.}), Y^{3+}(0.24): Mg^{2+}(0.63 \text{ вес.}). Оптическая одно$ родность кристаллов исследована методом лазерной коноскопии И электронной спектроскопии. Спектры КРС И ФИРС кристаллов стехиометрического состава, а также кристаллов конгруэнтного состава, легированных перечисленными выше катионами, частично исследовались ранее в работах [82, 162, 163]. Методом лазерной коноскопии ранее Mg^{2+} кристаллы только LiNbO₃: (0.078)исследовались вес.%) И LiNbO₃:Fe³⁺(0.0036):Mg²⁺(0.86 вес.%) при возбуждении излучением He-Ne лазера мощностью 1мВт [10]. Край поглощения (пропускания) ранее для кристаллов LiNbO₃ стехиометрического и исследовался только конгруэнтного составов [56]. Все исследованные монокристаллы обладают сравнительно низким эффектом фоторефракции и низким уровнем ФИРС.

3.1 Фотоиндуцированное рассеяние света в кристаллах ниобата лития разного состава

Временные зависимости картин ФИРС, полученные при мощности возбуждающего лазерного излучения (λ_0 =532 нм) 160 мВт, представлены на

рисунках 3.1, 3.2, 3.3. Полученные результаты позволяют уверенно разделить исследованные образцы на три группы в зависимости от вида картины рассеяния.

К первой, самой многочисленной группе (рисунок 3.1), можно отнести кристаллы, картина ФИРС которых практически не изменяется во времени. К первой группе принадлежат кристаллы: LiNbO_{3конг}, LiNbO₃:Gd (0.51 вес.%), LiNbO₃:Fe(0.0036):Mg LiNbO₃:Mg (0.078)вес.%), (0.86)вес.%). LiNbO₃:Gd(0.23):Mg(0.75 вес.%), LiNbO₃:Ta(1.13):Mg(0.011 вес.%), $LiNbO_3:Zn(0.03 \text{ Bec.\%}).$ Для этих кристаллов даже при мощности возбуждающего излучения 160 мВт фоторефрактивный отклик отсутствует, индикатриса ФИРС не раскрывается и наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах. Угол рассеяния составляет не более 3 градусов. При этом картина рассеяния сохраняет форму близкую к кругу на протяжении всего времени проведения эксперимента, рисунок 3.1. Однако для кристаллов LiNbO₃:Ta(1.13):Mg(0.011 вес.%) и LiNbO₃:Zn(0.03 вес.%) при мощности облучения 160 мВт со временем все-таки наблюдается небольшое «размытие» центрального слоя картины рассеяния (лазерного пятна) вдоль полярной оси, рисунок 3.1 (6, 7). Причины данного явления не ясны, но могут быть вызваны искажением решетки катионов LiNbO₃ катионами примеси. Для кристалла LiNbO₃:Fe(0.0036):Mg(0.86 вес.%), содержащего фоторефрактивную примесь (катионы железа), наблюдаемая спекл-структура может показаться необычной. Этот результат можно объяснить тем, что катионы Mg²⁺ уже при таких концентрациях практически полностью подавляют эффект фоторефракции в этом кристалле, рисунок 3.1 (4). Необходимо отметить, что концентрация Mg²⁺(0.86 вес.%) находится максимального упорядочения структурных далеко за пределами области единиц катионной подрешетки кристаллов LiNbO₃:Mg ($0.2 \div 0.5$ вес.% Mg²⁺), уверенно наблюдаемой концентрационной зависимости ширин линий спектра КРС [56].



Рисунок 3.1 – Картины ФИРС кристаллов ниобата лития разного состава. λ=532 нм. P=160 мВт. а) Первая группа: 1. LiNbO_{3конг.}, 2. LiNbO₃ : Gd(0.51 вес.%), 3. LiNbO₃ : Mg(0.078 вес.%), 4. LiNbO₃ : Fe(0.0036):Mg(0.86 вес.%), 5. LiNbO₃ : Gd(0.23) : Mg(0.75 вес.%), 6. LiNbO₃ : Ta(1.13) : Mg(0.011 вес.%), 7. LiNbO₃ : Zn (0.03 вес.%)

76



Рисунок 3.2 – Картины ФИРС кристаллов ниобата лития разного состава. λ=532 нм. Р=160 мВт. Вторая группа: 1. LiNbO_{3crex.},
2. LiNbO₃ : B (0.12 вес.%), 3. LiNbO₃ : Cu (0.015 вес.%),
4. LiNbO₃ : Zn (0.52 вес.%), 5. LiNbO₃ : Zn (0.62 вес.%)



Рисунок 3.3 – Картины ФИРС кристаллов ниобата лития разного состава. λ=532 нм. P=160 мВт. Третья группа: 1. LiNbO₃: Y(0.46 вес.%), 2. LiNbO₃: Y(0.24) : Mg(0.63 вес.%)

Таким образом, даже незначительное легирование катионами Mg²⁺ (кристалл LiNbO₃:Mg(0.078 вес.%)) приводит к заметному подавлению фоторефракции в ниобате лития, рисунок 3.1(3). эффекта Эффект фоторефракции практически отсутствует при двойном легировании LiNbO₃:Fe(0.0036):Mg²⁺(0.86 вес.%), рисунок 3.1(4) и это говорит о том, что «фоторефрактивные» катионы Fe в столь малых концентрациях в кристалле LiNbO₃:Mg:Fe не оказывают такого влияния на эффект фоторефракции, как в кристаллах конгруэнтного состава, легированных исключительно Fe [157, 159-161]. Однако концентрация катионов железа все же является существенной, о чем свидетельствует заметное поглощение лазерного излучения в кристалле LiNbO₃: Fe(0.0036) :Mg(0.86 вес.%) на электронных спектрах, рисунок 3.4.



Рисунок 3.4 – Электронные спектры поглощения и пропускания кристаллов LiNbO₃ : Mg (0.078 вес.%) – сплошная линия; LiNbO₃ : Fe(0.0036) : Mg²⁺(0.86 вес.%) – пунктирная линия

Примесные катионы Fe в кристалле LiNbO₃ могут присутствовать в виде Fe²⁺ и Fe³⁺ и образуют в запрещенной зоне локализованные состояния, приводящие к появлению дихроичных полос поглощения, вызывающих темную окраску кристаллов и смещение края поглощения в длинноволновую область [56]. На рисунке 3.4 приведены электронные спектры поглощения и пропускания кристаллов LiNbO₃ : Fe(0.0036) : Mg²⁺(0.86 вес.%) и LiNbO₃ : Mg(0.078 вес.%). Видно, что в спектре кристалла LiNbO₃ : Fe(0.0036) : $Mg^{2+}(0.86 \text{ вес.}\%)$ на-блюдается (по сравнению со спектром кристалла LiNbO₃ : Mg(0.078 вес.%)) сдвиг края поглощения в длинноволновую область и максимумов с частотами 485.15 и 497.10 нм, появление которые Fe²⁺ и Fe³⁺, соответственно [161]. При соответствуют поглощению дальнейшем повышении концентрации Fe в кристалле эти максимумы трансформируются в очень широкий интенсивный максимум с частотой 495

нм [161]. Необходимо отметить также, что коэффициент пропускания кристаллов LiNbO₃ : Fe(0.0036) : $Mg^{2+}(0.86 \text{ вес.}\%)$ ниже, чем у LiNbO₃ : Mg(0.078 вес. %), а край поглощения смещен в длинноволновую область, рисунок 3.4.

Вторую группу составляют кристаллы:LiNbO_{3crex}, LiNbO₃ : В (0.12) вес.%), LiNbO₃ : Cu (0.015 вес.%), LiNbO₃ : Zn (0.52 вес.%), LiNbO₃ : Zn (0.62 вес.%), для которых характерен фоторефрактивный отклик, т.е. наблюдается раскрытие индикатрисы рассеяния с появлением спекл-структуры ФИРС, рисунок 3.2. В отличие от кругового рассеяния, ФИРС происходит на дефектах, наведенных лазерным излучением, с постоянно измененным (под действием лазерного излучения) или с флуктуирующим показателем преломления, и интерферирует с возбуждающим лазерным излучением. При формируется сложная картина минимумов ЭТОМ И максимумов интенсивности (спекл-картина), вид которой определяется строением кристалла и особенностями его дефектной структуры [82, 84].

Для исследованных кристаллов наблюдалась трехслойная спеклструктура картины ФИРС [162, 163], существенно изменяющаяся с течением времени, рисунок 3.2. При этом индикатриса ФИРС кристаллов второй группы, рисунок 3.2, из округлой формы (первые секунды возбуждения ФИРС) временем трансформируется co сначала В овальную («кометообразную») форму, а затем приобретает вид асимметричной лемнискаты или «восьмерки», ориентированной вдоль полярной оси кристалла. Со временем в положительном направлении полярной оси, совпадающем с направлением вектора спонтанной поляризации, развивается больший «лепесток» восьмерки, а в отрицательном — меньший. Для этой группы кристаллов co временем характерно также постепенное «перетекание» интенсивности разных слоев картины ФИРС в положительном направлении полярной оси кристалла, рисунок 3.5.



Рисунок 3.5 – Картины ФИРС кристалла LiNbO₃:В (0.12 вес.%). Центральный слой выделен красным и переведен в черно-белую гамму для повышения контрастности. На выходной грани кристалла отчетливо видны два луча в виде двух белых пятен круглой формы

Необходимо отметить и то, что для некоторых кристаллов (LiNbO_{3crex}, LiNbO₃ : B(0.12вес.%), LiNbO₃ : Cu(0.015 вес.%)) наблюдается явно выраженное деление центрального пятна дна две половины, рисунок 3.2 (1-3), что обусловлено, на наш взгляд, двулучепреломлением. Наиболее ярко двулучепреломление проявляется в кристалле LiNbO₃:B(0.12 вес.%), рисунок 3.5. В случае лазерное излучение, возбуждающее ФИРС, данном распространяется перпендикулярно полярной оси кристалла, а вектор \overline{E} луча электрического поля направлен вдоль нее. Проявление двулучепреломления в кристаллах LiNbO₃ разного состава подробно рассмотрено в разделе 3.5.

К третьей группе относятся только два исследованных кристалла: LiNbO₃:Y(0.46 вес.%) и LiNbO₃:Y(0.24):Mg(0.63 вес.%), рисунок 3.3. Раскрытие их индикатрисы ФИРС вдоль полярной оси происходит очень быстро, в течение первой секунды облучения кристалла лазерным излучением. Необходимо отметить, что для кристалла LiNbO₃:Y(0.46 вес.%) на протяжении более чем 60 секунд облучения в картине ФИРС отсутствует центральный слой (пятно лазерного трека), характерный для всех остальных образцов, рисунок 3.6.



Рисунок 3.6 – Центральный слой спекл-структуры ФИРС кристалла LiNbO₃: Y(0.46 вес.%)

Центральный (очень слабый) слой появляется только после 60 секунд облучения, уже после того, как сформировались второй и третий слои индикатрисы ФИРС. При этом первую минуту центральный слой спеклструктуры ФИРС кристалла LiNbO₃:Y(0.46 вес.%) представлен в виде отдельных точек (рисунок 3.6), в то время как для других кристаллов (рисунок 3.1. и 3.2) он существует в виде единого яркого пятна. Можно предположить, что данное явление является следствием особенностей взаимодействия лазерного излучения с заряженными дефектами структуры фоторефрактивного кристалла LiNbO₃:Y(0.46 вес.%). Лазерный луч не создает трек, поскольку значительная часть энергии луча диссипирует в объем кристалла, накачивая второй и третий слои. Однако спустя 60 секунд центральный слой начинает проявляться в виде отдельных близко расположенных ярких точек. Спустя 360 секунд лазерный луч уже можно наблюдать как целое яркое пятно. Такое поведение свидетельствует о том, что, кристалл, по прошествии более 360 секунд облучения, оказывается неспособным далее диссипировать весь лазерный поток в объем кристалла.

На картине ФИРС кристалла LiNbO₃:Y(0.24):Mg(0.63 вес.%) в первые же секунды появляется сильно вытянутый центральный слой, а на периферии

имеется меньшее пятно, которое постепенно диссипирует, рисунок 3.7. При этом центральное пятно остается цельным, хотя и вытянутым, но деления его происходит. Таким образом, на две половины не для кристалла LiNbO₃:Y(0.24):Mg(0.63 вес.%) также наблюдается сложная динамика ФИРС временем, обусловленная развития картины co сложным перераспределением энергии между обыкновенным и необыкновенным лучами.









Рисунок 3.7 – Спекл-картина ФИРС кристалла LiNbO₃:Y(0.24):Mg(0.63 вес.%). Повышена контрастность и выделена асимметричная часть

Кинетика раскрытия угла индикатрисы ФИРС для некоторых кристаллов второй и третьей групп показана на рисунке 3.8.



Рисунок 3.8 – Зависимости от времени угла индикатрисы ФИРС в кристаллах: (1) LiNbO_{3crex}.K₂O P=35 мВт; (2) LiNbO₃:Y(0.24):Mg(0.63 вес.%);

(3) LiNbO_{3crex}, (4) LiNbO₃: Y(0.46 вес.%). P=160 мBτ. λ₀=532 нм

Из рисунка 3.8 отчетливо видно, что индикатриса ФИРС в кристаллах LiNbO₃: Y(0.46 вес.%) и LiNbO₃: Y(0.24): Mg(0.63 вес.%), раскрывается практически мгновенно (в течение первой секунды), но со временем уменьшение угла рассеяния. Для кристалла LiNbO_{3стех} происходит характерно раскрытие индикатрисы ФИРС в течение приблизительно 60 секунд с начала облучения. При этом уменьшение угла рассеяния со временем при мощности возбуждающего излучения 160 мВт, на наш взгляд, обусловлено нагревом кристалла LiNbO_{3ctex.} лазерным излучением И уменьшением, вследствие этого, эффекта фоторефракции. Аналогичный эффект наблюдался в работах [82, 162, 163]. При мощности возбуждающего излучения 35 мВт, когда нагрев кристалла излучением существенно меньше, уменьшение угла раскрытия индикатрисы ФИРС для кристалла LiNbO_{3стех.} не наблюдается, рисунок 3.8.

3.2 Край оптического пропускания в кристаллах ниобата лития разного состава

Важной характеристикой однородности оптического материала является край пропускания (поглощения) в его электронном спектре. Край оптического пропускания номинально чистых (с разным значением R) и легированных кристаллов ниобата лития подробно исследован в литературе. Обзор исследований дан в [56]. В таблице 3.1 приведены углы наклона касательной к кривой пропускания и тангенс угла наклона края оптического пропускания исследованных кристаллов, а также значение длины волны, при котором касательная пересекла ось абсцисс. Чем круче подъем кривой пропускания, тем более оптически однородным является образец. При легировании кристалла ниобата лития и изменении отношения Li/Nb в зависимости OT однородности кристалла его край пропускания ПО отношению к исходному образцу сдвигается в длинноволновую или в коротковолновую область [56]. На рисунке 3.9 приведены спектры оптического пропускания всех трех групп исследованных кристаллов.

Из рисунка 3.9 видно, что край оптического пропускания кристаллов первой группы, характеризующихся наиболее низким эффектом фоторефракции, в области 310÷330 см⁻¹ обладает наиболее крутым подъемом по сравнению с другими кристаллами, что свидетельствует о высокой однородности состава кристаллов по объему. Исключением являются кристаллы LiNbO₃:Ta(1.13):Mg(0.011 вес.%) и LiNbO₃:Zn(0.03 вес.%) для которых край пропускания смещен в более длинноволновую область, при этом подъем является более плавным.

Кристалл, вес.%	Угол наклона касательной	Тангенс угла наклона	λ, нм
I группа			
1. LiNbO _{3 конг.}	85	11.4	319
2. LiNbO ₃ :Gd (0.51)	82.5	7.5	320
3. LiNbO ₃ :Mg (0.078)	84	9.5	320
4. LiNbO ₃ :Fe(0,0036):Mg (0,09)	83.5	9.0	316
5. LiNbO ₃ :Gd(0.23):Mg (0.75)	86	14.3	313
6. LiNbO ₃ :Ta(1.13):Mg (0.011)	80	5.6	346
7. LiNbO ₃ :Zn (0.03)	78	4.7	328
II группа			
8. LiNbO _{3ctex.}	80.5	5.9	335
9. LiNbO ₃ :B (0.12)	84	9.5	347
10. LiNbO ₃ :Cu (0.015)	51	1.2	348
11. LiNbO ₃ :Zn (0.52)	81	6.3	340
12. LiNbO ₃ :Zn (0.62)	81	6.3	338
III группа			
13. LiNbO ₃ :Y (0.46)	76	4.0	312
14. LiNbO ₃ :Y(0.24):Mg (0.63)	78.5	4.9	320

Таблица 3.1 – Угол наклона касательной и тангенс угла наклона края оптического пропускания кристаллов ниобата лития разного состава



Рисунок 3.9 – Край оптического пропускания кристаллов ниобата лития.
а) Первая группа: 1. LiNbO_{3конг.}, 2. LiNbO₃ :Gd(0.51 вес.%),
3. LiNbO₃:Mg(0.078 вес.%), 4. LiNbO₃:Fe(0.0036):Mg(0.09 вес.%),
5. LiNbO₃:Gd(0.23):Mg(0.75 вес.%), 6. LiNbO₃:Ta(1.13):Mg(0.011 вес.%)
7. LiNbO₃:Zn (0.03 вес.%); б) Вторая группа: 8. LiNbO_{3crex.},
9. LiNbO₃:B (0.12 вес.%), 10. LiNbO₃:Cu (0.015 вес.%), 11. LiNbO₃:Zn (0.52 вес.%), 12. LiNbO₃:Zn (0.62 вес.%); в) третья группа: 13. LiNbO₃:Y(0.46 вес.%), 14. LiNbO₃:Y(0.24):Mg(0.63 вес.%)

Край оптического пропускания кристаллов второй группы (LiNbO_{3crex}, LiNbO₃:B(0.12 вес.%), LiNbO₃:Cu(0.015 вес.%), LiNbO₃:Zn(0.52 и 0.62 вес.%)) лежит в интервале длин волн 320÷400 нм, а угол наклона кривых пропускания к оси абсцисс заметно меньше, чем для кристаллов первой группы, рисунок 3.9. При этом для кристалла LiNbO₃:Cu(0.015 вес.%) характерно аномальное поведение для края пропускания. Это может быть обусловлено как наличием собственных широких полос поглощения меди в области 350÷600 нм, так и неравномерным распределением дефектов и катионов меди по объему кристалла. примесных Положение края оптического пропускания кристаллов третьей группы (LiNbO₃:Y(0.46 вес.%), и LiNbO₃: Y(0.24): Mg(0.63 вес.%)) хорошо совпадает с краем пропускания кристаллов первой группы, однако при этом угол наклона кривой пропускания к оси абсцисс существенно меньше. Таким образом, край оптического пропускания кристаллов LiNbO₃ первой (за исключением LiNbO₃:Cu) и третьей групп характеризуется наиболее крутым подъемом, что свидетельствует о высокой оптической однородности состава кристаллов по объему.

3.3 Коноскопические картины кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции

Результаты исследования оптической однородности кристаллов по спектрам пропускания хорошо подтверждаются данными лазерной коноскопии. На рисунках 3.10 и 3.11 приведены коноскопические картины исследованных кристаллов полученные, соответственно, при использовании излучения He-Ne лазера (λ_0 =632.8 нм) мощностью 1 мBт и лазера на Y:Al гранате (λ_0 =532 нм) мощностью 90 мBт.

Рассмотрим коноскопические картины, полученные с использованием излучения He-Ne лазера (λ=632.8 нм, P=1 мВт) малой мощности, к тому же находящегося в красной области спектра. В этом случае эффект фоторефракции не проявляется, рисунок 3.10. В коноскопических картинах в

этом случае проявляются только собственные структурные искажения кристалла, не наведенные лазерным излучением. Коноскопические картины идеального одноосного оптически неактивного кристалла, не обладающего эффектом фоторефракции, имеют вид концентрических колец-изохром с центром в точке выхода оптической оси, на которые накладывается характерное распределение интенсивности – черный «мальтийский крест», ветви которого, состоящие из двух изогир, пересекаются в центре поля зрения и расширяются к его краям. Появление аномальной оптической двуосности, например вследствие структурных искажений, приводит к деформации оптической индикатрисы кристалла и проявляется в виде искажения и разрыва «мальтийского креста» на две части с просветлением в центре поля зрения, рисунок 3.11 [164].

Результаты лазерного сканирования (λ =632.8 нм, P=1мВт) по плоскости входной грани образцов каждой из трех групп кристаллов показывают наличие как образцов, коноскопические картины которых полностью соответствуют одноосным кристаллам (рисунок 3.10 (3), (5), (7), (8), (9), (10), (13)), так и образцов, на коноскопических картинах которых проявляется аномальная двуосность (рисунок 3.10 (2), (4), (14)). Кроме того, были выявлены образцы, при сканировании которых получены коноскопические картины двух видов – соответствующие как одноосным, так и двуосным кристаллам (рисунок 3.10 – (1а), (1б); (6а), (6б); (11а), (11б); (12а), (12б)). Буквенные обозначения (а) или (б) указывают на место прохождения лазерного луча, т.е. в месте выхода оптической оси и ее ближайшей окрестности, соответственно.

Коноскопические картины монокристаллов LiNbO_{3стех.}, а также монокристаллов LiNbO₃:Mg(0.078 вес.%), LiNbO₃:Fe(0.0036):Mg(0.86 вес.%), LiNbO₃:Zn(0.03 вес.%), LiNbO₃:B (0.12 вес.%), LiNbO₃:Cu(0.015 вес.%), LiNbO₃:Y³⁺(0.46 вес.%), имеют билатеральную (круговую) симметрию, при которой черный «мальтийский крест» сохраняет целостность в центре поля зрения, а изохромы представляют собой концентрические окружности с центром в точке выхода оптической оси.



б 9 (()))) 10 (())))





Рисунок 3.10 – Коноскопические картины кристаллов ниобата лития.
(λ₀=632.8 нм, P=1 мВт). а) Первая группа: 1. LiNbO_{3конг}, 2. LiNbO₃:Gd(0.51 вес.%), 3. LiNbO₃:Mg(0.078 вес.%), 4. LiNbO₃:Fe(0.0036):Mg(0.86 вес.%).
5. LiNbO₃:Gd(0.23):Mg(0.75 вес.%), 6. LiNbO₃:Ta(1.13):Mg(0.011 вес.%), 7. LiNbO₃:Zn (0.03 вес.%). б) Вторая группа: 8. LiNbO_{3crex}.
9. LiNbO₃:B (0.12 вес.%), 10. LiNbO₃:Cu (0.015 вес.%), 11. LiNbO₃:Zn (0.52 вес.%), 12. LiNbO₃:Zn (0.62 вес.%). в) Третья группа: 13. LiNbO₃:Y(0.46 вес.%); 4. LiNbO₃:Y(0.24):Mg(0.63 вес.%)

Коноскопические картины монокристаллов LiNbO₃:Gd (0.51 вес.%), LiNbO₃:Gd(0.23):Mg(0.75 вес.%), LiNbO₃:Y(0.24):Mg(0.63 вес.%), содержат признаки, типичные для двуосных кристаллов (рисунок 3.10 (2), (4), (14)), а именно – деформацию изохром и «мальтийского креста» с его просветлением и разрывом на две части в центре поля зрения. При этом на коноскопической картине монокристалла LiNbO₃:Gd (0.51 вес.%) (рисунок 3.10, (2)) изохромы имеют вид эллипсов, черный «мальтийский крест» разделен на две части с их сдвигом в горизонтальном направлении от центра, что соответствует деформации оптической индикатрисы направлению кристалла. Для монокристалла $LiNbO_3:Gd(0.23):Mg(0.75)$ вес.%) наблюдается слабая аномальная двуосность, проявляемая на коноскопической картине в виде незначительной деформации в центре черного «мальтийского креста», в виде разрыва и вертикального смещения от центра фрагментов креста. При этом изохромы приобретают слабую эллиптичность в вертикальном направлении коноскопической картины, сохраняя правильную геометрическую форму (рисунок 3.10, (4)).

В монокристалле LiNbO₃:Y(0.24):Mg(0.63 вес.%) аномальная двуосность проявляет себя незначительно, при этом на коноскопической картине наблюдаются некоторое смещение в периферийном направлении фрагментов черного «мальтийского креста» и просветление в центре. Изохромы принимают вид эллипсов, с большой осью, ориентированной в вертикальном направлении коноскопической картины, и имеют правильную геометрическую форму (рисунок 3.10, (14)).

Коноскопические картины монокристаллов LiNbO₃:Ta(1.13 вес.%): Mg(0.011 вес.%), LiNbO₃:Zn(0.52 вес.%) и LiNbO₃:Zn(0.62 вес.%) соответствуют как одноосному (рисунок 3.10, (1а), (6а), (11а), (12а), так и двуосному кристаллу (рисунок 3.10, (1б); (6б); (11б); (12б)). Так, картина кристалла LiNbO_{3конг} в целом соответствует одноосному кристаллу, рисунок 3.10(1). Она состоит из контрастного черного «мальтийского креста», который накладывается на концентрические кольца-изохромы с центром в

точке выхода оптической оси, (рисунок 3.10, (1а)). При этом выход оптической оси совпадает с центром «мальтийского креста». Однако разрыв черного «мальтийского креста» в центре картины и просветление в области признаком некоторого углового диаметра являются незначительной аномальной двуосности кристалла LiNbO_{3KOHF}. При ЭТОМ изохромы практически сохраняют форму концентрических окружностей.

Ha коноскопических картинах монокристалла LiNbO₃:Ta(1.13):Mg(0.011 вес.%) характерно также наличие внутренней «мозаичной» структуры, что уверенно проявляется на наблюдаемых коноскопических картинах некоторой размытостью изображения, снижением контраста. Ha коноскопических резкости И картинах кристалла LiNbO₃:Ta(1.13):Mg(0.011 вес.%), с одной стороны, изохромы имеют вид концентрических окружностей с центром в точке выхода оптической оси, а черный «мальтийский крест» сохраняет минимальную интенсивность в пределах всего поля зрения, что свидетельствует об одноосности кристалла. С одной стороны коноскопическая картина имеет признаки, характерные для возникающей аномальной оптической двуосности: заметное искажение формы черного «мальтийского креста» с разрывом на две части в центре поля зрения, приобретение изохромами эллиптической формы (рисунок 3.10, (бб)).

Для образцов LiNbO₃:Zn(0.52 вес.%) и LiNbO₃:Zn(0.62 вес.%) помимо полностью соответствующих одноосному кристаллу коноскопических картин (рисунок 3.10, (11a), (12a)), на которых кольца-изохромы, имеющие центр в точке выхода оптической оси, расположены на фоне черного «мальтийского креста», сформированного двумя изогирами, составляющими прямой угол, наблюдались коноскопические картины (рисунок 3.10, (116), (12б)) характерные для двуосных кристаллов со значительными изменениями вида «мальтийского креста». Так, в центре коноскопической картины (рисунок 3.10 (11б), (12б)) зарегистрированы просветление в центральной части «мальтийского креста» и расхождение его в вертикальном направлении от центра. Изохромы при этом несколько вытянуты в направлении смещения фрагментов креста и приобретают вид эллипсов с отношением малой и большой осей ≈ 0.9:1. Такие изменения свидетельствуют о возникновении слабой оптической двуосности, связанной с деформацией оптической индикатрисы образцов [164, 165].

На рисунке 3.11 приведены коноскопические картины исследованных кристаллов полученные, при использовании излучения лазера MLL-100 на Y:Al гранате (λ_0 =532 нм, P= 90 мВт). В этом случае в коноскопических картинах многих кристаллов уверенно проявляется эффект фоторефракции ведущий к заметному снижению четкости изображения. Но при этом картины кристаллов первой группы (с малым эффектом фоторефракции) хорошо соответствуют одноосным кристаллам, рисунок 3.11 (1, 2, 3, 5, 7). Исключением являются кристаллы LiNbO₃:Gd(0.23):Mg(0.75 вес.%) и LiNbO₃:Ta(1.13):Mg(0.011 вес.%), рисунок 3.8 (4), (6), в которых наблюдается слабая деформация «мальтийского креста» в центре поля зрения.

В коноскопическом эксперименте на образцах второй группы эффект фоторефракции наиболее заметно проявляется в коноскопической картине кристалла LiNbO_{3стех}, рисунок 3.11 (8)). Если при мощности лазерного излучения в 1 мВт (λ =632.8 нм) данному образцу соответствует достаточно четкая и контрастная картина одноосного кристалла (рисунок 3.10 (8)), то при увеличении мощности до 90 мВт интерференционные полосы на коноскопической картине теряют четкие очертания, становятся размытыми со значительным проявлением спекл-структуры изображения. Однако при этом изохромы сохраняют вид концентрических окружностей с центром в точке выхода оптической оси, а ветви «мальтийского креста» пересекаются в центре поля зрения, рисунок 3.11(8). Коноскопические картины остальных образцов второй группы (LiNbO₃:B(0.12 вес.%), LiNbO₃:Cu(0.015 вес.%), LiNbO₃: Zn(0.52 вес.%) и LiNbO₃:Zn(0.62 вес.%)) отличаются достаточными резкостью и контрастом даже при мощности излучения 90 мВт (λ =532 нм) и в целом имеют вид, характерный для одноосных кристаллов, рисунок 3.11 (9), (10), (11), (12).



Рисунок 3.11 – Коноскопические картины кристаллов ниобата лития. λ=532 нм. Р=90 мВт. а) Первая группа: 1. LiNbO_{3конг}, 2. LiNbO₃:Gd(0.51 вес.%), 3. LiNbO₃:Mg(0.078 вес.%), 4. LiNbO₃:Fe(0,0036):Mg(0,09 вес.%).
5. LiNbO₃:Gd(0.23): Mg(0.75 вес.%), 6. LiNbO₃:Ta(1.13):Mg(0.011 вес.%), 7. LiNbO₃ :Zn (0.03 вес.%). б) Вторая группа: 8. LiNbO_{3crex}.9. LiNbO₃:B (0.12 вес.%), 10. LiNbO₃ :Cu (0.015 вес.%), 11. LiNbO₃:Zn (0.52 вес.%), 12. LiNbO₃:Zn (0.62 вес.%). в) Третья группа: 13. LiNbO₃:Y(0.46 вес.%); 14. LiNbO₃:Y(0.24):Mg(0.63 вес.%)

Наиболее сильные искажения в коноскопических картинах (рисунок 3.11), проявляющиеся при увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт, вследствие увеличения эффекта фоторефракции, однозначно возникают у монокристаллов третьей группы, для которых характерно очень быстрое раскрытие индикатрисы ФИРС, рисунок 3.11 (13), (14). При Р=90 мВт наблюдается размытость, снижение резкости и контраста, а также заметные Так. изображения. $LiNbO_3$:Y(0.46) спекл-структуры для вес.%) коноскопическая картина, при мощности излучения в 1 мВт (λ_0 =632.8 нм), имеет вид, характерный для одноосного кристалла, рисунок 3.10 (13). Но при мощности лазерного излучения в 90 мВт (λ_0 =532 нм), она приобретает признаки, характерные для явно выраженной аномальной двуосности кристалла (риунок. 3.11 (13)) – разрыв черного «мальтийского креста» на две части с просветлением в центре поля зрения, приобретение изохромами эллиптической формы.

Признаки незначительной аномальной двуосности кристалла y LiNbO₃:Y(0.24):Mg(0.63 вес. %), наблюдаемые на коноскопической картине при освещении образца лазерным излучением 1 мВт (рисунок 3.10 (14)), существенно усиливаются при увеличении мощности излучения до 90 мВт (рисунок 3.11 (14)) – форма «мальтийского креста» максимально деформирована, углы между его ветвями отличны от 90°, расстояние между аномальных оптических осей кристалла точками выхода достигает наибольшего значения по сравнению со всеми исследованными образцами. Изохромы приобретают вид неправильных овалов, при этом в их форме отсутствует симметрия. В целом для наблюдаемой коноскопической картины характерны некоторая размытость изображения, снижение резкости и контраста, а также заметная спекл-структура изображения.

Таким образом, выполненные эксперименты не обнаруживают существенного влияния фоторефрактивного эффекта на коноскопические картины монокристаллов ниобата лития первой и второй групп. Исключение составляет кристалл LiNbO_{3crex}. Увеличение мощности излучения до 90 мВт

для кристалла LiNbO_{3стех} приводит (при сохранении в целом признаков одноосности кристалла) к появлению на коноскопической картине заметной деформации интерференционных полос, а также к снижению контраста и резкости изображения. Наиболее заметно влияние фоторефрактивного эффекта на коноскопические картины проявляется для кристаллов третьей группы (LiNbO₃:Y(0.46 вес.%) и LiNbO₃:Y(0.24):Mg(0.63 вес.%)) в виде значительных признаков аномальной оптической двуосности. При этом наиболее сильные зарегистрированы искажения для образца LiNbO₃:Y(0.24):Mg(0.63 вес.%). Именно для этих кристаллов наблюдается наиболее быстрое раскрытие индикатрисы ФИРС, что ставит их в ряд перспективных материалов для голографии, электрооптических модуляторов и затворов.

3.4 Особенности проявления двулучепреломления в кристалле ниобата лития при фотоиндуцированном рассеянии света

Прохождение лазерного луча через кристалл ниобата лития, вследствие наличия эффекта фоторефракции, имеет свои особенности. Эффект фоторефракции в сегнетоэлектрическом кристалле обусловлен наличием в заряженных дефектов со сравнительно слабо структуре связанными электронами [40, 56, 82]. Электроны «фоторефрактивной» примеси и электроны, связанные с собственными дефектами структуры, под действием лазерного излучения переходят из запрещенной зоны в зону проводимости и, дрейфуя в область вне лазерного луча, захватываются глубокими ловушками, создавая достаточно сильные нескомпенсированные электрические поля, способные изменять показатель преломления кристалла [56]. Изменение показателя преломления происходит локально, в месте и ближайшей окрестности прохождения луча. После прекращения действия лазерного излучения в месте прохождения луча в кристалле часто остается область (трек) с изменённым показателем преломления, которая может существовать

длительное время.

Кристалл LiNbO₃ является отрицательным одноосным кристаллом $(n_0 > n_e; n_0 u n_e - cootветственно показатели преломления обыкновенного и$ необыкновенного лучей), то есть имеет единственное направление (полярная ось Z), вдоль которого не происходит двулучепреломления. При этом оптическая и полярная оси кристаллов совпадают. Вдоль полярной оси кристалла лазерный луч распространяется с постоянной скоростью, но со временем (вследствие эффекта фоторефракции) происходит размытие его сечения в кристалле. Однако форма сечения луча и картина ФИРС при этом не изменяются и всегда представляют собой круглое пятно. Если лазерный луч направлен перпендикулярно полярной оси. то его сечение (соответственно картина ФИРС), имеющие в начальный момент форму круга (независимо от состава кристалла), со временем приобретают форму асимметричной лемнискаты (или восьмерки), большая полуось которой направлена в положительном направлении полярной оси кристалла. Можно предположить, что такая картина ФИРС – следствие двулучепреломления и перекачки энергии из обыкновенного в необыкновенный луч. Такие процессы можно обнаружить и исследовать в кристаллах с низким эффектом фоторефракции, поскольку в них эффекты, связанные с прохождением лазерного излучения через кристалл, не «замазаны» вследствие фоторефракции и сильного ФИРС. Наиболее ярко двулучепреломление можно наблюдать, направив луч лазера так, чтобы вектор электрического Ē поля луча лежал В плоскости полярной оси кристалла, т.е. перпендикулярно оптической оси Z, рисунок 3.12.

Вследствие наличия в кристаллах LiNbO₃ собственных оптических неоднородностей: дислокаций, точечных дефектов, а также дефектов кристаллической структуры, наведенных лазерным излучением, происходит сильное рассеяние обыкновенного и необыкновенного лучей [52, 54].



Рисунок 3.12 – Распространения лазерного луча в кристалле ниобата лития и его проекция на экран: о – обыкновенный луч, е – необыкновенный луч

Компоненты когерентного шума с волновыми векторами $\dot{k}_{si}(\theta_s)$ распространяются из таких центров рассеяния под разными углами θ_s . Именно эти шумовые волны инициируют фотоиндуцированное рассеяние. Под действием электрических полей фотовозбужденные электроны начинают двигаться вдоль оптической оси. После достижения границы освещенной области они захватываются глубокими ловушками кислородных вакансий, точечными дефектами различного рода и остаются неподвижными. Дефицит электронов на противоположной стороне освещенной области вызывает появление в этом регионе квазистационарного электрического поля Е, направленного вдоль оптической оси кристалла. По электрооптическому эффекту это поле изменяет показатель преломления кристалла, т.е. реализуется фоторефракция [160, 166, 167]. В итоге образуется спекл-картина рассеяния, состоящая из рассеянных волн, распространяющихся под разными Таким образом, параллельный углами. ход обыкновенного И необыкновенного лучей оказывается «замазан» рассеянным излучением на фотоиндуцированных дефектах, рисунок 3.13.



Рисунок 3.13 – Проекция рассеянного излучения на экран, после прохождения через кристалл LiNbO₃ стехиометрического состава

Судить 0 принципиальном наличии двулучепреломления В фоторефрактивном кристалле можно, если рассмотреть динамику «раскрытия» его спекл-структуры во времени. На рисунке 3.14 такая динамика показана для кристалла LiNbO₃:В (0.12 вес.%), отличающегося высоким оптическим качеством. В первую секунду спекл-структура ФИРС представляет собой единое круглое яркое пятно, рисунок 3.14 (1). Но спустя несколько секунд оно начинает распадаться на две половинки. Со временем картина ФИРС приобретает асимметричность и сохраняет ее в течение всего времени эксперимента. При этом спекл-структура картины ФИРС является трехслойной [162, 163]. Аналогичное поведение спекл-структуры картины ФИРС наблюдается для кристаллов LiNbO₃:Zn с изменением концентрации Zn, рисунок 3.15. Ранее в основном исследовались временные изменения третьего слоев картины ФИРС при разных мощностях второго и возбуждающего излучения. Временные изменения в центральном (первом) слое картины ФИРС, т.е. непосредственно в области прохождения лазерного луча, исследованы менее всего и только для сильно фоторефрактивных кристаллов LiNbO₃:Fe. Из рисунка 3.2 даже на первый взгляд видно, что для большинства исследованных кристаллов наблюдается сильное размытие первого слоя картины ФИРС, происходящее в первоначальный момент времени, что свидетельствует о деструкции лазерного луча в кристалле.

Структура первого слоя, очевидно, определяет основные особенности второго и третьего слоев картины ФИРС, а также особенности спектра КРС.



Рисунок 3.14 – Спекл структуры LiNbO₃:В (0.12 вес.%) при различных значениях времени

Причина асимметрии индикатрисы спекл-структуры ФИРС в кристалле ниобата лития долгое время оставалась невыясненной. ФИРС, в виде кругового рассеяния, можно наблюдать, если направить луч лазера вдоль полярной оси. В этом случае двулучепреломление наблюдаться не будет, а картина будет оставаться стационарной во времени. Таким образом, можно предположить, что в первые секунды картина ФИРС остается симметричной по причине того, что В кристалле практически не наблюдается двулучепреломления. Тогда как затем оно появляется и проявляет себя в явном виде.

Логичным кажется предположение, что механизм раскрытия спеклструктуры картины ФИРС определяется неравномерным распределением энергии падающего излучения между обыкновенным и необыкновенным лучами. Оба луча появляются сразу же после действия лазерного излучения, но из-за своей низкой интенсивности необыкновенный луч остается не виден на фоне гораздо более яркого обыкновенного луча. Между световыми волнами происходит интерференционное взаимодействие и со временем, по мере увеличения в фоторефрактивном кристалле количества фотоиндуцированных дефектов, падающая на кристалл энергия начинает все больше перекачиваться в необыкновенный луч [116], что проявляется в виде асимметрии спекл-структуры. В работе [168] отмечалась принципиальная возможность световых волн формировать фоторефрактивную решетку, на которой они могли бы дифрагировать и обмениваться энергией. Решетка в данном случае образуется в результате сложения большого числа разностных решеток, записываемых с участием различных пар рассеянных волн.

Таким образом, качественно раскрытие спекл-структуры вдоль полярной оси и деструкцию лазерного луча в сегнетоэлектрическом объяснить Каждый кристалле можно следующим образом. микроструктурный дефект (в том числе примесный катион в легированных кристаллах) в кристалле поляризован своим окружением, поскольку находится в микроскопическом поле спонтанной поляризации, влияющей на локальный дипольный момент дефекта. О существовании собственных электрических полей, способных изменять показатель преломления в кристаллах ниобата лития свидетельствуют экспериментальные факты. Аномально высокие значения энергий эмитируемых электронов (более 300 эВ) [169] позволяют думать, что они освобождаются с достаточно больших расстояний от поверхности, ускоряясь в собственном электрическом поле кристалла. Структурная неоднородность кристаллов, например «блочность», неравномерное распределение дефектов (примесей, дислокаций, кластеров и микроструктур), приводит к разориентации кристаллической решетки в отдельных кристаллических блоках, т.е. в общем случае может быть описана как разориентация кристаллографических осей отдельных микроструктур друг относительно друга. В этом случае при изменении температуры кристаллов при прохождении лазерного луча пироэффект может создавать систему пирозарядов, суммарное поле которых в отдельных частях кристалла имеет компоненты E_x^c и E_y^c. Направление собственного электрического поля противоположно направлению спонтанной поляризации. Собственные электрические поля в кристаллах ниобата лития зависят от условий термообработки, легирующей примеси и составляют 180 и 85 кВ/см для

101

чистых и легированных железом кристаллов соответственно. Отжиг кристаллов ниобата лития в вакууме приводит к значительному (до 8 кВ/см) уменьшению собственных электрических полей [170].

При изменении спонтанной поляризации под действием лазерного излучения, пирополей, возникающих вследствие влияния внутреннего поля, созданного градиентом концентрации дрейфующих фотоэлектронов, и других факторов изменяется и дипольный момент микроструктурного дефекта. При этом происходит изменение диэлектрической проницаемости и показателя преломления локальной области кристалла. Очевидно, что чем выше концентрация заряженных микроструктурных дефектов в кристалле, больше чем разность $\Delta n = n_0 - n_e$ при распространении излучения перпендикулярно полярной оси, тем сильнее энергия должна перекачиваться из обыкновенного в необыкновенный луч – тем более вытянутую форму вдоль полярной оси будут приобретать картина ФИРС. Со временем между энергиями обыкновенного и необыкновенного лучей устанавливается равновесие и в таком виде картина ФИРС может сохраняться сколь угодно долго.

С этой точки зрения можно объяснить характер развития асимметрии слоев картины ФИРС (рисунок 3.14), как изменение величины $\Delta n=n_o-n_e$, и отношения энергий (Е) обыкновенного (n_o) и необыкновенного (n_e) лучей. Подробные исследования значений Δn в ниобате лития проводились в [56, 171, 172], в том числе и для кристаллов, исследованных в данной работе. 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 (En_o/En_e). Если $En_o \gg En_e$, то картина имеет вид симметричной восьмерки, рисунок 3.14. Если $En_o \ll En_e$, то картина имеет вид симметричной. 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.

В качестве примера на рисунке 3.14 подробно показана корреляция изменения во времени слоев индикатрисы ФИРС и показателей преломления для кристалла LiNbO₃:В (0.12 вес. %), отличающегося высоким оптическим качеством и весьма низким эффектом фоторефракции. Менее ярко изменение формы слоев проявляется также для других кристаллов второй и третьей группы, рисунки 3.2, 3.3. Однако для кристаллов, отличающихся более высоким эффектом фоторефракции и более низким оптическим качеством, чем кристалл LiNbO₃:В (0.12 вес.%), ввиду сильной деструкции лазерного эффект луча В кристалле подобный «замазан». Наблюдать его проблематично, поскольку при низкой мощности лазерного излучения не происходит раскрытие индикатрисы ФИРС. Менее эффект заметно проявляется также для кристаллов LiNbO_{3crex}, LiNbO₃:Zn(0.03; 0.52; 0.62 вес.%) и LiNbO₃:Си (0.015 вес.%), рисунок 3.2.

На вид картины ФИРС в кристалле LiNbO₃ оказывают влияние множество факторов: отношение Li/Nb, собственная дефектная структура, мощность лазерного излучения, время облучения, а также вид и концентрация легирующей примеси. В данной работе влияние концентрации легирующей примеси на примере кристаллов с цинком, рисунок 3.15.

Конгруэнтный кристалл содержит мало дефектов с локализованными электронами и обладает высокой стойкостью к повреждению лазерным излучением. Спекл-картина ФИРС в нем не раскрывается, а наблюдается лишь круговое рассеяние, рисунок 3.12 (а). Однако присутствие даже небольшого (0.03 вес.%) количества катионов Zn²⁺ вызывает заметные изменения относительно спекл-картины конгруэнтного образца, рисунок 3.1 (1). В кристаллах с концентрациями цинка 0.52 и 0.62 вес.% деформация спекл-картины ФИРС заметна еще более отчетливо, рисунок 3.15 (в, г).





Рисунок 3.15 – Картины ФИРС после 360 с экспозиции, P=160 мВт: a) LiNbO_{3конг.} б) LiNbO₃:Zn (0.03 вес.%), в) LiNbO₃:Zn (0.52 вес.%), г) LiNbO₃:Zn (0.62 вес.%)

Таким образом, впервые показано, что асимметрия картины ФИРС кристаллов LiNbO₃ разного состава обусловлена преимущественно двулучепреломлением возбуждающего лазерного излучения при распространении его перпендикулярно полярной оси кристалла. При этом вид картины ФИРС зависит от разности значений показателей преломления и соотношения энергий обыкновенного и необыкновенного лучей.

ГЛАВА 4. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО И КОНРУЭНТНОГО КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

4.1 Асимметрия спектров КРС кристалла ниобата лития

Спектроскопия КРС является одним из наиболее информативных особенностей одновременного исследования методов структуры сегнетоэлектрических монокристаллов и фоторефрактивного эффекта [56]. В спектре КРС кристалла ниобата лития эффект фоторефракции максимально проявляется индуцируется лазерным тогда, когда OH излучением, поляризованным вдоль полярной оси Z, т.е. в поляризационных геометриях рассеяния (ZX), (ZY), (ZZ), (XZ), (YZ) [56, 173-176]. При этом в самом кристалле наблюдается перекачка энергии из возбуждающего в рассеянный свет вследствие изменения показателя преломления и происходит сильная дефокусировка лазерного луча кристаллом, рисунки 3.1-3.3. По причине дефокусировки лазерного луча геометрии рассеяния, в которых, согласно правилам отбора, например, активны только Е(ТО) фононы, частично преобразуются в геометрии рассеяния, в которых активны A₁(TO), A₁(LO), E(LO) и смешанные LO+TO фононы. В спектре КРС в таком случае проявляются линии, соответствующие этим «запрещенным» фононам. Измеряя интенсивность линий в спектре, соответствующих фононам, запрещенным в данной геометрии рассеяния, можно оценить величину фоторефрактивного эффекта.

В качестве аналитической обычно используют линию с частотой 630 см⁻¹ 4A₁(TO, соответствующую полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров [56]. При этом вследствие наличия в кристалле ниобата лития 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 ниобата лития должны быть неэквивалентны. На рисунке 4.1 в качестве примера показаны спектры КРС кристаллов LiNbO_{3стех.}, LiNbO_{3конг.} и LiNbO₃:В (0.12 вес. %) в геометриях $Y(ZX)\overline{Y}$ и $Y(XZ)\overline{Y}$.



Рисунок 4.1 – Спектры КРС кристаллов LiNbO₃ctex. (I), LiNbO_{3конг.} (II) и LiNbO₃:B(0.12 вес.%) (III) в геометриях рассеяния (1) Y(ZX) \overline{Y} и (2) Y(XZ) $\overline{\overline{Y}}$. λ_0 =514.5 нм. P=3 мВт

Видно, что в спектре для этих геометрий рассеяния (активны Е(ТО) фононы) интенсивность «запрещенной» линии с частотой 630 см⁻¹ (A₁(TO)) об КРС различна, что свидетельствует асимметрии В полярном фоторефрактивном кристалле ниобата Параметр лития. асимметрии интенсивности КРС $\gamma = I_{xz}/I_{zx}$ кристалла LiNbO_{3стех} равен 3.14, для кристалла LiNbO₃конг. – 3.62, а для кристалла LiNbO₃:В (0.12 вес.%) – 2.78.

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, рисунки 3.1-3.3.

Интересно сравнить эти данные с данными по определению параметра асимметрии индикатрисы ФИРС. Параметр асимметрии индикатрисы ФИРС у=а/b при мощности возбуждения 160 мВт для кристалла LiNbO_{3ctex} равен 2.17 [81, 82], а для кристалла LiNbO₃:В (0.12 вес.%) – 2.54. Где а и b – рассеянного излучения третьего ФИРС, максимальные углы слоя соответственно, в положительном и в отрицательном направлениях полярной оси кристалла. Для кристалла LiNbO_{3конг.} параметр у не может быть определен по ФИРС ввиду отсутствия раскрытия индикатрисы рассеяния. В этом кристалле присутствует только незначительное круговое рассеяние, рисунок 3.1(1).

Различия в параметре γ , определенном по ФИРС и КРС, на наш взгляд, могут быть обусловлены двумя причинами. Во-первых, спектры КРС возбуждались излучением существенно меньшей мощности, чем ФИРС (3 и 160 мВт, соответственно). Во-вторых, преобладающий вклад в параметр $\gamma=I_{xz}/I_{zx}$ в КРС вносит первый (центральный) слой индикатрисы (собственно лазерное пятно) [82, 162, 163, 176], а преобладающий вклад в угол раскрытия индикатрисы ФИРС – третий слой, т.е. лазерно-индуцированные дефекты. То есть в КРС проявляется асимметрия центрального слоя индикатрисы, возникающая как вследствие двулучепреломления, так и вследствие наличия полярной оси, а в ФИРС – третьего слоя. Асимметрия лазерного пятна, в силу релаксационных явлений, всегда отличается от асимметрии третьего слоя спекл-структуры. Однако вопрос об асимметрии КРС и ФИРС в полярных фоторефрактивных кристаллах разного состава – тема отдельного тщательного исследования.

асимметрия спектра КРС в фоторефрактивном Таким образом, кристалле ниобата лития обусловлена наличием спонтанной как поляризации, вектор которой направлен вдоль полярной оси кристалла, так и двулучепреломлением. Величина спонтанной поляризации определяется, в том числе, порядком расположения катионов вдоль полярной оси. При этом порядок чередования основных и примесных катионов в положительном и отрицательном направлении полярной оси в кристалле LiNbO₃ различен, что определяет особенности и отличия спектра КРС в «эквивалентных» геометриях рассеяния. В литературе ранее, в основном, исследовались временные изменения второго и третьего слоев картины ФИРС (описанные выше) при разных мощностях возбуждающего излучения [82, 162, 163]. Временные изменения в центральном (первом) слое картины ФИРС, непосредственно в области прохождения лазерного луча, исследованы менее всего [88, 160]. Структура первого слоя, очевидно, определяет основные особенности второго и третьего слоев картины ФИРС, а также особенности спектра КРС.

Таким образом. комплексные исследования методами ФИРС. спектроскопии КРС могут дать надежную информацию об особенностях структуры фоторефрактивных полярных кристаллов, перераспределении энергии возбуждающим И рассеянным излучением, между между обыкновенным и необыкновенным лучами. Необходимо отметить, что перекачка энергии из возбуждающего в рассеянное излучение ранее подробно исследовалась методом спектроскопии КРС и только для кристаллов LiNbO₃:Fe, характеризующихся весьма сильным эффектом фоторефракции [115, 116]. Однако эффект двулучепреломления и перекачка энергии из обыкновенного в необыкновенный луч в таких кристаллах (столь
наглядно, как это наблюдалось в данной работе, рисунки 3.1-3.4) в работах [115, 116] не мог быть обнаружен ввиду сильной деструкции лазерного луча в сильно фоторефрактивных кристаллах LiNbO₃:Fe.

4.2 Аналитические линии для исследований эффекта фоторефракции в кристаллах ниобата лития по спектрам КРС

Как уже упоминалось (литературный обзор и раздел 3.5) в качестве аналитической линии при исследовании фоторефрактивного эффекта в кристаллах ниобата лития удобно использовать линию с частотой 630 см⁻¹ 4A₁(TO), соответствующую полносимметричным «дышащим» колебаниям кислородных октаэдров. Удобство использования этой линии были установлены эмпирическим путем в работе [175]. Были выполнены специальные исследования [3], которые позволили установить, почему именно линию 4A₁(TO) наиболее удобно использовать для исследования по спектрам КРС эффекта фоторефракции в кристаллах ниобата лития.

Для корректной оценки удобно ввести понятие «относительной интенсивности»: отношение интенсивности «запрещенной» линии, в которую происходит «утечка» энергии, к интенсивности соответствующей разрешенной линии. Аналитические «запрещенные» и соответствующие им «разрешенные» линии можно выбрать на основании дисперсионной зависимости частот фононов, которая для кристалла ниобата лития хорошо исследована [56, 102, 103, 112], рисунок 4.2. Дисперсионные зависимости частот фундаментальных оптических колебаний в кристалле ниобата лития приведены на рисунке 4.2 и таблице 4.1.



Рисунок 4.2 – Дисперсионные зависимости частот фундаментальных оптических фононов в кристалле ниобата лития стехиометрического состава [106]. Т = 293К

E(TO),	, CM ⁻¹	E(LC), см⁻¹	A(TO), cm ⁻¹
155		\rightarrow	198	
238		\rightarrow	243	
265				→ 255
325		\rightarrow	295	
371		\rightarrow	371	
431		\rightarrow	428	
454				→ 436
582				→ 633
668		\rightarrow	668	
743		\rightarrow	739	
880			_	→ 876

Таблица 4.1 – Преобразование частот фундаментальных фононов

Важно отметить, что для корректной оценки величины фоторефракции с помощью относительной интенсивности выбранные 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 Е и А₁ линии должны находится друг от друга на достаточном расстоянии, чтобы было возможным производить разделение контуров линий с высокой точностью. В противном случае линии будут накладываться друг на друга, что не позволит провести корректный сравнительный анализ. На рисунке 4.2 и таблице 4.1 представлены возможные аналитические линии для поляризации (ZX) и (ZZ). Среди 13 рассмотренных фононных ветвей лучше всего данным требованиям удовлетворяет ветвь 580 (E(TO))↔630 (A₁(TO)) см⁻¹. Так, в частности, в поляризации (ZX), согласно рисунка 4.8, происходит перекачка энергии из «разрешенной» линии 580 см⁻¹ (Е(ТО) в «запрещенную» линию 630 см⁻¹ $(A_1(TO))$, поэтому относительную интенсивность линии 630 см⁻¹ необходимо рассчитывать по формуле: $I_{0TH} = I_{630}/I_{580}$, рисунок 4.3.



Рисунок 4.3 – Фрагменты спектров КРС фоторефрактивных кристаллов а) LiNbO₃:Cu (0.015 вес.%) и б) LiNbO_{3стех.} 1. λ_0 =325 нм, 2. λ_0 =532 нм, 3. λ_0 =1064 нм. Интенсивность нормирована по линии 580 см⁻¹

Аналогично определяются относительные интенсивности дублета 254-265 см⁻¹. Однако определить относительную интенсивность многих других линий в спектре ниобата лития существенно сложнее из-за их близкого расположения. Например, линии с частотами 880 (E(LO)) \leftrightarrow 875 см⁻¹ (A₁(LO)) из-за близкого расположения оказываются слиты в одну линию, а малоинтенсивная линия с частотой 436 см⁻¹ (A₁(LO)) перекрывается более интенсивной линией с частотой 431 см⁻¹ (E(TO)) [112]. Таким образом, использование отношения I_{отн}=I₆₃₀/I₅₈₀ наиболее удобно для исследования по спектрам КРС эффекта фоторефракции в монокристаллах ниобата лития в зависимости от их состава. Аналогичные рассуждения можно привести для всех других геометрий рассеяния. В таблице 4.2 представлены значения относительных интенсивностей линий в спектре КРС LiNbO₃:сси для (ZX) (разрешены E(TO) фононы) и (ZZ) поляризаций (разрешены A₁(TO) фононы) при различных частотах возбуждающего лазерного излучения.

Таблица 4.2 – Относительные интенсивности линий спектра КРС кристаллов LiNbO_{3стех} и LiNbO₃:Cu (0.015 вес.%) для ZX и ZZ поляризаций при различных частотах возбуждающего лазерного излучения. Подчеркнуты разрешенные линии

LiNbO _{3ctex} .	Интенс	ивность,	отн. ед.	LiNbO ₃ :Cu	Интенсивность, отн. ед.							
λ, ΗΜ	325	532	1064	λ, HM	325	532	1064					
$\upsilon, \mathrm{CM}^{-1}$	525	552	1004	υ, cM^{-1}								
254	391	2262	0.0180	254	1263	2352	0.0042					
<u>265</u>	2594	4862	0.0183	<u>265</u>	1480	2643	0.0088					
I _{oth}	0.15	0.47	0.98	I _{oth}	0.85	0.89	0.45					
<u>580</u>	6221	10027	0.0339	<u>580</u>	3182	3458	0.0163					
630	253	5306	0.0240	630	258	2788	0.0082					
I _{oth}	0.04	0.53	0.71	I _{oth}	0.08	0.81	0.52					
			Z	Z								
LiNbO _{3ctex}	Интенс	ивность, с	отн. ед.	LiNbO ₃ :Cu	Интенсивность, отн. ед.							
λ, ΗΜ	325	532	1064	λ, HM	325	532	1064					
υ, cm ⁻¹	525	552	1004	υ, cm ⁻¹								
580	318	1142	0.0052	580	128	310	0.0071					

630

I_{oth}

9586

0.01

9284

0.03

0.0933

0.07

16711

0.01

630

I_{oth}

37560

0.03

0.1308

0.03

Фрагменты спектров КРС кристаллов LiNbO_{3стех.} и LiNbO₃:Cu (0.015 вес.%) в поляризационной геометрии рассеяния X(ZX)Y, в которой максимально проявляется эффект фоторефракции при возбуждении спектров в видимой (λ_0 =532 нм), ультрафиолетовой (λ_0 =325 нм) и ближней инфракрасной областях (λ_0 =1064 нм) представлены на рисунке 4.3.

При этом линии в спектре кристалла LiNbO_{3 стех.}, отличающегося наиболее упорядоченной катионной подрешеткой, имеют меньшую ширину, чем в спектре кристаллов LiNbO₃:Cu (0.015 вес.%). В спектрах КРС исследуемых кристаллов не было обнаружено существенных различий в частотах. Однако в спектрах для разных длин волн возбуждающего излучения обнаружены различия в значениях интенсивностей линий, которые, на наш взгляд, обусловлены различной величиной эффекта фоторефракции. Из рисунка 4.3 видно также, что в спектре КРС эффект фоторефракции максимально проявляется в области колебаний кислородных октаэдров на «запрещенной» линии с частотой 630 см⁻¹.

На основе полученных данных были построены зависимости изменения относительной интенсивности линии с частотой 580 и 630 см⁻¹ от длины волны возбуждающего излучения, которые представлены на рисунках 4.4 и 4.5.



Рисунок 4.4 – Изменение относительной интенсивности запрещенных линий в поляризации ZX в зависимости от длины волны возбуждающего лазерного излучения: LiNbO₃:Cu (0.015 вес.%): $1 - 254 \text{ см}^{-1}$, $2 - 630 \text{ см}^{-1}$; LiNbO_{3crex}: $3 - 254 \text{ см}^{-1}$, $4 - 630 \text{ см}^{-1}$

Из рисунков. 4.4 и 4.5 видно, что для кристалла LiNbO_{3стех.}, как в (ZX), так и в (ZZ) поляризации, характерно линейное перераспределение энергии между разрешенными и запрещенными линиями. При этом по мере увеличения длины волны возбуждающего излучения относительная интенсивность линий растет. Для кристалла LiNbO₃:Cu (0.015 вес.%) наблюдается максимум относительной интенсивности в видимой области. Измерить относительную интенсивность дублета 250-260 см⁻¹ в геометрии Y(ZZ)Y нам не удалось вследствие сильного взаимного перекрывания линий.



Рисунок 4.5 – Изменение относительной интенсивности запрещенной в поляризации ZZ линий 580 см⁻¹ в зависимости от длины волны возбуждающего лазерного излучения: 1 – LiNbO_{3crex}, 2 – LiNbO₃:Cu (0.015 вес.%)

Таким образом, КРС В спектре рост интенсивности линий, запрещенных отбора правилами для данной геометрии рассеяния, наблюдается для всех исследованных кристаллов, однако его характер оказывается принципиально различным и зависит от состава. В то время как для кристалла LiNbO_{3стех}, в видимой области эти зависимости носят линейный характер, для кристалла LiNbO₃:Cu (0.015 вес.%) наблюдается отчетливо выраженный максимум в видимой области. Похожие результаты были получены в работе [175] для кристалла LiNbO₃:Fe. Железо, как и медь, является фоторефрактивной примесью, а легированные ими кристаллы имеют полосы поглощения в видимой области спектра [161]. Наличие поглощения в видимой области способно также оказывать влияние на интенсивность «запрещенных» линий. Поэтому механизмы, ведущие к повышению оптического повреждения в кристаллах LiNbO₃:Cu и LiNbO₃:Fe, оказываются схожими. Катионы меди в кристалле ниобата лития имеют заряд +2, и под действием света может происходить их перезарядка: $Cu^{2+}+e^- \leftrightarrow Cu^+$. О двухвалентном состоянии меди в кристалле LiNbO₃:Cu (0.015 вес.%) свидетельствуют также данные ЭПР [176]. Медь, находясь в электронном состоянии 3d⁹, имеет два неспаренных электрона и при перезарядке способна вызывать изменение спектров ЭПР кристалла LiNbO₃:Cu (0.015 вес.%). Таким образом, перезарядка меди под действием света также может служить одной из причин проявления данным кристаллом фоторефрактивных свойств.

Особенности увеличения интенсивности линий, запрещенных правилами отбора В спектре комбинационного рассеяния света нефоторефрактивными кристаллами ниобата лития, но проявляющихся в спектре вследствие эффекта фоторефракции, с уменьшением длины волны возбуждающего излучения для кристалла LiNbO₃:Cu (0.015 вес.%). конгруэнтного выращенного ИЗ расплава состава, И кристалла стехиометрического состава, выращенного из расплава с 58.6 мол.% Li₂O, существенно различаются. Для кристалла LiNbO_{3стех}, в котором эффект фоторефракции определяется собственными дефектами с локализованными на них электронами, эта зависимость носит линейный характер. Для кристалла LiNbO₃:Си в котором эффект фоторефракции определяется как собственными дефектами с локализованными на них электронами, так и фоторефрактивными катионами меди, наблюдается отчётливо выраженный максимум в видимой области. Возможно, это связано не только С различиями в особенностях дефектной структуры кристаллов LiNbO₃:Cu (0.015 Bec.%)и LiNbO_{3стех}, но и с наличием поглощения у кристалла LiNbO₃:Си (0.015 вес.%) в видимой области спектра. Кристаллы LiNbO₃:Си (0.015 вес.%) имеют явно выраженную розоватую окраску.

Необходимо обратить внимание и на то, что при перекачке энергии из E(TO) в A₁(TO) фононы в поляризации (ZX) для интенсивности линий, отбора запрещенных правилами для данной геометрии рассеяния, наблюдается максимум, а при перекачке энергии из A(TO) в E(TO) в (ZZ) поляризации зависимость носит линейный характер, рисунок 4.5. Возможно, это связано с тем, что механизмы перекачки имеют различную природу для частот различных дублетов и поэтому величина и скорость перекачки оказываются различными. В частности, если в соответствие скорости увеличения интенсивности поставить тангенс угла линии тренда, то окажется, что для кристалла LiNbO₃:Cu (0.015 вес.%) передача энергии из дважды вырожденных E(TO) фононов в полносимметричные A₁(TO) фононы происходит на 1-2 порядка больше, чем в обратную сторону.

Стоит отметить, что фоторефрактивные свойства монокристалла собственными структурными дефектами, определяются его a также дефектами, наведенными лазерным излучением. Таким образом, перезарядка катионов меди под действием света может служить лишь одной из причин свойств. кристаллом фоторефрактивных проявления Однако данным полученные результаты позволяют сделать вывод, что это влияние весьма существенно и способно изменять величину фоторефрактивного отклика кристаллов в зависимости от частоты лазерного излучения. Данный феномен настроить фоторефрактивные свойства теоретически позволяет тонко монокристалла так, чтобы ОНИ максимально проявлялись в строго определенном диапазоне длин волн. Таким образом, на особенности проявления фоторефрактивного эффекта в кристаллах ниобата лития оказывает влияние не только легирующая фоторефрактивная примесь, но и возбуждающего лазерного излучения. длина волны При этом рост интенсивности «запрещенных» линий с увеличением длины возбуждающего лазерного излучения наблюдается для всех исследованных кристаллов. Однако его характер оказывается принципиально различным и зависит от состава кристалла и типа легирующей примеси. Для номинально чистых кристаллов стехиометрического состава, в которых эффект фоторефракции определяется собственными дефектами с локализованными на них электронами, эта зависимость носит линейный характер. Для кристалла LiNbO₃: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.

4.3 «Лишние» линии в спектре КРС кристалла ниобата лития

В спектрах КРС кристалла LiNbO₃ конгруэнтного состава (R=0.946), в поляризованном излучении, в различных геометриях рассеяния наблюдается ряд малоинтенсивных («лишних») линий, не относящихся к фундаментальным колебаниям кристаллической решетки [56, 105, 112, 110, 112]. Их количество сравнимо с количеством линий, соответствующих фундаментальным колебаниям, а интенсивность на порядок меньше. Частоты «лишних» линий, как правило, не совпадают с частотами линий, соответствующих фундаментальным колебаниям.

Причины проявления «лишних» линий в спектре КРС кристалла LiNbO₃ являются предметом дискуссий [56, 105, 177, 178]. Существуют два объяснения их наличия в спектре КРС. Проявление «лишних» линий в быть обусловлено ангармоническим взаимодействием спектре может [178]. колебаний кристаллической решетки Однако при таком феноменологическом подходе игнорируются особенности структуры и состав кристалла LiNbO₃. Согласно второй гипотезе, наличие «лишних» линии в спектре – особенность структуры кристалла LiNbO₃, как фазы переменного состава [56, 110, 112]. Кристаллические фазы переменного характеризуются глубокой дефектностью, состава структурной И концентрационной неоднородностью кристалла по объему. Все это,

несомненно, должно проявляться в колебательном спектре. В пользу второй гипотезы говорит и тот весомый факт, что с увеличением структурного совершенства кристалла LiNbO₃ (при изменении его состава) интенсивность «лишних» линий существенно уменьшается, а по мере приближения его состава к стехиометрическому (с увеличением величины R) – стремится к нулю. В спектре КРС высокосовершенных кристаллов стехиометрического состава (R=1), отличающихся (по сравнению с любым другим составом) наибольшим упорядочением структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси, «лишние» линии отсутствуют [56, 110, 112].

В работах [56, 110, 112] впервые обращено внимание на то, что присутствие «лишних» линий в спектре КРС может быть обусловлено проявлением особенностей упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристалла LiNbO₃ вдоль полярной оси. Было установлено, что «лишние» линии наблюдаются, в основном, в геометриях рассеяния, где проявляются полносимметричные колебания кристаллической решетки – в частности колебания находящихся в кислородных октаэдрах катионов A₁(TO) типа симметрии вдоль полярной оси кристалла. В то же время «лишние» линии отсутствуют в спектре в геометриях рассеяния, где проявляются колебания катионов E(TO, LO) типа симметрии, происходящие перпендикулярно полярной оси кристалла. Этот факт указывает на существенную роль упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристалла LiNbO₃ вдоль полярной оси в формировании особенностей его колебательного спектра. Необходимо отметить, что это упорядочение катионов формирует величину спонтанной поляризации кристалла LiNbO₃ [40], а, следовательно, его сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические характеристики.

Параметры «лишних линий» чрезвычайно чувствительны к изменению упорядочения структурных единиц и особенностей структуры кристалла LiNbO₃, что используется на практике. Так, интенсивность «лишней» линии с частотой 120 см⁻¹ эффективно используется для определения соответствия состава кристалла стехиометрическому составу при отработке промышленных технологий выращивания стехиометрических монокристаллов LiNbO₃ [133, 138]. В работе [179] было обнаружено аномальное уменьшение ширин «лишних» линий с частотами 309 и 349 см⁻¹ (T=293 K), происходящее при увеличении разупорядочения вдоль полярной оси структурных единиц катионной подрешетки в целом с изменением состава кристалла $LiNbO_3$ (с изменением R, типа и концентрации легирующих катионов). Такое аномальное поведение ширин линий было объяснено наличием в кристалле LiNbO₃ микроструктур и кластеров, в которых происходит упорядочение структурных единиц при разупорядочении катионной подрешетки кристалла в целом [17, 34, 179, 180].

Для оценки структурного совершенства кристаллов LiNbO₃ значительный интерес представляют исследования спектров КРС не только в зависимости от состава, но и исследования спектров кристаллов разного состава в зависимости от температуры. В литературе отсутствуют сведения о температурном поведении основных параметров (частоты, ширины и интенсивности) «лишних» линий в спектре КРС кристалла LiNbO₃. При этом информацию важную могут дать сравнительные исследования температурного поведения основных параметров «лишних» линий и линий, фундаментальным колебаниям Такие соответствующих решетки. сравнительные исследования, насколько нам известно, ранее не проводились.

В диапазоне температур 100÷440 К исследованы основные параметры линий в спектрах КРС монокристаллов стехиометрического состава LiNbO_{3стех.} (R=1, «лишние» линии отсутствуют) и конгруэнтного состава LiNbO_{3конг.} (R=0.946), в спектре которого, помимо линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, уверенно наблюдаются «лишние» линии. Были исследованы спектры в геометриях рассеяния $Y(ZZ)\overline{Y}$ и $Y(ZX)\overline{Y}$, в которых активны колебания $A_1(TO)$ и E(TO) типа симметрии, соответственно. В этих геометриях рассеяния проявляется максимальное число «лишних» линий, и их интенсивность также максимальна.

4.4 Спектр КРС стехиометрического и конгруэнтного кристаллов ниобата лития

Ромбоэдрическая элементарная ячейка сегнетоэлектрической фазы кристалла LiNbO₃ характеризуется пространственной группой симметрии $C_{3V}^{6}(R3c)$ И содержит две формульные единицы [40]. Фононная дисперсионная кривая имеет 30 колебательных ветвей, из которых 27 оптические и 3 акустические. Оптическое колебательное представление имеет вид: $\Gamma = 5A_1 + 5A_2 + 10E$ [105]. Поскольку альтернативный запрет не имеет места из-за отсутствия центра инверсии, то оптические колебания, активные в КРС, должны проявляться и в ИК спектрах. В КРС и ИКпоглощении при $\vec{k}=0$ (в центре зоны Бриллюэна) активны $4A_1+9E$ дипольно активных фундаментальных колебаний. Вследствие полярной природы всех оптических колебаний в кристалле (кроме А₂-типа симметрии) происходит их расщепление на продольные (LO) и поперечные (TO) [105]. Таким образом, в КРС с учетом LO-TO расщепления должно проявляться 26 линий, соответствующих фундаментальным фононам. Кроме того, существуют 2(A₁+E) акустических и 5A₂ оптически неактивных фундаментальных колебаний, которые в спектрах КРС и ИК-поглощения не должны проявляться [105].

На рисунках 4.6 и 4.7 приведены температурные зависимости спектров КРС кристаллов LiNbO₃ конгруэнтного состава в геометриях рассеяния Y(ZZ)Y и Y(ZX)Y. Аналогичный вид имеют температурные зависимости спектров кристаллов стехиометрического состава. В таблице 4.4 приведены основные параметры экспериментально наблюдаемых линий в спектре КРС кристаллов конгруэнтного и стехиометрического состава при 100 К в геометриях рассеяния $Y(ZZ)\overline{Y}$ и $Y(ZZ)\overline{Y}$ и $Y(ZX)\overline{Y}$ (активны колебания $A_1(TO)$ и E(TO) типа симметрии, соответственно) и их отнесение, а также литературные расчетные данные.



Рисунок 4.6 – Фрагменты спектра КРС кристалла LiNbO₃ конгруэнтного состава в диапазоне частот 60÷180 и 300÷360 см⁻¹ при различных температурах

Однако в связи с развитой сложной дефектной структурой реальных кристаллов ниобата лития, обладающих, эффектом К тому же, фоторефракции, оптически неактивные колебания А₂ типа симметрии могут быть активными в колебательном спектре. Это может быть обусловлено тем, что структурные дефекты, а также микроструктуры и кластеры (характерные для кристалла LiNbO₃), приводят к локальным изменениям микросимметрии сегнетоэлектрического кристалла [17, 34, 44, 158, 166]. Появление лишних спектре конгрузнтного кристалла LiNbO₃ не линий В может быть обусловлено ошибками поляризационных измерений или эффектом фоторефракции. Эффект фоторефракции В конгруэнтном кристалле существенно меньше, чем в стехиометрическом кристалле [56, 163, 172, 180] и, кроме того, ни одна из «лишних» линий не совпадает по частоте с линией, отвечающей фундаментальному колебанию, за исключением линии с частотой 880 см⁻¹. В спектре стехиометрического кристалла не обнаружены «лишние» линии. Частоты линий, соответствующих фундаментальным КРС колебаниям. В спектрах стехиометрического И конгруэнтного кристаллов хорошо совпадают в пределах ошибок эксперимента.

121



Рисунок 4.7 – Температурные изменения в спектре КРС кристалла LiNbO₃ конгрузнтного состава в геометриях рассеяния $Y(ZZ)\overline{Y}$ и $Y(ZX)\overline{Y}$. Лишние линии показаны стрелками

LiNbO₃ Динамика решетки кристалла анализировалась как первопринципными методами (*ab initio*) [104, 181-183], так и в приближении Наиболее [184]. близкими валентно-силового поля к эксперименту получились результаты расчетов частот, форм колебаний, координат атомов и параметров элементарной ячейки, выполненных *ab initio*. Расчеты из первых принципов дают параметры элементарной ячейки a=5.1378 Å и c=13.4984 Å, что всего на 2-3% меньше экспериментальных значений [112]. Частоты фундаментальных колебаний A₁(TO), E(TO) в центре зоны Бриллюэна и A₂ типа симметрии, рассчитанные в работах [104, 182] из первых принципов, приведены в таблице 4.3. Как видно из таблицы 4.3, расхождение между вычисленными и экспериментально наблюдаемыми частотами не превышает 5%. К сожалению, в приближении валентно-силового поля [184] невозможно вычислить запрещенные правилами отбора частоты колебаний А₂ симметрии.

Мода	Nbı	Nb2	Liı	Li2	Oı	O2	O3	O 4	O5	O6
(x	0	0	0	0	0.07	-0.04	-0.03	0.07	-0.03	-0.04
A1(TO) $\begin{cases} y \end{cases}$	0	0	0	0	-0.01	-0.06	0.07	0.01	-0.07	0.06
	0.39	0.39	0.09	0.09	-0.33	-0.33	-0.33	-0.33	-0.33	-0.33
$\int x$	0	0	0	0	-0.01	0.01	-0.00	-0.01	-0.00	0.01
$2A_1(TO) \left\{ y \right\}$	0	0	0	0	0.01	0.01	-0.01	-0.01	0.01	-0.01
	0.18	0.18	-0.68	-0.68	+0.00	+0.00	+0.00	+0.00	+0.00	+0.00
$\int x$	0	0	0	0	-0.14	-0.27	0.40	-0.14	0.40	-0.27
$3A_1(TO) \left\{ y \right\}$	0	0	0	0	-0.38	0.31	0.08	0.38	-0.08	-0.31
	0.02	0.02	-0.00	-0.00	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01
$\int x$	0	0	0	0	-0.38	0.31	0.07	-0.38	0.07	0.31
$4A_1(TO) \left\{ y \right\}$	0	0	0	0	0.14	0.26	-0.39	-0.14	0.39	-0.26
	0.06	0.06	0.04	0.04	-0.06	-0.06	-0.06	-0.06	-0.06	-0.06

Таблица 4.3 – Формы фундаментальных колебаний A₁(TO) типа симметрии в кристалле LiNbO₃ в декартовой системе координат [**104**]

Из таблицы характеров неприводимых представлений для группы C_{3V} (см. например [104]) видно, что дипольные представления есть только для колебаний $A_1(Z)$ и E(x, y) типа симметрии. Все остальные представления, в том числе для колебаний A_2 типа симметрии отсутствуют. Поэтому колебания A_2 типа симметрии не являются дипольно активными и их LO-TO расщепления в кристалле не происходит.

Согласно расчетам форм колебаний [104, 181-184] таблица 4.4, в фундаментальные колебания кристаллической решетки симметрии $A_1(TO)$ и E(TO) вносят преимущественные смещения те или иные определенные ионы, т.е. колебания носят смешанный характер. При этом в $1A_1(TO)$ колебании с частотой 239 см⁻¹ (таблица 4.3) принимают участие преимущественно ионы Nb⁵⁺ и O²⁻ (кислорода) со смещениями вдоль оси Z, причем ионы Nb⁵⁺ и O²⁻ двигаются в противоположных направлениях, рисунок 4.8. В колебании $2A_1(TO)$ с частотой 320 см⁻¹ (таблица 4.3) смещения ионов Li⁺ и Nb⁵⁺ происходят преимущественно вдоль оси Z. В колебаниях $3A_1(TO)$ и $4A_1(TO)$ с частотами 381 и 607 см⁻¹, соответственно (таблица 4.3), принимают участие преимущественно ионы O²⁻ в плоскости, перпендикулярной оси Z. Необходимо отметить, что, согласно расчетам [104, 181-184], колебания E(TO) типа симметрии в кристалле LiNbO₃ носят существенно более смешанный характер, чем колебания $A_1(TO)$ типа симметрии.



Рисунок 4.8 – Формы фундаментальных колебаний кристалла LiNbO₃ A₁(TO) типа симметрии [131]

Таблица 4.4 – Основные параметры линий (частота v, см⁻¹; ширина S, см⁻¹; интенсивность I, отн. ед.) в спектре КРС кристаллов LiNbO₃ конгруэнтного (конг.) и стехиометрического (стех.) состава, соответствующих колебаниям A₁(TO) и E(TO) типов симметрии при T=300 К. Лишние линии помечены верхним индексом 1

Эксперим	ент	А фононы											
Данная работа				$1A_2$	$1A_1(TO)$	$2A_1(TO)$	$2A_2$	$3A_1(TO)$	3A ₂ (TO)	$4A_2$	$4A_1(TO)$		5A ₂
v,cm ⁻¹	стех.				256	275		335			630		
	конг.	104 ¹	120^{1}		254	276	330 ¹	333			632	694 ¹	880^{1}
S, CM^{-1}	стех.				13.2	8.4		6.1			21.3		
	конг.	25.9	34.4		12.6	8.3	21.6	6.9			16.7	35.8	
I, отн.	стех.				6068	1624		1229			349		
ед.	конг.	170	180		14241	7496	897	2330			10470	1685	
Расчет [1	.04]			220	239	320	321	381	432	462	607		893
[]	181]			153	208	279	287	344	417	439	583		883
[] []	183]				239	271		328			633		

Экспериме	НТ	Е(ТО) фононы									
Данная работа		1E(TO)	2E(TO)	3E(TO)	4E(TO)	5E(TO)	6E(TO)	7E(TO)	8E(TO)	9E(TO)	
ν,cm ⁻¹	стех.	152	180	237	262	322	368	435	579	610	
	конг.	151		235	264	320	370	430	581		
S, см ⁻¹	стех.	6.9		6.9	10.7	9.6	20.2	9.1	16.6		
	конг.	6.2		6.4	8.6	9.1	19.3	8.9	16		
I, отн. ед.	стех.	5592		6086	1624	3177	1788	1624	3998		
	конг.	17435		10341	6605	10111	6875	3711	10385		
Расчет [104]		157	214	269	349	419	423	446	605	690	
[181]		151	167	236	307	334	352	432	526	617	
[18	83]	163	200	249	267	324	372	424	572	619	

Спектр реальных кристаллов конгруэнтного состава в геометрии рассеяния $Y(ZZ)\overline{Y}$ (активны колебания $A_1(TO)$ типа симметрии) отличается от рассчитанного, прежде всего, в области «лишних» частот, таблица 4.4. В спектрах КРС кристалла стехиометрического состава обнаружены все 4 фундаментальных колебания $A_1(TO)$ и все 9 фундаментальных колебаний E(TO) типа симметрии, разрешенные правилами отбора, таблица 4.4. Не наблюдавшиеся раннее малоинтенсивные линии с частотами 610 и 180 см⁻¹ (расположенные на крыле очень интенсивных линий), соответствующие фундаментальным колебания E(TO) типа симметрии, хорошо проявляются в спектрах высокоупорядоченных кристаллов стехиометрического состава, таблица 4.4. В спектрах высокоупорядоченных кристаллов конгруэнтного состава, таблица 4.4, рисунок 4.8. В спектрах КРС кристаллов конгруэнтного состава малоинтенсивные линии с частотами 610 и 180 см⁻¹ «замазаны» эффектами структурного разупорядочения и практически не наблюдаются, таблица 4.4.



Рисунок 4.9 – Спектры КРС стехиометрического кристалла LiNbO₃ в области 80÷200 и 500÷700 см⁻¹. Т=100 К

В то же время в спектре кристаллов конгруэнтного состава в поляризационных геометриях, в которых должны проявляться только фундаментальные колебания A₁(TO) типа симметрии, в целом наблюдается существенно больше линий, чем разрешено правилами отбора для

фундаментальных колебаний элементарной ячейки, характеризуемой пространственной группой C_{3V}^{6} (R3c), Z=2, с учетом LO-TO расщепления.

Помимо линий, соответствующих фундаментальным колебаниям, в спектре конгруэнтного кристалла, в разных геометриях рассеяния разными авторами уверенно наблюдались малоинтенсивные «лишние» линии с частотами 85, 92, 103, 117, 187, 305, 331, 412, 477, 535, 605, 668, 690, 739, 743, 825 см⁻¹ (Т=293 К) [103, 105, 106, 185-187]. В частности, для исследованных кристаллов на крыле интенсивной линии с частотой 630 см⁻¹ (4A₁(TO), табл. 4.4) наблюдается малоинтенсивная линия с частотой 694 см⁻¹ (табл. 4.4), интерпретация которой противоречива и дискутируется. Кроме того, при низких температурах (100 К) рядом с линией с частотой 340 см⁻¹ (3A₁(TO), таблица 4.4) проявляется малоинтенсивная линия с частотой 327 см⁻¹ (не относящаяся к фундаментальному колебанию), которая при более высоких температурах «замазана» эффектами структурного разупорядочения и не наблюдаема в спектре, рисунок 4.7. В низкочастотной области в спектре КРС (рисунок 4.2) наблюдается малоинтенсивная линия с частотой 120 см⁻¹, соответствующая колебаниям квазичастицы – двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю³ [56]. Природа линии с частотой 120 см⁻¹ обсуждается также в работе [114]. По мнению авторов работы [114] эта линия соответствует фундаментальному колебанию. Интенсивность этой линии с частотой 120 см⁻¹ чрезвычайно чувствительна к структурному совершенству кристалла и к изменению значения R. Интенсивность этой линии равна нулю в спектре КРС стехиометрического высокоупорядоченного кристалла состава [56]. Существенной особенностью этой линии является и то, что в спектре КРС высокосовершенных кристаллов С составом, отличным OT

³ Наблюдаемая в спектре на рисунке 4.2 малоинтенсивная линия с частотой 150 см⁻¹ соответствует фундаментальному колебанию 1E(TO) типа симметрии (табл. 4.4), запрещенному правилами отбора в геометрии рассеяния $Y(ZZ)\overline{Y}$, но проявляющемуся в этой геометрии вследствие ошибок поляризационных измерений.

стехиометрического, уже при комнатной температуре, она расщепляется на две компоненты с частотами 104 и 120 см⁻¹, что может быть обусловлено резонансным взаимодействием фундаментальных колебаний с частотами 254 см⁻¹ (1A₁(TO)) и 276 см⁻¹ (2A₁(TO)) между собой и с двухчастичными состояниями акустических фононов в области 120 см⁻¹ с суммарным волновым вектором, равным нулю [56].

Для глубоко дефектных и ангармоничных кристаллов, каким является кристалл LiNbO₃, характерно сильное фонон-фононное взаимодействие, которое может привести не только к уширению линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, но и к появлению новых линий вследствие образования квазичастиц из взаимодействующих фононов и смешения однофононных состояний с двухфононными вследствие резонанса Ферми [188]. Проявление эффектов ангармонизма в спектре КРС кристалла LiNbO₃ исследовалось ранее в работах [95, 105, 188-190]. Квазичастицы, как и обычные колебания, преобразуются по неприводимым представлениям пространственной группы, характеризующей элементарную ячейку кристалла. При этом область разрешенных значений волнового вектора квазичастицы определяется первой зоной Бриллюэна. В процессах КРС и ИКпоглощения должны проявляться, прежде всего, квазичастицы с суммарным волновым вектором равным нулю. Регулирование условий ангармонического взаимодействия при этом можно осуществлять либо варьированием порядка расположения катионов в катионной подрешетке, либо изменением температуры. В частности, при достаточно сильном взаимодействии, с повышением температуры (также как и при изменении состава [191]) максимумы 104 и 120 см⁻¹ сливаются в широкий максимум с частотой ≈120 см⁻¹, рисунок 4.7, интенсивность которого возрастает как с увеличением беспорядка катионной подрешетки, так и с увеличением температуры, что подтверждением ангармонической природы проявления этих является колебаний в спектре КРС. При этом в зависимости от величины воздействия

изменяется степень смешения однофононных и многофононных колебательных состояний одного типа симметрии, а с ней и характер спектра.

В идеальной катионной подрешетке кристалла стехиометрического состава порядок чередования катионов и вакансий вдоль полярной оси следующий: Li⁺, Nb⁵⁺, вакантный октаэдр [40, 56]. В кристаллах конгруэнтного состава, отличающихся избытком катионов Nb⁵⁺, этот порядок существенно нарушен [56]. Основными дефектами катионной подрешетки реальных кристаллов LiNbO₃ стехиометрического и конгрузнтного состава являются дефекты Nb_{1 i} –катионы Nb⁵⁺, находящиеся в позициях катионов Li⁺ [56] (см. разделы 1.1 и 1.2). Образование дефектов Nb⁵⁺ приводит (по соображениям электронейтральности) к появлению четырех дефектов в виде вакантных кислородных октаэдров [56]. При этом конгруэнтные кристаллы, отличаются гораздо более высокой однородностью показателя преломления вдоль полярной оси по сравнению со стехиометрическими. В самом общем случае наблюдается следующая закономерность: увеличение упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси (т.е. уменьшение потенциальной энергии кристалла) в номинально чистых кристаллах приводит к увеличению дефектности структуры кристалла в целом (т.е. к увеличению энтропийного фактора) и повышению эффекта фоторефракции. При этом особую роль в формировании эффекта фоторефракции играют пространственные и точечные собственные и примесные дефекты с локализованными на них электронами, т.е. дефекты являющиеся ловушками электронов [56]. Однако в стехиометрическом кристалле LiNbO₃ доля дефектов Nb_{Li} пренебрежимо мала. В то же время в конгруэнтном кристалле до 6 % катионов Nb^{5+} могут находится в позициях катионов Li [40].

Появление "лишних" линий в спектре КРС может быть обусловлено хаотическими нарушениями дефектами Nb_{Li} идеального упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси. Сильные локальные возмущения структуры дефектами Nb_{Li} в нестехиометрических

кристаллах могут при определенных условиях вызывать понижение симметрии колебаний [108, 192, 193]. При этом весь спектр фундаментальных колебаний кристалла уширяется и деформируется. Что действительно наблюдается при уменьшении величины R, т.е. при переходе OT стехиометрического кристалла к конгрузнтному, рисунки 4.6 и 4.7, таблица 4.4. Действительно, ширины линий спектра KPC, отвечающие колебаниям решетки фундаментальным И ширины «ЛИШНИХ» линий изменяются достаточно существенно при переходе от стехиометрического кристалла к конгруэнтному, но спектр в целом полностью сохраняет свою индивидуальность, таблица 4.4. Хаотические нарушения дефектами NbLi идеального упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси могут приводить к дефазировке колебаний в кристалле [193]. При этом соответствующие атомы каждой элементарной ячейки кристалла перестают колебаться в фазе. Хаотическая дефазировка фононов на дефектах статистически может быть описана пространственно затухающими волнами с коэффициентами затухания $\chi = 1/l$, где l – среднее междефектное расстояние. Затухание приводит к уширению линий в спектре вследствие нарушений условий интерференции излучения в кристалле в процессе рассеяния.

При более высоких концентрациях В структуре хаотически дефектов Бриллюэна "раскрывается" расположенных Nbii зона И КРС с интенсивностью, наблюдению спектре пропорциональной В концентрации дефектов, становятся доступными не только предельные (k=0) частоты оптических ветвей, но и другие частоты в зоне Бриллюэна, определяемые разбросом волнового вектора $|\Delta \vec{k}| \sim 2\pi l$ [193]. Учитывая малую дисперсию оптических ветвей [56, 185], ЭТО может привести К возникновению в спектре достаточно узких дополнительных ("лишних") линий, не предусмотренных правилами отбора для данной пространственной группы кристалла.

Необходимо отметить следующее. В результате «раскрытия» зоны Бриллюэна в первую очередь в спектре должны проявиться линии, соответствующие запрещенным колебаниям А2 типа симметрии, т.к. прежде колебаний запрещенных проявляются фундаментальные всего, среди колебания разрешенные по волновому вектору (при $\vec{k}=0$). Частоты колебаний А₂ типа симметрии вычислены из первых принципов [104, 181-183], таблица 4.4. При этом в работах [104, 181-183] в расчетах достигнуто достаточно хорошее совпадение частот A_2 колебаний, таблица 4.4. Однако из 5 линий A_2 типа симметрии, запрещенных правилами отбора в спектре идеального кристалла, в реальном спектре экспериментально наблюдались только две линии с частотами 330 и 694 см⁻¹ и, возможно, линия с частотой 880 см⁻¹, совпадающая по частоте с линиями 876 A₁(LO) и 880 E(LO) [103]. Расчеты из первых принципов [104, 181-183] однозначно указывают на то, что экспериментально наблюдаемые «лишние» линии с частотами 104 и 120 см⁻¹ (таблица 4.4) не могут соответствовать запрещенным колебаниям А₂ типа симметрии и имеют совсем иную природу. Наиболее вероятно, что они соответствуют двухчастичным состояниям акустических фононов С суммарным волновым вектором, равным нулю [56].

Однако нельзя исключать также возможность образования дефектами Nb_{Li} собственной упорядоченной подрешетки, обладающей собственным колебательным спектром. Данные полнопрофильного рентгеноструктурного анализа и расчеты с использованием вакансионных сплит-моделей указывают на то, что в катионной подрешетке конгрузнтного кристалла основные дефекты Nb_{Li}, а также другие точечные дефекты катионной подрешетки, могут быть расположены хаотически, а определенным не образом упорядочены [56, 193-195]. При этом может образоваться такая подрешетка дефектов, структура которой в целом отлична от высокоупорядоченной структуры кристалла стехиометрического состава. Колебательный спектр кристалла отличаться такого может существенно OT спектра высокоупорядоченного кристалла стехиометрического состава и давать

дополнительный спектр в виде «лишних» линий. В этом смысле, уместен также подход к интерпретации структурного упорядочения и спектра КРС кристалла ниобата лития, основанный на предположении, что кристалл является твердым раствором с упорядоченными основной подрешеткой и подрешеткой дефектов. В таком кристалле дефекты катионной подрешетки, видимо, локализуются в строго определенных позициях.

4.5 Температурные изменения в спектрах КРС стехиометрического и конгруэнтного кристаллов ниобата лития

Были измерены температурные зависимости частот, ширин И интенсивностей экспериментально наблюдаемых линий (фундаментальных и «лишних»). Температурные зависимости частоты, ширины и интенсивности некоторых экспериментально наблюдаемых линий представлены, соответственно, на рисунке 4.6, рисунок 4.7. Для «лишних» корректно нам удалось промерить основные параметры только линий с частотами 104, 120, 330 и 694 см⁻¹ (таблица 4.3), рисунок 4.12. Оказалось, что в исследованном диапазоне температур (100÷440 К) частоты и ширины всех линий линейно зависят от температуры, рисунки 4.10-4.12. При этом зависимости частот фундаментальных колебаний ДЛЯ кристаллов стехиометрического И конгруэнтного составов идентичны. Это свидетельствует об идентичности изменения в этих кристаллах длин и силовых постоянных связей вследствие теплового расширения.

В то же время температурное поведение ширин и интенсивностей линий, соответствующих колебаниям A₁(TO) и E(TO) типа симметрии, для кристаллов стехиометрического и конгруэнтного состава заметно различается, рисунки 4.11 и 4.13. При этом в температурном поведении ширин линий нет аномалий – ширины всех мод линейно зависят от температуры, что свидетельствует о преобладающем вкладе кубического ангармонизма колебаний в уширение линий [92, 95].



Рисунок 4.10 – Температурные зависимости частот, соответствующих фундаментальным колебаниям A₁(TO) и E(TO) типа симметрии (a, б), и частот «лишних» линий (в) в спектре КРС конгруэнтного кристалла LiNbO₃

133



Рисунок 4.11 – Температурные зависимости ширин некоторых линий в спектре КРС кристалла ниобата лития а) конгруэнтного и б) стехиометрического состава

134



Рисунок 4.12 – Температурные зависимости ширин и интенсивностей «лишних» линий в спектре КРС конгруэнтного кристалла

ширин Экспоненциальной линий, зависимости характерной ДЛЯ активационного механизма (перескоки или переориентации структурных единиц между равновесными положениями, описываемые моделью Френкеля [92, 192]) не было обнаружено, рисунок 4.11. Обращает на себя внимание тот факт, что температурные зависимости ширин линий 1A₁(TO) и 2A₁(TO) (таблица 4.3) заметно отличаются, рисунок 4.11(а, б). Необычным является то, что ширина линии 2A₁(TO), отвечающей, согласно расчетам [104, 183], колебаниям с преимущественным участием ионов Li⁺ вдоль оси Z, гораздо менее существенно зависит от температуры, чем ширины линий 1A₁(TO) и 4A₁(TO), отвечающих, соответственно, колебаниям с преимущественным Nb^{5+} вдоль полярной участием ионов оси И полносимметричным («дышащим») колебаниям ионов О²⁻ кислородных октаэдров. Этот факт свидетельствует о существенно большем ангармонизме колебаний A₁(TO) ионов Nb⁵⁺ вдоль полярной оси и полносимметричных колебаний ионов О²⁻ кислородных октаэдров перпендикулярно полярной оси по сравнению с

полносимметричными A₁(TO) колебаниями ионов Li⁺ вдоль полярной оси. То есть в структуре кристалла LiNbO₃ колебания тяжелых катионов Nb⁵⁺ в кислородных октаэдрах более ангармоничны по сравнению с колебаниями легких ионов Li⁺, что является довольно необычным. Этот результат подтверждают данные более ранней работы [196] о незначительном вкладе при T<440 К в ионную проводимость катионов Li⁺ и о доминирующем вкладе протонов и поляронов малого радиуса. Энергия активации (1.33 эВ), определенная в этих работах, существенно меньше энергии активации диффузии катионов Li⁺ (1.6 эВ). Если бы при этих температурах «прыжковый» вклад В ионную проводимость катионов Li^+ был существенным, то температурная зависимость ширины линии 2A₁(TO) была бы близка к экспоненциальной.

Полученные результаты исследования подвижности катионов Li⁺ по коррелируют спектрам КРС хорошо С результатами исследования проводимости кристаллов ниобата лития. На раннем этапе исследований слаболегированных (Cr=0.05% вес.; Co=0.05% вес.; Fe=0.05% вес.) и конгруэнтных кристаллов ниобата лития номинально чистых было установлено, что температурная зависимость темновой проводимости σ_d при T>400 К достаточно хорошо подчиняется экспоненциальному закону, а энергия активации имеет значение порядка 1.1 эВ [197]. Однако при исследовании температурной зависимости σ_d в диапазоне 300÷400 К были получены и такие результаты, которые могут быть интерпретированы в рамках существования двух различных вкладов в темновую проводимость [197, 198]. В настоящее время считается, что в кристаллах ниобата лития в общем случае имеется две компоненты, вносящие вклад в σ_d : ионная, связанная с ионами Н⁺, т.е. протонами которые неконтролируемо входят в структуру LiNbO₃ в процессе роста и монодоменизации образцов, и электронная, проявляющаяся при более низких температурах [199-201].

На ранней стадии исследования проводимости кристаллов ниобата лития были высказаны предположения, что механизм проводимости может

136

иметь поляронный характер [202]: процесс миграции ионов H⁺ в структуре кристаллов LiNbO₃ при определенных условиях сопровождается не только встречной диффузией ионов Li [203], которая имеет место лишь при достаточно больших температурах, но и возникновением поляронов малого радиуса, что вполне отвечает принципу сохранения локальной электронейтральности кристалла. Классической причиной возникновения поляронов малого радиуса Nb_{Li}⁴⁺ (ион Nb⁴⁺, занимающий позицию иона Li⁺ в нестехиометрическом LiNbO₃) в процессе освещения кристалла считается захват фотоэлектрона ионами Nb_{Li}⁵⁺ [204, 205].

Исследования кинетических И энергетических характеристик процессов транспорта заряда в кристаллах ниобата лития различного состава в области температур, охватывающей диапазон 100÷440 К [196, 205-208], подтверждают полученные результаты по спектрам КРС. Как известно, электрическая проводимость кристаллов ниобата лития, не прошедших высокотемпературную восстановительную обработку, при температурах ниже 463 К имеет смешанную ионно-электронную природу [196, 205]. При компонента электрической проводимости определяется ЭТОМ ионная протонами, входящими в состав ОН⁻ групп, образующихся в процессе роста и монодоменизации кристалла [208].

Зависимость $\sigma(T)$ в этом случае хорошо описывается законом Аррениуса при наличии двух типов носителей:

$$\sigma(T) = \left[\frac{A}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{k_0 T}\right) + \frac{B}{T} \exp\left(-\frac{E_2}{k_0 T}\right)\right]$$
(4.1)

где k_0 – постоянная Больцмана; A и B – параметры, которые пропорциональны объемной концентрации и подвижности первого и второго типа носителей; E_1 и E_2 – соответствующие энергии активации. Энергии активации: $E_1 \approx 1.01 \pm 0.04$ эВ и $E_2 \approx 0.29 \pm 0.05$ эВ, где значение E_2 характерно для прыжковой электронной проводимости по примесным центрам (типа Fe²⁺ - Fe³⁺), а значение E_1 – протонной проводимости [196]. Вклад прыжковой электронной проводимости преобладает в диапазоне температур ≤360 К, а протонной проводимости - ≤ 460 К.

В частично восстановленных (дефицитных по кислороду) образцах в диапазоне температур ≤ 360 К преобладает вклад в проводимость, обусловленный поляронами малого радиуса, поскольку частичная потеря кислорода, вызванная восстановлением образца, ведет к перезарядке примесей переходных металлов до состояния с низшей валентностью (например, Fe³⁺ \rightarrow Fe²⁺) и, таким образом блокирует прыжковую электронную проводимость. После заполнения таких электронных ловушек стартует процесс образования поляронов малого радиуса Nb_{Li}⁴⁺. При этом энергия активации поляронной проводимости составляет ~ 0.43 ± 0.05 эВ [209, 210].

Вклад же ионов лития Li⁺ в транспорт заряда в монокристаллах ниобата лития при температурах ниже 463 К совершенно незначительный [196]. Значение ионной литиевой проводимости в кристаллах ниобата лития тем выше, а заметный вклад в транспорт заряда ионы Li⁺ начинают вносить при тех меньших температурах и с тем меньшей энергией активации, чем выше концентрация литиевых вакансий (т.е. чем меньше величина R) [210, 211]. Так, энергия активации литиевой проводимости при 550 К для стехиометрического кристалла ниобата лития составляет ~ 1.49 ± 0.03 эB, а для конгруэнтного на много меньше, всего ~ 1.31 ± 0.01 эВ. Это хорошо подтверждается исследованиями спектров КРС: температурные зависимости ширин линий 2A₁(TO) типа симметрии конгрузнтных и стехиометрических кристаллов ниобата лития практически идентичны и линейны (рисунок 4.11). Если бы в исследованном диапазоне температур «прыжковый» вклад катионов Li⁺ в транспорт заряда был сколько-нибудь значительным, то температурные зависимости ширин линий 2A₁(TO) типа симметрии конгруэнтных и стехиометрических кристаллов ниобата лития существенно различались и носили бы экспоненциальный характер. В то время как электронная компонента проводимости или ионная проводимость с участием таких не структурообразующих катионов, как катионы Н⁺, не могут

оказывать заметного влияния на характер зависимости ширины линий КРС от температуры.

Возможно, что в ангармонизм смешанных колебаний 1А₁(ТО), происходящих с преимущественным участием катионов Nb⁵⁺, заметный вклад вносят ионы O²⁻. Важной особенностью кристаллов ниобата лития является то обстоятельство, что связь между ионами O²⁻---Nb⁵⁺ носит преимущественно ковалентный характер и значительно сильнее связи О²⁻ -Li⁺, являющейся чисто ионной [40, 56, 205]. Расчеты из первых принципов динамики решетки, частот и форм колебаний [181, 182] также показывают сильное смешение колебательного движения ионов Nb⁵⁺ и O²⁻, что может быть обусловлено, в основном, ангармоническим потенциалом атома O^{2-} кислорода В кристалле. Об ангармоническом вкладе ионов свидетельствует существенная зависимость от температуры ширины линии, соответствующей колебаниям 4A₁(TO) ионов O²⁻ перпендикулярно полярной оси, близкая к температурной зависимости ширины линии 1A₁(TO), рисунок 4.6. Причем тангенс угла наклона для зависимости ширин линий 1A₁(TO) и 4A₁(TO) от температуры для стехиометрического кристалла меньше, чем для конгруэнтного (0.64 и 0.86 соответственно). В то же время тангенсы угла наклона для зависимостей от температуры ширин линий, соответствующих фундаментальным колебаниям E(TO) типа симметрии, приблизительно одинаковы для всех линий, рисунок 4.11. Преимущественное уширение 4A₁(TO), линий $1A_1(TO)$ И соответствующих колебаниям c Nb^{5+} ионов вдоль преимущественным участием полярной оси И полносимметричным колебаниям ионов O²⁻ перпендикулярно полярной оси A₁(TO) типа симметрии свидетельствует о расширении с элементарной ячейки вдоль полярной оси с увеличением температуры, что хорошо рентгеностуктурного подтверждается данными анализа: параметр С элементарной ячейки конгруэнтного кристалла больше чем стехиометрического [40, 56]. Примечательно, что одновременно с уширением линий спектра КРС, соответствующих фундаментальным колебаниям ионов А₁(TO) типа симметрии (с возрастанием беспорядка в катионной подрешетке), возрастает интенсивность «лишних» линий спектра, рисунок 4.13.

Необычное поведение с температурой показывают интенсивности линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, в спектре КРС конгруэнтного и стехиометрического кристаллов, рисунок 4.13. Интенсивность большинства линий, соответствующих фундаментальным колебаниям, немонотонно зависит от температуры. В то же время температурная зависимость интенсивности «лишних» линий строго линейна, рисунок 4.12. Возможно, что такое поведение интенсивностей линий, соответствующих фундаментальным колебаниям, связано с наличием кластеров и микроструктур, распределенных по объему кристалла, неизбежно присутствующих в сегнетоэлектрическом кристалле LiNbO₃, как в фазе переменного состава [17, 56, 179, 194].

При этом границы и структура кластеров способны деформироваться при изменении температуры и состава. Такие кластеры, в частности, уверенно наблюдаются в кристаллах LiNbO₃ разного состава методом лазерной коноскопии [212, 213] при сканировании вдоль поверхности Кластеры дефектов кристалла. являются важной разновидностью В сегнетоэлектрическом кристалле LiNbO₃. Именно на таких дефектах в кристаллах происходит локализация номинально чистых электронов, поэтому они играют исключительно важную роль в формировании эффекта фоторефракции [56, 158, 180]. В работах [17, 214] методом компьютерного моделирования показано, что при образовании кластера в LiNbO₃ происходит значительная перестройка кристаллической структуры как внутри кластера, так и достаточно далеко от него в кристаллической матрице. При этом ионы оказываются в низкосимметричных положениях, что приводит к появлению дипольных моментов и изменению спонтанной поляризации, а также, может привести к появлению линий A₂(TO) типа симметрии, запрещённых правилами отбора для идеальной структуры кристалла LiNbO₃.



Рисунок 4.13 – Температурные зависимости интенсивности линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, в спектре КРС кристалла ниобата лития а) конгруэнтного и б) стехиометрического состава

141

Немонотонность в температурной зависимости интенсивностей линий в спектре КРС кристалла LiNbO_{3конг}. и особенно кристалла LiNbO_{3стех}. может быть обусловлена, также, особенностями проявления фоторефрактивного эффекта в этих кристаллах. Похожие зависимости были получены для интенсивности лазерного излучения в кристалле ниобата лития в работе [215] при исследовании влияния градиента температуры на дефокусировку лазерного пучка (λ_0 =632.8 нм, P=25 мВт) и как следствие на создаваемую им в исследуемом кристалле LiNbO₃ фоторефрактивную неоднородность.

При низких (азотных) температурах фоторефрактивный эффект оказывается максимален и, как следствие, максимально и фоторефрактивное рассеяние света в объеме образца – лишь часть светового потока идет на возбуждение колебаний атомов кристаллической решетки, остальная энергия рассеивается. Исключение – первая минута облучения, так как ФИРС – инерционный процесс, то на раскрытие индикатрисы уходит некоторое время. Однако при повышении температуры один за другим начинают отключаться механизмы фоторефракции (происходит термический отжиг дефектов), что приводит к уменьшению рассеянного лазерного излучения. Следствием уменьшения рассеяния является возрастание энергии идущей на возбуждение непосредственно колебаний кристаллической решетки. Как результат интенсивность фундаментальных линий начинает расти, а интенсивность ФИРС, наоборот, уменьшаться. Данное явление получило название квазистационарного подавления фоторефракции [215].

В работе [215] доказывается пироэлектрическая природа данного явления. С этой точки зрения становится понятно обнаруженное различие температурного поведения интенсивностей ДЛЯ стехиометрического И конгруэнтного образцов. Как наши исследования ФИРС показали фоторефрактивное рассеяние (вследствие меньшего количества дефектов с

локализованными электронами) в конгруэнтном образце значительно меньше, чем в стехиометрическом, поэтому такого резкого изменения с температурой интенсивностей линий в спектре КРС, какое наблюдается для стехиометрического кристалла в спектре конгруэнтного кристалла не происходит.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Исследованные образцы монокристаллов LiNbO₃ подразделяются на три группы в зависимости от вида картины ФИРС. Для кристаллов первой LiNbO₃:Gd (0.51)вес.%), $LiNbO_3:Mg(0.078)$ вес.%), группы: LiNbO₃:Fe(0.0036):Mg(0.86 вес.%), $LiNbO_3:Gd(0.2):Mg(0.75)$ вес.%), LiNbO₃:Ta(1.13):Mg(0.011 вес.%), LiNbO₃:Zn(0.03 вес.%) индикатриса ФИРС не раскрывается даже при мощности возбуждающего излучения 160 мВт. В то же время для кристаллов второй группы: LiNbO_{3crex}, LiNbO₃:B (0.12) вес.%), LiNbO₃ :Cu (0.015 вес.%), LiNbO₃:Zn (0.52 вес.%), LiNbO₃:Zn (0.62 вес.%) индикатриса рассеяния раскрывается в течение ~60 секунд с момента облучения кристалла лазерным излучением, а для кристаллов третьей группы: LiNbO₃: Y(0.46 вес.%) и LiNbO₃: Y(0.24): Mg(0.63 вес.%) – на порядок быстрее, в первые секунды с момента облучения. Это потенциально ставит кристаллы LiNbO₃:Y(0.46 вес.%) и LiNbO₃:Y(0.24):Mg(0.63 вес.%) в ряд перспективных материалов для голографии, электрооптических модуляторов и затворов.

2. Край оптического пропускания кристаллов LiNbO₃ 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 LiNbO₃:Cu(0.015 вес.%), что свидетельствует о его высокой оптической неоднородности, очевидно вследствие неравномерного распределения дефектов, а также примесных катионов меди по объему кристалла и широкой областью собственного поглощения меди.

3. Впервые показано, что асимметрия картины ФИРС кристаллов LiNbO₃ 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 Е обыкновенного (n_o) и необыкновенного (n_e) лучей. Если $En_o \gg En_e$, то картина ФИРС представляет собой трехслойное круглое пятно. При равенстве энергий $En_o \approx En_e$ картина имеет вид симметричной восьмерки. При $En_o < En_e$, 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 LiNbO₃ 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 LiNbO₃:Cu, выращенного из расплава конгруэнтного состава, и кристалла стехиометрического состава, выращенного из расплава с 58.6 мол.% Li₂O, существенно различаются. Для кристалла LiNbO_{3crex.}, в котором эффект фоторефракции определяется собственными дефектами с локализованными на них электронами, эта зависимость носит линейный характер. Для кристалла LiNbO₃:Cu в котором эффект фоторефракции определяется как собственными дефектами с локализованными на них электронами, так и фоторефрактивными катионами меди, наблюдается отчётливо выраженный максимум в видимой области. Возможно, это связано также с наличием поглощения для кристалла LiNbO₃:Cu 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 ширин линий, характерной для активационного механизма (перескоки или переориентации структурных единиц между равновесными положениями) не обнаружено.

8. Ширина линии $2A_1(TO)$, отвечающей преимущественно колебаниям легких ионов Li⁺ вдоль оси Z, гораздо менее существенно зависит от температуры, чем ширина линии $1A_1(TO)$, отвечающей преимущественно тяжелым колебаниям ионов Nb⁵⁺ вдоль полярной оси. Этот факт свидетельствует о существенно большем ангармонизме колебаний ионов Nb⁵⁺ A₁(TO), по сравнению с полносимметричными колебаниями ионов Li⁺ A₁(TO), что объясняется сильным взаимодействием колебаний ионов Nb⁵⁺ с колебаниями ионов кислорода. Об этом взаимодействии свидетельствуют первопринципные расчеты частот и форм колебаний, а также сильная зависимость от температуры ширины линии, соответствующей колебаниям $4A_1(TO)$ ионов кислорода перпендикулярно полярной оси, близкая к температурной зависимости ширины линии $1A_1(TO)$.

9. Впервые обнаружено, что интенсивности линий, соответствующих фундаментальным колебаниям, немонотонно зависит 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, приводящего к уменьшению рассеянного лазерного излучения.

ОСНОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

R	Отношение количества лития к количеству ниобия
ЭПР	Электронный парамагнитный резонанс
Ε	Энергия
ГВГ	Генерация второй гармоники
КРС	Комбинационное рассеяние света
УΦ	Ультрафиолетовый
ИК	Инфракрасный
LO	Продольные колебания
ТО	Поперечные колебания
ФИРС	Фотоиндуцированное рассеяние света
ДТА	Дифференциально-термический анализ
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс
$\mathbf{V}_{\mathbf{L}\mathbf{i}}$	Литиевая вакансия
$\mathbf{V}_{\mathbf{Nb}}$	Ниобиевая вакансия
Vo	Кислородная вакансия
n _e	Показатель преломления необыкновенного луча
no	Показатель преломления необыкновенного луча
Δn	Разность показателей преломления
	Вакантный кислородный октаэдр
\vec{P}_{s}	Вектор поляризации
Ē	Вектор напряженности электрического поля
Р	Мощность
Ř	Волновой вектор
Τ _κ	Температура Кюри
γ	Параметр асимметрии интенсивности
λ	Длина волны
λ_{o}	Длина волны возбуждающего излучения
V	Частота колебания
S	Ширина спектральной линии

Ι	Интенсивность спектральной линии
I _{oth.}	Относительная интенсивность спектральной линии
θ	Угол рассеяния
χ	Поляризуемость среды
<i>a</i> , <i>c</i>	Единичный вектор элементарной ачейки
Å	Ангстрем, 10 ⁻¹⁰ м
К	Градус Кельвина

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Яничев А.А., Габаин А.А., Крук А.А., Калинников В.Т. Упорядочение структурных единиц катионной подрешетки в кристаллах ниобата лития, легированных цинком // Доклады академии наук. 2013. Т. 452. №5. С. 529-533.
- Сидоров Н.В., Крук А.А., Яничев А.А., Палатников М.Н., Калинников В.Т. Проявление двулучепреломления в кристалле ниобата лития в фоторефрактивном и комбинационном рассеянии // Доклады академии наук. 2014. Т. 459. №1. С. 58-61.
- Крук А.А., Сидоров Н.В., Яничев А.А., Палатников М.Н. Влияние длины волны возбуждения на спектры КР кристаллов ниобата лития, легированных медью // Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т.81. № 1. С. 5-10.
- Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Крук А.А., Теплякова Н.А., Макарова О.В. Структура кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции// Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т.81. №4. С. 578-584.
- Сидоров Н.В., Пикуль О. Ю., Теплякова Н.А., Крук А.А., Палатников М.Н. Исследования структурной и оптической однородности кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции методом лазерной коноскопии // Перспективные материалы. 2014. № 4. С. 70-78.
- Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Крук А.А., Яничев А.А., Макарова О.В., Теплякова Н.А., Пикуль О. Ю. Оптические свойства кристаллов LiNbO₃:Mg(5.21) и LiNbO₃:Fe(0.009):Mg (5.04) мол.% // Оптика и спектроскопия. 2014. Т.116. № 2. С. 298-305.
- Сидоров Н.В., Палатников М.Н.,Сюй А.В., Антонычева Е.А., Яничев А.А., Габаин А.А., Крук А.А. Фоторефрактивное рассеяние света в кристаллах ниобата лития, легированных Mg²⁺, B³⁺, Y³⁺, Ta⁵⁺ // Оптика и спектроскопия. 2014. Т.117. №2. С. 170-174.

- Сидоров Н.В., Крук А.А., Яничев А.А., Палатников М.Н., Маврин Б.Н. Температурные исследования спектров комбинационного рассеяния света стехиометрического и конгруэнтного кристаллов ниобата лития// Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 117. №4. С. 577-589.
- Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Yanichev A.A., Gabain A.A., Kruk A.A., Bormanis K., Shur V.Y. The cation sublattice ordering in the ferroelectric LiNbO₃:Zn single crystals // Ferroelectrics. 2014. V.462. P. 80-86.
- Сидоров Н.В., Пикуль О.Ю., Крук А.А., Теплякова Н.А., Яничев А.А., Палатников М.Н. Комплексные исследования структурной и оптической однородности кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции методами коноскопии, фотоиндуцированного светорассеяния и комбинационного рассеяния // Оптика и спектроскопия. 2015. Т.118. №2. С. 70-79.
- 11. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Яничев А.А., Крук А.А., Теплякова Н.А. Исследование оптических свойств кристаллов LiNbO₃:Mg(5.21) и LiNbO₃:Fe(0.009):Mg(5.04) мол.% // Второй межд. молодежн. Симп. «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» (LFPM-2013). 2-6 сент. 2013. Ростов-на-Дону- г. Туапсе. Труды симпозиума. Ростов-на-Дону. Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН. 2013. В. 2. Т. 2. С. 214-217
- 12. Кузьминов Ю.С. Ниобат и танталат лития. М.: Наука, 1975. 223 с.
- Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник П.Н., Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. - Л.: Наука, 1971. - 476 с.
- Abrahams S.C., Reddy J.M., Bernstein J.L. Ferroelectric Lithium Niobate. Single Crystal X-Ray Diffaction study at 24°C // J.Phys. Chem. Sol. 1966. V.27. № 6/7. P.997-1012.
- Shiozaki Y., Mitsui T. Powder neutron diffraction study of LiNbO₃ // J. Phys. Chem. Solids. 1963. №24. P. 1057-1061.

- 16. Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Палатников Н.М. Диэлектрические кристаллы: симметрия и физические свойства. Учеб. Пособие. Часть 2. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2010. 175 с.
- Воскресенский В.М., Стародуб О.Р., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Маврин Б.Н. Моделирование кластерообразования в нелинейнооптическом кристалле ниобата лития// Кристаллография. 2011. Т. 56. № 1. С. 26-32.
- Svaasand L.O., Erikrund M., Nakken G., Grand A.P. Solid-Solution Range of LiNbO₃ // J. Cryst. Growth. 1974. V. 22. № 3. P. 230-232.
- Lerner P., Legras G., Dumas J.P. Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium // J. Cryst. Growth. 1968. V.3. №4. P. 231-236.
- 20. O'Bryan H.M., Gallagher P.K., Brandle C.D. Congruent composition and Li-Rich Phase Boundary of LiNbO₃// J. Amer. Ceram. Soc. 1985. V.68. №9. P. 493-496.
- Bordui P.F., Norwood R.G., Jundt D.H., Fejer M.M. Preparation and characterization of off-congruent lithium niobate crystals // J. Appl. Phys. 1992. V.71. P. 875-879.
- Baumann I., Rudolph P., Krabe D., Schalge R. Orthoscopic investigation of the axial optical and compositional homogeneity of Czochralski grown LiNbO₃// J. Crystal Growth. 1993. №128. P. 903-909.
- Bernabé A., Prieto C., Andrés A. Effect of stoichiometry on the dynamic mechanical properties of LiNbO₃// J. Appl. Phys. 1996. № 79. P. 143-149.
- 24. Баласанян Р.Н., Полгар К., Эрдеи Ш., Контроль оптической однородности кристаллов ниобата лития и конгруэнтного состава расплава методом генерации второй гармоники// Кристаллография. 1985. Т. 32. №. 2. С. 482-485.
- Schirmer O.F., Thiemann O., Wohlecke M. Defects in LiNbO₃// J. Phys. Chem Solids. 1991. №52. P. 185-189.

- Scott B., Burns G. Determination of Stoichiometry Variations in LiNbO₃ and LiTaO₃ by Raman Powder Spectroscopy // J. Amer. Ceram. Soc. 1972. V. 55. P. 225-229.
- 27. Кузьминов Ю.С., Осико В.В. Нарушение стехиометрии в кристаллах ниобата лития // Кристаллография. 1994. Т.39. № 3. С.530-533.
- Кузьминов Ю.С. Нарушение стехиометрии при выращивании кристаллов ниобата лития // Материалы квантовой электроники. 1997.
 № 5. С. 55-59.
- 29. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинников В.Т. Спектры комбинационного рассеяния света и особенности строения кристаллов ниобата лития // Оптика и спектроскопия. 1997. Т.82. № 1. С. 38-45.
- 30. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Серебряков Ю.А., Лебедева Е.Л., Калинников В.Т. Особенности структуры, свойства и спектры комбинационного рассеяния света кристаллов ниобата лития различного химического состава // Неорганические материалы. 1997. Т.33. № 4. С. 496-506.
- Donnerberg H., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A., Schirmer O.F. Computersimulation studies of intrinsic defects in LiNbO₃ // Phys. Rev. 1989. v. 40. № 17. P. 11909-11916.
- Wilkinson A.P., Cheetham A.K., Jarman R.H. The Defect Structure of Congruently Melting Lithium-Niobate // J. Appl. Phys.1993. V. 74. № 5. P. 3080-3086.
- Abrahams S.C., Marsh P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate // Acta Cryst. B. 1986. V. 42. № 1. P. 61–68.
- 34. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинников В.Т. Микро- и наноразмерные неоднородности структуры в кристаллах ниобата лития разного состава и их влияние на эффект фоторефракции// Материалы Междунар. науч. конф. "Оптика кристаллов и наноструктур", Хабаровск. 2008. С. 62.

- Nassau K., Levinstein H.G. Ferroelectric behavior of lithium niobate // Appl. Phys. Lett. 1965. V. 6. №11. P. 228-229.
- 36. Евланова Н.Ф. Доменная структура монокристаллов метаниобата лития, выращенных методом Чохральского: дис. канд. физ.– мат. наук: 01.04.18 / Евланова Нина Федоровна. М., МГУ, 1978. 160с.
- 37. Кузьминов Ю.С., Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1975. 224 с.
- Rauber A. Chemistry and Physics of Lithium Niobate. Current Topic in Materials Science //Ed. Kaldis E. Amsterdam: North-Holland. 1978. V.1. P. 481-501.
- 39. Abdi F., Fontana M.D., Aillerie M., Bourson P. Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure LiNbO₃ and its relationship to optical properties // J.Applied Physics A. 2006. V. 83. № 3. P. 427-434.
- Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 262 с.
- 41. Воробьев Ю.П., Карбань О.В.. Дефекты оксидных кристаллов// Журнал неорганической химии. 2002. Т. 47. №5. С. 738-747.
- 42. Riley J.E. The effects of lithium isotopic anomalies on lithium niobate // Ferroelectrics. 1987. V 75. P. 59-62.
- Nassau K., Lines M.E. Stacking fault model for stoichiometry deviation in LiNbO₃ and LiTaO₃ and the effect on the Curie temperature // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 533-537.
- 44. Бурачас С.Ф., Васильев А.А., Ипполитов М.С. Влияние кластерных дефектов переменного состава на оптические и радиационные характеристики оксидных кристаллов. Кристаллография. 2007. Т. 52. № 6. С. 11-15.
- Zotov, N., Boysen, H., Frey, F. Cation Substitution Models of congruent LiNbO₃ Investigated by X-Ray and Neutron Powder Diffrection// J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. № 2. P. 145-152.

- 46. Fay H., Alford N.D., Dess H.M. Dependences of second harmonic phase matching temperature in LiNbO₃ crystals on melt composition // Appl. Phys. Lett. 1968. V. 12. № 3. P. 89-92.
- 47. Kovacs L., Polgar K., Density Measurements on LiNbO₃ Crystals Confirming Nb Substitution for Li // Cryst. Res. Technol. 1986. V21. №6. P. 101-106.
- 48. Feng S., Jin Q., Li B., Guo Z. Emperical calculations of the formation of intrinsic defects in lithium niobate // J. Cond. Mat. 2000. 12. P. 11-16.
- Holmes R.J., Minford W.J. The effect of boule compositional variations on the properties of LiNbO₃ electro-optic devices – an interpretation from defect chemistry studies // Ferroelectrics. 1987. V 75. P. 63-70.
- 50. Iyi N., Kitamura K., Izumi F. Comparative study of defect structures in lithium niobate // J. Solid State Chem. 1992. V. 101. P. 340-352.
- 51. Metzger T., Diploma Thesis, TU Munchen (1993).
- 52. Сидоров Н.В., Палатников М.Н. и др. Собственный, примесный и индуцированный лазерным излучением структурный беспорядок в фоторефрактиных кристаллах ниобата лития и его проявление в спектре КРС. КРС 85 лет исследований/ ред. Втюрин А.Н. – Красноярск. 2013. С. 51-86.
- Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: Издатинлит, 1958. 488 с.
- 54. Сидоров Н.В., Серебряков Ю.А. Структурное упорядочение и фоторефракция в кристаллах ниобата лития //Труды второй международной конференции "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов". Александров. ВНИИСИМС. 1995. С.327-337.
- Динамическая теория и физические свойства кристаллов. Под ред.
 А.Н.Лазарева. С-Пб.: Наука, 1992. 200 с.
- 56. Сидоров Н.В. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны // Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинников В.Т. М.: Наука, 2003. 255 с.

- 57. Волк Т.Р., Рубинина Н.М. Нефоторефрактивные примеси в ниобате лития: магний и цинк// ФТТ. Т.33. С.1192-1198.
- Simon M., Jermann F., Volk N., Kratzig E. Influence of zinc doping on the photorefractive properties of lithium niobate // Phys. Stat. Sol. A. 1995. V.149. P. 723-728.
- 59. Ashkin A., Boyd G.D., Dzedzik J.M. et al. Optically-induced refractive index inhomogenities in LiNbO₃ and LiTaO₃ // Appl. Phys. Letters. 1966.
 V. 9. № 1. P. 72-74
- Bryan D.A., Rice R., Gerson R., Tomaschke, Sweeney K.L., Halliburton L.E. Magnesium doped lithium niobate for higher optical power applications // Opt. Eng. 1985. V.24. P. 138-143.
- 61. Волк Т.Р., Красников В.В., Прялкин В.И., Рубинина Н.М. Нефоторефрактивные примеси в ниобате лития: магний и цинк// Квантовая электроника. 1990. Т.17. С. 262-268.
- Volk T.R., Pryalkin V.I., Rubinina N.M. Optical-damage-resistant. LiNbO₃:Zn crystal // Optics Letts. 1990. V.15. P. 996-999.
- 63. Volk T.R., Rubinina N.M. A new optical damage resistant impurity in lithium niobate crystals: indium // Ferroel. Letts. 1992. V.14. P. 37-43.
- Volk T.R., Wohlecke M., Rubinina N., A. Reichert, Razumovskii N. Optical-damage-resistant impurities (Mg, Zn, In, Sc) in lithium niobate // Ferroelectrics. 1996. V. 183. P. 291-297.
- Yamamoto J.K., Yamazaki K. Noncritical phase matching and photorefractive damage in Sc₂O₃:LiNbO₃// Appl. Phys. Letts. 1994. V.64. P. 3228-3230.
- 66. Сюй А.В., Григорьев В.М. Микрорентгеноспектральный анализ сплавов: монография. Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2008. 173 с.
- 67. Bader U. Nanosecond periodically poled lithium niobate optical parametric generator pumped at 532 nm by single frequency passively Q-switched Nd:YAG laser // Optics Letters. 1999. V. 24. № 22. P. 1608-1610.

- Furukawa Y., Kitamura K., Takekawa S., Miatamoto A., Terao M., Suda N. Photorefraction in LiNbO₃ as a function of Li/Nb and MgO concentrations // Appl. Phys. Lett. 2000. V 77. P. 2494-2496.
- Furukawa Y., Sato M., Kitamura K., Yajima Y., Minakata M. Opticaldamage resistance and crystal quality of LiNbO₃ single crystals with various Li/Nb ratios // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. P. 3250-3254.
- 70. Furukawa Y.,Yokotani A., Sasaki T., Yoshida H., Nitanda F., Sato M., Investigation of bulk laser damage threshold of lithium niobate single crystals by Q-switched pulse laser // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. №5. P. 3372-3374.
- 71. Glass A.M., Peterson G.E., Negran T.J. Optical Index Damage in Electrooptic Crystals // NBS Spec. Publ. 1972. № 372. P. 15-20.
- Glass A.M., von der Linde D. Photorefractive effects for reversible holographic storage of information // Ferroelectrics. 1976. V. 10. P. 163-167.
- 73. Glass A.M., Von der Linde D., Nerren T.J. High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in LiNbO₃ // J. Appl. Phys. Let. 1974. V. 25. №4. P. 233-236.
- Chen F.S. Optically induced change of refractive indices in LiNbO₃ // J. Appl. Phys. 1969. V.40. P. 3389-3393.
- Johnston W.D. Optical index damage in LiNbO₃ and other pyroelectric insulators // J. of Appl. Phys. 1970. V. 41. № 8. P. 3279-3285.
- 76. Фридкин В.М. Фотосегнетоэлектрики. М.: Наука, 1979. 264 с.
- 77. Леванюк А.П., Осипов В.В. Механизмы фоторефрактивного эффекта // Изв. АН СССР сер. Физ. 1975. Т.88. С. 686-690.
- 78. Леванюк А.П., Осипов В.В. К теории фотоиндуцированного изменения показателя преломления // ФТТ. 1975. Т.17. № 12. С. 3595-3602.
- 79. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Пер. с англ.; Под ред. О.М. Полторака. М.: Мир, 1969. 654с.

- Юнович А.Ю. Излучательная рекомбинация в полупроводниках / Под. Ред. Я.Е. Покровского. М.: Наука, 1972. 224 с.
- 81. Антонычева Е.А. Структурный беспорядок в монокристаллах ниобата лития и его проявление в фоторефрактивном и комбинационном рассеянии света: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.05, 01.04.07/ Антонычева Елена Альбертовна. Хабаровск, 2012. 143 с.
- 82. Сюй А.В., Антонычева Е.А., Сидоров Н.В., Фоторефрактивные свойства и особенности строения нелинейно-оптического кристалла ниобата лития // Хабаровск, ДВГУПС. 2011. С. 108.
- Kogelik H. Coupled wave theory for thick hologram grating // Bell Syst. Techn. Journ. 1969. V. 48. № 9. P. 2909-2947.
- 84. Винецкий В.Л., Кухтарев Н.В., Одулов С.Г. Динамическая самодифракция когерентных световых пучков // УФН. 1979. №1. С. 113-138.
- Рассеяние света в твердых телах / Под ред. М. Еордоны. М.:Мир, 1979.
 393 с.
- 86. Обуховский В.В. Природа фотоиндуцированного рассеяния света в сегнетоэлектрических кристаллах // Укр. Физ. Журнал. 1989. Т. 34. №3. С. 364-368.
- Лемешко В.В., Обуховский В.В. Домены в фотовозбужденном LiNbO₃:Fe. ФТТ. 1988. Т.30. №6. С. 1614-1618.
- Обуховский В.В. Процессы фоторефрактивного рассеяния света в кристаллах: Автореф. Дис....докт. физ.-мат. Наук: 01.04.07 /Обуховский вячеслав Владимирович. Киев, 1989. 24с.
- 89. Kanaev I.F., Malinovski V.K., Sturman B.I. Investigation of photoinduced scattering in LiNbO₃ crystals// Opt. Comm. 1980. V. 34. №1. P. 95-100.
- Magnusson R., Gaylord T. Laser scattering induced holograms in LiNbO₃ // Appl. Opt. 1974. V. 13. №7. P. 1545-1548.

- 91. Авакян Э.М., Белабаев К.Г., Одулов С.Г. Поляризационноанизотропное светоиндуцированное рассеяние в кристаллах LiNbO₃:Fe // ФТТ. 1983. Т.25. №.11. С. 3274-3281.
- 92. Пуле А., Матье Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов
 / Пуле А., Матье Ж.-П. М.: Мир, 1973. 437 с.
- 93. Колебательная спектроскопия. Современные воззрения. Тенденции развития /Под ред. А. Барнса и У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1981. 480 с.
- Сущинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния света молекул и кристаллов. М.:Наука, 1984. 232 с.
- Жижин Г.Н., Маврин Б.Н., Шабанов В.Ф. Оптические колебательные спектры кристаллов. М.: Наука, 1984. 232 с.
- Loudon R. The Raman effect in crystals// Adv. Phys. 1964. V. 13. №52. P. 423-482.
- 97. Уилкинсон Г.Р., Применение спектров комбинационного рассеяния.М.: Мир, 1977. С. 408.
- 98. Johnston W.D. IR Nonlinear optical coefficients and the Raman scattering efficiency of LO and TO phonons in acentric insulating crystals // Phys. Rev. B. 1970. V.1. №8. P. 3494-3503.
- 99. Shapiro S.M., Axe J.D. Raman scattering from polar phonons // Phys. Rev.
 B. 1972. V.6. №6. P. 2420-2427.
- 100. Кострицкий С.М., Семенов А.Е. Исследование дисперсии асимметрии КР в пьезоэлектрических кристаллах // ФТТ. 1984. Т.27. № 4. Р. 961-969.
- 101. Kaminow I.P., Johnston W.D. Qualitive determination of sources of the electro-optic effect in LiNbO₃ and LiTaO₃ // Phys. rev. B. 1967. V160. P. 519-524.
- 102. Claus R., Borstel G., Wiesendanger E., Steffan L. Assignments of optical phonon modes in lithium niobate // Z. Naturf. A. 1972. V.27. P. 1187-1192.

- 103. Ridah A., Bourson P., Fontana M.D., Malovichko G. The composition dependence of the Raman spectrum and new assignment of the phonons in LiNbO₃// J.Phys.Condens.Matter. 1997. № 9. P. 9687-9693.
- 104. Caciuc V., Postnikov A.V., Borstel G. Ab initio structure and zone-center phonons in LiNbO₃// Phys. Rev. B. 2000. V.61. P. 8806-8813.
- 105. Горелик В.С. Исследование связанных и континуальных состояний диэлектрических кристаллов методом комбинационного рассеяния света // Труды ФИАН. 1982. Т.132. С. 15-140.
- 106. Yang X., Lan G., Li B., Wang H. Raman Spectra and Directional Dispersion in LiNbO₃ and LiTaO₃// Phys. Stat. Sol. (b). 1987. V.141. P. 287-300.
- 107. Scaufele R.F., Weber I.I. Raman Scattering by LiNbO₃ // Phys Rev. 1966. V.
 152. №2. P. 705-709.
- 108. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света: Активная спектроскопия рассеяния света. М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1981. 544 с.
- 109. Сущинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния света молекул и кристаллов. М.:Наука, 1984. 232 с.
- 110. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Серебряков Ю.А., Лебедева Е.Л. Особенности структуры, свойства и спектры комбинационного рассеяния света кристаллов ниобата лития различного химического состава // Неорганические материалы. 1997. Т.33. №4.С. 496-506.
- 111. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Стефанович С.Ю. и др. Дефектная структура и особенности фазовой диаграммы ниобата лития. Кристаллы, рост, свойства, реальная структура, применение: сб. науч. тр. Александров: ВНИИСИМС. 1997. С. 349 – 374.
- 112. Сидоров Н.В., Маврин Б.Н., Чуфырев П.Г., Фононные спектры монокристаллов ниобата лития. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2012. 213с.

- 113. Kaminov I.P., Johnston W.D. Temperature dependence of Raman and Rayleigh scattering in LiNbO₃ and LiTaO₃ // Phys. Rev. 1968. V. 468. №5.
 P. 1045-1054.
- 114. Суровцев Н.В., Малиновский В.К., Пугачев А.М., Шебанин А.П. Природа низкочастотного комбинационного рассеяния света в конгруэнтных кристаллах ниобата лития // ФТТ. 2003. Т.45. №3. С. 505–512.
- 115. Коротков П.А., Обуховский В.В., Дмитрик Г.Н. Влияние индуцированной фоторефракции на комбинационное рассеяние света в LiNbO₃:Fe // Оптика и спектроскопия. 1982. Т.52. № 3. С. 572-574.
- 116. Дмитрик Г.Н., Коротков П.А., Радченко П.С. Проявление эффекта перекачки энергии в спектре комбинационного рассеяния света кристалла LiNbO₃:Fe // Оптика и спектроскопия. 1985. Т.58. № 6. С. 1355-1357.
- 117. Палатников М.Н., Щербина О.Б., Бирюкова И.В., Сидоров Н.В., Калинников В.Т. Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития // Перспективные материалы. 2011. №2. С. 92-97.
- 118. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинников В.Т., Салак А.Н. Механизмы твердофазного взаимодействия при синтезе шихты для получения высокочистого ниобата лития // Неорганические материалы. 2011. Т47. №6. С. 854-859.
- 119. Бирюкова И.В. Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития: дис. к.т.н.: 05.17.01/ Бирюкова Ирина Викторовна. Апатиты, 2005. – 132 с.
- M.N.Palatnikov, I.V.Birukova, S.M.Masloboeva, O.V.Makarova,
 D.V.Manukovskaya. N.V.Sidorov. The search of homogeneity of LiNbO₃
 crystals grown of charge with different genesis// Journal of Crystal Growth.
 2014. V.386. P. 113-118.

- 121. Carruthers J.R., Peterson G.E., Grasso M. Nonstoichiometry and Crystal Growth of Lithium Niobate // J. of Appl. Phys. 1971. V.42. №5. P. 1846-1851.
- 122. Nash F.R., Boyd G.D., Sargent M., Bridenbaugh P.M. Effect of optical inhomogeneities on phase matching in nonlinear crystals // J. Appl. Phys. 1970. V.41. №6. P. 2564–2570.
- 123. Scott B.A., Byrns G. Determination of stoichiometry variations in LiNbO₃ and LiTaO₃ by Roman Power spectroscopy // J. Amer. Ceram. Soc. 1972. V.55. №5. P. 225-230.
- 124. Sangeeta D., Rajpurkar M.K., Kothiyal G.P. Growth of Single Crystals of LiNbO₃ and Measurement of its Curie temperature // Indian J. Phys. 1987. V.61. №4. P. 373-376.
- 125. Баласанян Р.Н., Полгар К., Эрден Ш. Контроль оптической однородности кристаллов ниобата лития и конгруэнтного состава расплава методами генерации второй гармоники // Кристаллография. 1987. Т. 32. №2. С. 482-485.
- 126. Grabmaier B.C., Wersing W., Koestler W. Properties of Undoped and MgO-Doped LiNbO₃; Correlation to the Defect Structure // J. of Cryst. Growth. 1991. V.110. P. 339-347.
- 127. Born E., Willibald E., Hofmann K. Detection of Non-Congruent Lithium Niobate Crystals Using the Nondestructive Derivative Spectrophotometry // IEEE Ultrasonics Symposium. 1988. P. 119-122.
- 128. Arizmendi L. Simple Holographic Method for Determination of Li/Nb Ratio and Homogeneity of LiNbO₃ Crystals // J. Appl. Phys. 1988. V.64. P. 4654-4656.
- 129. Krol D. M., Blasse G. The Influence of the Li/Nb Ratio on the Luminescence Properties of LiNbO₃ // J. Chem. Phys. 1980. V 73. P. 163-166.

- 130. Foldvari I., Polgar K., Voszka K. A Simple method to determine the real composition of LiNbO₃ crystals // Cryst. res. and technol. 1984. V.19. №12. P.1659-1661.
- 131. Srivastava K.N., Gangarh J.R., Rishi M.V. et al. Effect of Melt Composition on Growth and Properties of LiNbO₃ Crystals // Indian J. of Pure and Appl. Phys. 1984. V.22. №3. P. 154-160.
- 132. Габриелян В.Т. Исследование условий выращивания и некоторых физических свойств электрооптических и акустических монокристаллов – ниобата лития, молибдата свинца, германата свинца: Автореф. к.ф.-м.н.: 05.17.01/ Габриелян Вячеслав Тигранович. М., 1978. 19с.
- 133. Palatnikov M.N., Sidorov N.V. Some fundamental points of technology of lithium niobate and lithium tantalate single crystals. Oxide Electronics and Functional Properties of Transition Metal Oxides: Chapter II. NOVA Sience Publichers. USA. Pages 256. 2014. P. 31-168.
- 134. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В. и др. Упорядочение структуры и оптические характеристики легированных монокристаллов ниобата лития // Перспективные материалы. 2003. №4. С. 48-54.
- 135. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Маслобоева С.М., Макарова О.В., Кравченко О.Э., Яничев А.А., Сидоров Н.В. Сравнение структуры и оптической однородности кристаллов LiNbO₃<Mg>, выращенных из шихты различного генезиса // Неорганические материалы. 2013. Т.49. №7. С. 765-770.
- 136. Палатников М.Н., Маслобоева С.М., Бирюкова И.В., Сидоров Н.В., Макарова О.В. Влияние способа приготовления твердых прекурсоров Nb₂O₅:Mg на характеристики полученных на их основе кристаллов LiNbO₃:Mg // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59. №3. С.318-332

- 137. Abrahams S.C. Properties of lithium niobate // N.Y.: Pergamon. 1989. 234p.
- 138. Калинников В.Т. Ниобат и танталат лития: фундаментальные аспекты технологии. Апатиты: КНЦ РАН, 2005. 108 с.
- 139. Палатников М.Н. Материалы электронной техники на основе сегнетоэлектрических монокристаллов и керамических твердых растворов ниобатов-танталатов щелочных металлов с микро- и наноструктурами: дис. ... д.т.н.: 05.17.01 / Палатников Михаил Николаевич. - Апатиты, 2011. – 457с.
- 140. Сидоров Н.В., Сюй А.В., Антонычева Е.А., Палатников М.Н. Фоторефрактивные свойства номинальночистых и легированных нелинейноптических монокристаллов ниобата лития. Нові технології. Кременчуг. 2010. №2(28). С. 32-40.
- 141. Kratzig E., Schirmer O. Photorefractive centers in electro-optic crystals // Topics in Appl. Phys. Berlin Springer–Verlag. 1989. V.62. P. 131-166.
- 142. Сидоров Н.В., Чуфырев П. Г., Палатников М. Н. и др. Дефекты, фоторефрактивные свойства и колебательный спектр кристаллов ниобата лития разного состава // Нано и микросистемная техника. 2006. №3. С. 12-17.
- 143. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1970. 855с.
- 144. Константинова А.Ф., Гречушников Б.А., Бокуть Б.В., Валяшко Е.Г. Оптические свойства кристаллов. М.:Наука и техника, 1995. 302с.
- 145. Меланхолин Н.М., Методы исследования оптических свойств кристаллов/ Н.М. Меланхолин. М.: Наука, 1970. 155 с.
- 146. Шерклифф У., Поляризованный свет / У. Шерклифф. М.: Мир, 1965. 254 с.
- 147. Пикуль О.Ю., Куликова Г.В., Строганов В.И. Трансформация коноскопических картин кристалла при изменении оптической системы наблюдения // Известия ВУЗОВ. Приборостроение. 2013. Т. 56. № 1. С. 55-58.

- 148. Пикуль О.Ю., Сидоров Н.В. Лазерная коноскопия кристаллов. Учебное пособие. Апатиты. Изд-во КНЦ РАН. 2014. 161 с.
- 149. Сидоров Н.В. Спектроскопия комбинационного рассеяния кристаллов с разупорядоченными фазами: Дис.... д.ф.- м.н.: 01.04.01 / Сидоров Николай Васильевич. М. 1999. 360с.
- 150. Porto S.P.S., Cordmaine J.A., Damen T.S. Depolarisation of raman shattering in calcite // Phys.Rev. 1976. V.147. P. 608-611.
- 151. Сидоров Н.В., Мухтаров Э.И. Аппаратура и методы экспериментальных исследований кристаллов органических соединений вблизи точек фазовых переходов по спектрам КРС. В кн.: Фурье-спектроскопия и современные проблемы физики и химии поверхности. - М.: АН СССР, 1988. С. 186-217.
- Damen T.C., Porto S.P.S., Tell B. Raman effect in zinc oxide // Phys. Rev. 1965. V.142. P. 570-574.
- 153. Коршунов А.В., Сорокин А.В., Спиридонов В.П. Об измерении степени деполяризации линий в спектроскопии комбинационного рассеяния света кристаллов. В кн.: Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск: Наука, 1975. С. 171-175.
- 154. Коробков В.С., Сидоров Н.В., Хассанов Н.Я. Структура лазерного луча в кристалле гидрохинона. В кн.: Синтез, анализ и структура органических соединений. Тула: ТГПИ. 1974. №.6. С.89-90.
- 155. Dawson P. Polarization measurements in Raman spectroscopy // Spectrochim. Acta. 1972. V.28A. P. 715-723.
- 156. Кондиленко И.И., Коротков П.А., Клименко В.А. Особенности возбуждения комбинационного рассеяния в анизотропных средах // Ж. прикладной спектроскопии. 1975. Т.23. №1. С. 174-176.
- 157. Семенов А.Е., Черкасов Е.В. Изучение проявления эффекта оптического повреждения в спектрах комбинационного рассеяния в кристаллах LiNbO₃ с примесями Fe²⁺, Fe³⁺ // ЖФХ. 1980. Т. 54. №.10.-С. 2600-2603.

- 158. Volk T., Wohlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching // Series in Materials Science. Springer. 2008. V. 115. P. 250.
- 159. Семенов А.Е., Филиппов И.В. Временные изменения спектров КР кристаллов LiNbO₃:Fe // Оптика и спектроскопия. 1984. Т. 56. №5. С. 833-835.
- 160. Максименко В.А., Сюй А.В., Карпец Ю.М. Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 96 с.
- 161. Gabrielyan V. T., Lebedeva E. L., Pirozerski A. L., Normatov S. A. Influence of K, Mg and Fe impurities on the composition, absorption spectra and photovoltaic properties of LiNbO₃ crystals// Ferroelectrics. 2002. V. 281. № 1. P. 151-161.
- 162. Антонычева Е.А., Сюй А.В., Сюй Н.А., Сидоров Н.В., Чуфырев П.Г., Яничев А.А. Кинетика фоторефрактивного рассеяния света в кристаллах LiNbO₃:Си и LiNbO₃:Zn // Прикладная физика. 2010. № 5. С. 26-31.
- 163. Сидоров Н.В., Антонычева Е.А., Сюй А.В., Палатников М.Н. Фоторефрактивные свойства монокристаллов ниобата лития стехиометрического состава // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 6. С. 1079–1084.
- 164. Пикуль О.Ю., Алексеева Л.В., Повх И.В., Строганов В.И., Рудой К.А., Толстов Е.В., Криштоп В.В. Особенности оптической системы для наблюдения коноскопических фигур больших размеров // Изв. вузов. Приборостроение. 2004. Т. 47. № 12. С. 53–55.
- 165. Криштоп В.В., Литвинова М.Н., Сюй А.В., Ефременко В.Г., Строганов В.И., Денисов А.В., Грунский О.С. Определение оптической неоднородности кристаллов по последовательности коноскопических фигур // Оптический журнал. 2006. Т. 73. № 12. С. 84–85.
- 166. Gunter P. Photorefractive Materials and Their Applications/ Peter Gunter, Jean-Pierre Huidnard. N.Y.: Springer Verlag. 2007. 365 p.

- 167. E. Kratzig, K. Kurz. Photorefracive and photovoltaic effects in doped LiNbO₃. Optica Acta 24. 1977. V. 321. P. 475-482.
- 168. Стурман Б.И., Одулов С.Г., Новиков А.Д., Жюльен П. Энергообмен на сдвиговых разностных решетках в ВаТіО₃ // Квантовая электроника. 1996. V. 23. №10. С. 931-932 с.
- 169. Бабичева Н.Г., Сидоркин А.С., Кинетика эмиссии электронов из ниобата лития // ФТТ. 2009. Т. 51. № 7. С. 1385-1388.
- 170. Фам Май Ан. Исследование физических аномалий в монокристаллах LiNbO₃: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.04. / Фам Май Ан. Волгоград, 2014. 100 с.
- 171. Волк Т.Р. Фотоэлектрические явления в фоторефрактивных сегнетоэлектриках: дис. ... док. физ.-мат. наук: 01.04.07. / Волк Татьяна Рафаиловна, 1995. 318 с.
- 172. Сюй А.В., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Гапонов А.Ю. и др. Фотоэлектрические поля в кристаллах ниобата лития // Оптический Журнал. 2015. Т. 82. № 5. С. 71-75.
- 173. Яничев А.А. Процессы разупорядочения в фоторефрактивных монокристаллах ниобата лития и их проявление в спектрах комбинационного рассеяния света: дис. ... канд. физ.- мат.: 01.04.07 / Яничев Александр Александрович. Петрозаводск, 2011. 152 с.
- 174. Сидоров Н.В., Мануковская Д.В., Палатников М.Н. Фрактальный анализ картин фотоиндуцированного рассеяния света в стехиометрических кристаллах LiNbO₃ // Оптика и спектроскопия. 2015. Т.118. № 6. С. 108-117.
- 175. Колесов Б.А., Семенов А.Е., Черкасов Е.В. Изменения в спектрах КР кристаллов LiNbO₃: Fe в зависимости от длины возбуждающего света // Оптика и спектроскопия. 1980. Т.54. Р. 1004-1007.
- 176. Sidorov N.V., Evstratova D.E., Palatnikov M.N., Syuy A.V., Gaponov A.Yu. Antonycheva E.A. Investigation of lithium niobate photorefractive

properties by photorefractive light scattering and raman spectroscopy // Ferroelectrics. 2011. V. 414. № 18. P. 1-8.

- 177. Суровцев Н.В., Малиновский В.К., Пугачев А.М., Шебанин А.П. Природа низкочастотного комбинационного рассеяния света в конгруэнтных кристаллах ниобата лития // ФТТ. 2003. Т.45. №3. С. 505–512.
- 178. Горелик В.С. Идеализированные модели кристаллических решеток и спектры реальных кристаллов // Труды ФИАН. 1987. Т.180. С. 87-126.
- 179. Чуфырев П.Г., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Яничев А.А.. Проявление особенностей структуры монокристаллов ниобата лития разного состава в спектрах комбинационного рассеяния света // Оптика и спектроскопия. 2008. Т.105. №6. С. 994-1000.
- 180. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинников В.Т. Микроструктурные дефекты и проявление эффекта фоторефракции в сегнетоэлектрическом монокристалле ниобата лития // Доклады академии наук. 2011. Т. 441. № 2. С. 209-213.
- 181. Postnikov A.V., Caciuc V., Borstel G. Structure optimization and frozen phonons in LiNbO₃// J. Phys.-Chem. Solids. 2000. V.61. P. 295-299.
- 182. Parlinski K., Li Z. Q., Kawazoe Y. Ab initio calculations of phonons in LiNbO₃// Phys. Rev. B. 2000. V.61. P. 272-278.
- 183. Caciuc V., Postnikov A.V. Ab initio zone-center phonons in LiTaO₃: comparison to LiNbO₃ // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 224403-224409.
- 184. Repelin Y., Husson E., Bennani F., Proust C. Raman spectroscopy of lithium niobate and lithium tantalite. Force field calculations// J. phys. Chem. Solids. 1999. V.60. P. 819-825.
- 185. Claus R., Borstel G., Wiesendanger E., Steffan L. Directional Dispersion and Assignment of Optical Phonon in LiNbO₃ // Z. Naturforsch. 1972. V.27A. P. 1187-1192.
- 186. Nippus M. Relative Raman-Intensitaten der Phononen von LiNbO₃ // Z. Naturforsch. 1976. V.31 A. № 1. P. 231-235.

- 187. Воронько Ю.К., Кудрявцев А.Б., Осико В.В., Соболь А.А., Сорокин Е.В. Исследование фазовых превращений в ниобате и танталате лития методом комбинационного рассеяния света // ФТТ. 1987. Т.29. № 5. С. 1348-1355.
- 188. Лисица М.П., Яремко А.М. Резонанс Ферми. Киев: Наукова думка. 1984. 262 с.
- 189. Аникьев А.А., Горелик В.С., Умаров Б.С. Комбинационное рассеяние света на акустических би-фононах в ниобате лития при различных температурах // Тр. ФИАН СССР. № 154. 1984. 24 с.
- 190. Горелик В.С., Сущинский М.М. Спектроскопия сильных взаимодействий полярных колебательных возбуждений в кристаллах методом комбинационного рассеяния света // Изв. АН СССР. Серия Физическая. 1984. Т. 48. № 7. С. 1250-1257.
- 191. Сидоров Н.В., Яничев А.А., Габаин А.А., Палатников М.Н., Смирнов А.Н. Эффекты упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристаллов LiNbO₃:Zn и их проявление в спектре комбинационного рассеяния // Журнал прикладной спектроскопии. 2013. Т.80. №2. С. 233-238.
- 192. Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. М.: Мир. 1982.Т.1. 434 с., Т.2. 335 с.
- 193. Марадудин А.А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир. 1968. 410 с.
- 194. Федорова Е.П., Алешина Л.А., Сидоров Н.В., Чуфырев П.Г., Яничев А.А., Палатников М.Н., Воскресенский В.М., Калинников В.Т. Упорядочение катионов в кристаллах LiNbO₃ и твердых растворов на его основе // Неогранические материалы. 2010. Т. 46. №2. С. 247-252.
- 195. Черная Т.С., Волк Т.Р., Верин И.А., Симонов В.И. Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность // Кристаллография. 2008. Т.53. №4. С.612-617.

- 196. Евдокимов С.В., Яценко А.В. Особенности темновой проводимости кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава // ФТТ. 2006. Т.48. №2. С. 317-320.
- 197. Staebler D.L., Amodei J.J. Fixed Holograms in Lithium Niobate // Ferroelectrics. 1972. №3. P. 107-112.
- 198. Yoshino K., Yamagushi M., Inuishi Y. Dependence of optical damage in lithium niobate on temperature, pressure and applied electric field// Tech. Repts Osaka Univ. 1979. №29. P. 93-104.
- 199. Блистанов А.А., Гераськин В.В., Степанов А.В. Изменение пироэлектрического поля и механизм электропроводности в LiNbO₃ при T= 20-200 °C // ФТТ. 1984. 26. №4. Р.1128-1132.
- 200. Леванюк А.П., Уюкин Е.М., Пашков В.А. Соловьева Н.М. Механизмы фоторефрактивного эффекта в ниобате лития с железом // ФТТ. 1980.
 Т22. №4. Р. 1161-1169.
- 201. Yang Y., Psaltis D., Luennemann M., Berben D., Hartwig U., Buse K. Photorefractive Properties of Lithium Niobate Crystals doped with Manganese // J. Opt. Soc. Am. 2003. №20. P. 1491-1494.
- 202. Шостак Р.И., Евдокимов С.В., Яценко А.В. Анализ температурной зависимости спонтанной поляризации в кристалле LiNbO₃ // Кристаллография. 2009. Т. 54. №3. С. 527-531.
- 203. Josch W., Munser R., Ruppel W., Wurfer P. The photovoltaic effect and the charge transport in LiNbO₃ // Ferroelectrics. 1978. №21. P. 623-627.
- 204. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСИС, 2000. 431 с.
- 205. Ахмадуллин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.А., Миронов С.П. Низкотемпературная электропроводность кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава // ФТТ. 1998. Т. 40. С. 1307-1309.
- 206. Buse K., Breer S., Peithmann K., Kapphan S., Gao M., Kratzig E. Origin of thermal fixing in photorefractive lithium niobate crystals // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 1225-1228.

- 207. Miguel-Sans E.M., Carrascoza M., Arizmendi L. Effect of the oxidation state and hydrogen concentration on the lifetime of thermally fixed holograms in LiNbO₃:Fe // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 165101-165106.
- 208. Lengyel K., Timón V., Hernándes- Laguna A., Shalay V., Kovács L. Structure of OH-defects in LiNbO₃ // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2010. V. 11. P. 12-15.
- 209. Wang Q., Leng S., Yu Y. Activation energy of small polarons and conductivity in LiNbO₃ and LiTaO₃ crystals // Phys. Stat. Solidi B. 1996. V. 194. P. 661-665.
- 210. Yatsenko A.V., Yevdokimov S.V., Pritulenko A.S., Sugak D. Yu., Solskii I.M. Electrical properties of LiNbO₃ crystals reduced in a hydrogen atmosphere // Phys. Solid State. 2012. V. 54. P. 2231-2235.
- 211. Weidenfelder A., Shi J., Fielitz P., Borchardt G., Becker K.D., Fritze H. Electrical and electromechanical properties of stoichiometric lithium niobate at high temperatures // Solid state ionics. 2012. V. 225. P. 26-29.
- 212. Pikoul O. Y., Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Makarova O. V. Laser conoscopic research technique for single crystals LiNbO₃:Mg // J. Modern physics. 2013. № 4. P. 12–17.
- 213. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Крук А. А., Яничев А. А., Макарова О. В., Теплякова Н. А., Пикуль О. Ю. Оптические свойства кристаллов LiNbO₃:Mg(5.21) и LiNbO₃:Fe(0.009):Mg(5.04) мол.% // Оптика и спектроскопия. 2014. Т.116. С. 126-132.
- 214. Воскресенкий В.М., Стародуб О.Р., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинников В.Т. Моделирование энергетически равновесных кластеров в кристалле ниобата лития // Доклады Академии наук. 2014. Т. 454. №5. С. 1-3.
- 215. Севостьянов О.Г. Фоторефрактивный эффект в нестехио-метричных кристаллах ниобата лития и оптических волноводах на их основе: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 02.00.04. / Севостьянов Олег Геннадьевич. Кемерово, 2006. 135 с.