

## Фоторефрактивные свойства конгруэнтных кристаллов ниобата лития, легированных цинком

Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, Н. А. Теплякова,  
А. А. Габаин, И. Н. Ефремов

Методами лазерной коноскопии, фотоиндуцированного и комбинационного рассеяния света исследованы оптическая и структурная однородность, а также фоторефрактивные свойства кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  (0,03 – 4,5 мол. %). Обнаружено, что эффект фоторефракции немонотонно зависит от концентрации  $\text{Zn}^{2+}$  и практически отсутствует в кристаллах  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  (0,05 и 4,5 мол. %). Уменьшение фоторефракции объяснено снижением количества дефектов с локализованными электронами, вследствие вытеснения катионами  $\text{Zn}^{2+}$  дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и  $\text{V}_{\text{Li}}$ , а также образованием уровней “прилипания” вблизи дна зоны проводимости и излучательной рекомбинацией фотоэлектронов, индуцируемых лазерным излучением. Для кристалла  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  (4,5 мол. %) при мощности лазерного излучения 90 мВт наблюдается коноскопическая картина одноосного кристалла высокого оптического качества, существенно лучшая, чем при мощности 1 мВт, что обусловлено “залечиванием” дефектов лазерным излучением. Обнаружена область повышенного упорядочения структуры, когда в катионной подрешетке повышен порядок чередования основных, примесных катионов и вакансий вдоль полярной оси.

**Ключевые слова:** кристалл ниобата лития, легирование, структурная однородность, оптическое повреждение, фоторефрактивный эффект, комбинационное рассеяние света, лазерная коноскопия, двулучепреломление.

### Введение

Существенно понизить фоторефрактивный эффект в нелинейно-оптическом монокристалле ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) можно путем легирования конгруэнтного кристалла ( $R = \text{Li}/\text{Nb} = 0,946$ ) “нефоторефрактивными” катионами  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  и др. [1 – 6]. При этом уменьшение фоторефракции с повышением концентрации “нефоторефрактивных” катионов носит скачкообразный (пороговый) характер. Наибольшее уменьшение достигается при высоких концентрациях легирующих катионов, когда они практически полностью вытесняют основные дефекты катионной подрешетки  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (катионы  $\text{Nb}^{5+}$ , находящиеся в положении катионов  $\text{Li}^+$ ) [1, 5]. Согласно данным [1 – 5], катионы  $\text{Zn}^{2+}$  полностью вытесняют дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  при концентрациях выше 7,5 мол. %. Однако столь сильное легирование приводит к высокой структурной и оптической неоднородности монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , к появлению в

них явно выраженных микрообластей, кластеров и других пространственных дефектов, существенно ухудшающих оптическое качество материалов. Для оптимального подбора концентрации легирующего компонента с целью получения однородного оптического материала нужного качества важны подробные исследования тонких особенностей структуры, структурной и оптической однородности легированных монокристаллов, а также эффекта фоторефракции в зависимости от концентрации легирующих катионов.

Цель данной работы — исследование фоторефрактивных свойств, тонких особенностей структуры, структурной и оптической однородности кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , легированных катионами  $\text{Zn}^{2+}$ , в диапазоне концентраций 0,03 – 4,5 мол. % (до первого порога — 5,2 мол. %  $\text{ZnO}$  [3 – 5]) методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) и лазерной коноскопии впервые с малым шагом по концентрации.

## Методика эксперимента

Кристаллы выращивали в воздушной атмосфере методом Чохральского по единой методике на установке “Кристалл-2”. Легирующую примесь вводили в расплав в виде оксида ZnO квалификации ОсЧ. Подробно методика роста кристаллов и приготовления шихты описаны в [7 – 11]. Эффект фоторефракции в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ , особенно при малых концентрациях легирующих “нефоторефрактивных” катионов, определяется как собственными дефектами с локализованными на них электронами, так и наличием многозарядных (“фоторефрактивных”) катионов переходных металлов ( $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$  и др.) [1, 2, 6]. В табл. 1 приведены следовые концентрации катионных примесей в номинально чистом конгруэнтном кристалле ( $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ), определенные методом спектрального анализа. Поскольку для выращивания кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  использована одна и та же шихта, то подобные результаты по концентрациям сопутствующих примесей были получены и для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0,03 – 4,5 мол. %).

Кристаллические образцы для исследований имели форму прямоугольных параллелепипедов размерами  $\sim 7 \times 6 \times 5 \text{ мм}^3$  с ребрами, совпадающими по направлению с кристаллофизическими осями  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , где ось  $Z$  — полярная ось кристалла. Грани параллелепипедов тщательно полировали.

ФИРС возбуждалось с использованием второй гармоники излучения лазера Nd:YAG (MLL-100) ( $\lambda_0 = 532,0 \text{ нм}$ ,  $P = 160 \text{ мВт}$ ). Экспериментальная установка и методика подробно описаны в [12, 13]. Рассеянное кристаллом излучение падало на полупрозрачный экран, размещенный за кристаллом, и регистрировалось цифровой видеокамерой. Угол рассеяния  $\theta$  рассчитывали по формуле:

$$\theta = \arctg\left(\frac{a}{b}\right),$$

где  $a$  — размер индикатрисы ФИРС в положительном направлении полярной оси,  $b$  — расстояние от кристалла до экрана. За крайнюю точку на картине ФИРС, по которой определяется угол рассеяния, принимали точку, в которой интенсивность рассеянного излучения падает на порядок. Для оценки степени асимметрии индикатрисы ФИРС применен параметр  $\gamma = \frac{\theta}{b}$  [13], где  $\theta$  — максимальный угол рассеянного излучения в положительном направлении полярной оси кристалла;  $b$  — максимальный угол рассеянного излучения в отрицательном направлении полярной оси кристалла.

Спектры КРС возбуждали линией 514,5 нм аргонового лазера Spectra Physics (модель 2018-RM) и регистрировали спектрографом T64000 производства фирмы Horiba Jobin Yvon с использованием конфокального микроскопа. Чтобы исключить влияние эффекта фоторефракции на спектр КРС, спектры возбуждали излучением малой мощности ( $P < 3 \text{ мВт}$ ). Все спектры регистрировали с разрешением  $1,0 \text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре.

Методика коноскопических исследований подробно описана в [14]. Использована вторая гармоника излучения лазера Nd:YAG (MLL-100) ( $\lambda_0 = 532,0 \text{ нм}$ ,  $P = 1$  и 90 мВт). Образец устанавливали на подвижном двухкоординатном оптическом столике, что позволило получить множество коноскопических картин, соответствующих разным участкам поперечного сечения образца. Коноскопическую картину регистрировали на полупрозрачном экране цифровой фотокамерой.

## Результаты и их обсуждение

Временные зависимости картин ФИРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0,03 – 4,5 мол. %), полученные при  $P = 160 \text{ мВт}$ , представлены на рис. 1. Из рис. 1 видно, что динамика изменения картины ФИРС во времени зависит от концентрации  $\text{Zn}^{2+}$ . При этом, для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0,05 мол. %) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (4,5 мол. %) даже при мощности излучения 160 мВт фоторефрактивный отклик отсутствует, индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах. Угол кругового рассеяния мал и составляет не более  $3^\circ$ . Картина кругового рассеяния сохраняет форму близкую к кругу на протяжении всего эксперимента. Такое временное поведение картин ФИРС свидетельствует о низком значении эффекта фоторефракции в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0,05 мол. %) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (4,5 мол. %). При этом гораздо больший размер центрального слоя (сечения лазерного луча), наблюдающийся для  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (4,5 мол. %) указывает на большую рассеивающую способность кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (4,5 мол. %) по сравнению с кристаллом  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0,05 мол. %) (рис. 1 (2, 6)), что свидетельствует о более высокой дефектности кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (4,5 мол. %).

Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0,03),  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0,94),  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (1,12),  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (1,59 мол. %) при  $P = 160 \text{ мВт}$  наблюдается спекл-структура картины ФИРС, существенно изменяющаяся с течением времени (рис. 1 (1, 3 – 5)). При этом индикатриса ФИРС из округлой формы (первые секунды возбуждения ФИРС) со временем трансформируется

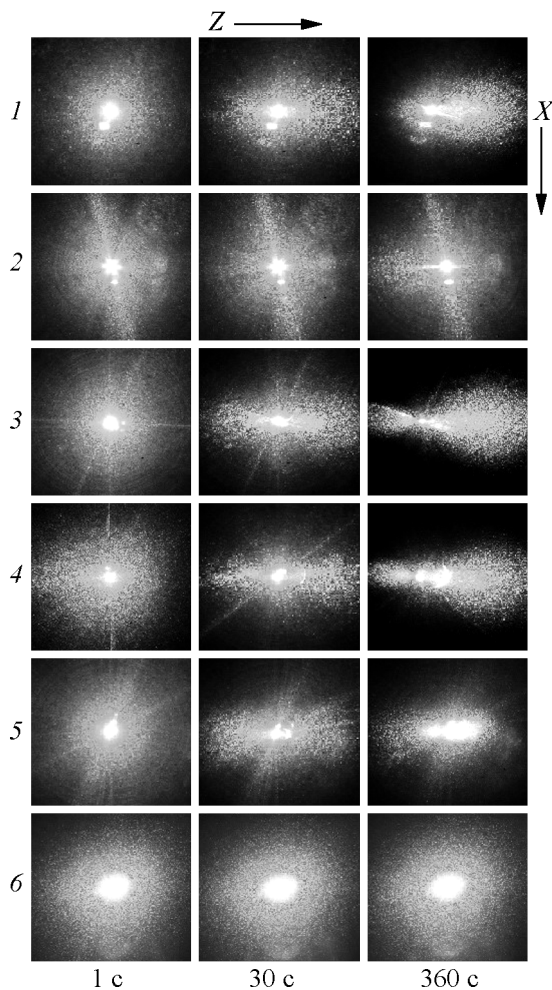


Рис. 1. Картины ФИРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}^{2+}$  при концентрации  $\text{Zn}^{2+}$ , мол. %: 1 – 0,03; 2 – 0,05; 3 – 0,94; 4 – 1,12; 5 – 1,59; 6 – 4,5.  $\lambda = 532$  нм,  $P = 160$  мВт

сначала в овальную (“кометообразную”) форму, а затем приобретает вид асимметричной “восьмерки”, ориентированной вдоль полярной оси кристалла. Со временем в положительном направлении полярной оси развивается больший “лепесток” восьмерки, а в отрицательном — меньший. Для этих кристаллов со временем характерно также постепенное “перетекание” интенсивности разных слоев картины ФИРС в направлении полярной оси кристалла. Необходимо отметить и то, что для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0,94) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (1,12 мол. %) наблюдается явно выраженное деление центрального пятна на две половины, рис. 1 (3, 4), что обусловлено двулучепреломлением, поскольку в данном случае лазерное излучение, возбуждающее ФИРС, распространяется перпендикулярно полярной оси кристалла.

Индикатриса ФИРС в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0,03),  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0,94),  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (1,12),  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$

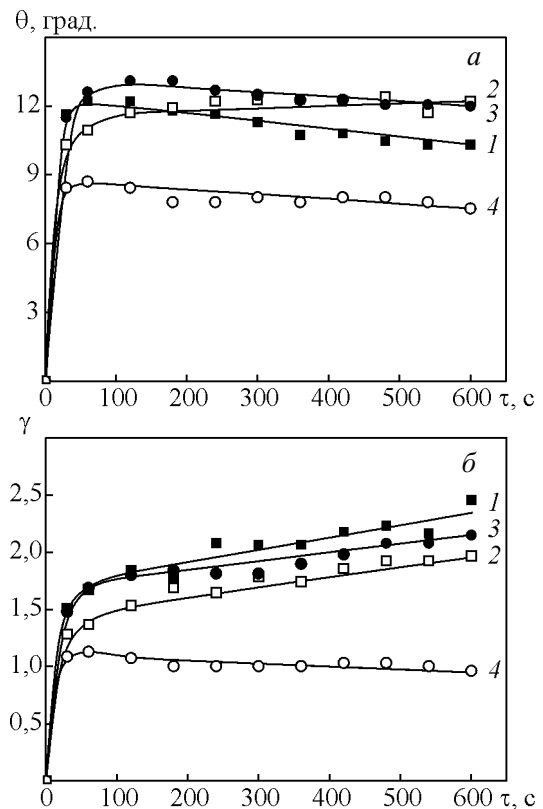


Рис. 2. Временные зависимости: а — угла  $\theta$  раскрытия индикатрисы ФИРС, б — параметра  $\gamma$  асимметрии индикатрисы ФИРС в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}^{2+}$  при концентрации  $\text{Zn}^{2+}$ , мол. %: 1 – 0,03; 2 – 0,94; 3 – 1,12; 4 – 1,59.  $\lambda = 532$  нм,  $P = 160$  мВт

(1,59 мол. %) при  $P = 160$  мВт раскрывается в первые 30 с облучения (рис. 2). При этом со временем происходит незначительное уменьшение угла рассеяния  $\theta$  из-за уменьшения эффекта фоторефракции вследствие нагрева кристалла лазерным излучением. При этом параметр асимметрии  $\gamma$  для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0,03),  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0,94),  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (1,12) со временем увеличивается, а для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (1,59 мол. %), наоборот, незначительно уменьшается (рис. 2).

Согласно данным [1, 4, 5], при концентрации  $\text{Zn}^{2+}$  в 5,2 мол. % в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  практически нет дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . Таким образом, можно объяснить значительное уменьшение эффекта фоторефракции в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (4,5 мол. %). Однако в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0,05 мол. %), где концентрация дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  велика (в чистом конгруэнтном кристалле  $\approx 6\%$  [1]) снижение фоторефрактивного эффекта (рис. 1 (2)), обусловлено другими причинами.

Согласно данным [1, 3, 15] при малых концентрациях катионы  $\text{Zn}^{2+}$  вытесняют не только дефекты

$Nb_{Li}$  и  $V_{Li}$  (катион  $Li^+$  находящийся в вакантном октаэдре идеальной структуры), но и одновременно катионы  $Li^+$ , находящиеся в собственных положениях, а также заполняют вакантные октаэдры. При этом при замещении дефекта  $Nb_{Li}$  три литиевые вакансии исчезают, а при замещении дефекта  $V_{Li}$  или катиона  $Li^+$  в собственном положении, наоборот, одна вакансия появляется. Таким образом, малые количества катионов  $Zn^{2+}$ , вытесняя дефекты  $Nb_{Li}$  и  $V_{Li}$ , упорядочивают чередование основных, примесных катионов и вакансий вдоль полярной оси и уменьшают, кроме того, дефектность кристалла по отношению к вакансиям  $Li^+$ . Поскольку электроны в структуре локализируются на дефектах, то такое уменьшение дефектности катионной подрешетки кристалла неизбежно уменьшит эффект фоторефракции.

Кроме того, согласно данным работы [16] между упорядочением структурных единиц катионной подрешетки и состоянием электронной подсистемы кристалла  $LiNbO_3$  наблюдается прямая существенная связь. При определенных малых концентрациях некоторые “нефоторефрактивные” катионы в  $LiNbO_3$  могут образовывать большое количество мелких ловушек электронов вблизи дна зоны проводимости (“уровней прилипания”) [16, 17]. В частности, при легировании катионами  $Mg^{2+}$  образуется “комплекс  $Mg^{++}$ ”, который представляет собой ион  $Mg^+$  на месте катиона  $Li^+$  с делокализованным на ряде окружающих ионов электроном [17, 18]. При этом заметно снижается фоторефрактивный эффект за счет повышения эффективности излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей без их захвата на глубокие уровни (типа  $Nb_{Li}$  или  $Fe^{3+}$ ) [18]. Аналогичная ситуация может быть и для иона  $Zn^{2+}$ .

Таким образом экспериментальные данные указывают на то, что для кристалла  $LiNbO_3:Zn$  (0,05 мол. %) могут иметь место два конкурирующих процесса. С одной стороны при значительном количестве глубоких уровней захвата электронов в запрещенной зоне (дефектов  $Nb_{Li}$ ) образуются нескомпенсированные внутренние электрические поля, влияющие на показатель преломления и усиливающие фоторефрактивные свойства кристалла. С другой стороны при увеличении упорядочения структурных единиц катионной подрешетки в кристалле должно существенно возрастать количество мелких электронных ловушек (“уровней прилипания”) [16, 17]) и, соответственно, сильно повышается вероятность излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей без их захвата имеющимися глубокими ловушками. Этим можно объяснить существенное ослабление эффекта фоторефракции в кристалле  $LiNbO_3:Zn$  (0,05 мол. %) даже при наличии

значительного количества глубоких уровней захвата — дефектов  $Nb_{Li}$ .

Изменение упорядочения структурных единиц катионной подрешетки и деформация кислородных октаэдров  $NbO_6$  кристалла  $LiNbO_3:Zn$  при изменении концентрации  $Zn^{2+}$  уверенно проявляются в спектрах КРС. Для кристаллов легированных  $Zn^{2+}$  концентрационная зависимость ширины большинства линий обнаруживает явно выраженный минимум в области концентраций  $Zn^{2+}$  0,05 – 0,94 мол. %, свидетельствующий об упорядочении структурных единиц катионной подрешетки (рис. 3). При этом наблюдается корреляция на концентрационных зависимостях величин угла раскрытия ( $\theta$ ) индикатрисы ФИРС, ширины ( $S$ ) и относительных интенсивностей ( $I_{отн}$ ) линий с частотами 268 и 596  $cm^{-1}$  в спектре КРС (рис. 3б). Из рис. 3б видно, что значения угла  $\theta$  и ширины линии с частотой 268  $cm^{-1}$  минимальны, а ширина линии с частотой 596  $cm^{-1}$  и относительная интенсивность ( $I_{отн}$ ) линий с частотами 268 и 596  $cm^{-1}$ , наоборот, максимальны для концентрации  $Zn^{2+}$  в 0,05 мол. %.

Такое поведение ширины и интенсивностей линий указывает на связь между порядком расположения катионов в кристалле вдоль полярной оси, деформацией октаэдров, изменением их поляризуемости, различными дефектами с локализованными на них электронами и величиной эффекта фоторефракции. Деформации октаэдров способствует и тот факт, что ионный радиус  $Zn^{2+}$  больше, чем ионные радиусы  $Li^+$  и  $Nb^{5+}$  [1]. Анизотропное расширение структуры вдоль полярной оси при легировании цинком подтверждает также преимущественное по сравнению с параметром  $a$  увеличение параметра  $c$  элементарной ячейки с ростом содержания  $Zn^{2+}$  [1, 19]. Повышение ширины линии с частотой 876  $cm^{-1}$  (соответствующей валентным мостиковым колебаниям атомов кисло-

Таблица 1

Результаты спектрального анализа пластин, срезанных с верхней и хвостовой части номинально чистого кристалла ниобата лития конгруэнтного состава при температуре  $T_K = 1142,0$  °C

| Примесь        | Содержание примеси, масс.% |                    |
|----------------|----------------------------|--------------------|
|                | верх                       | низ                |
| Zr             | $<1 \cdot 10^{-3}$         | $<1 \cdot 10^{-3}$ |
| Mo             | $<1 \cdot 10^{-3}$         | $<1 \cdot 10^{-3}$ |
| Ca             | $<1 \cdot 10^{-3}$         | $<1 \cdot 10^{-3}$ |
| Fe             | $<1 \cdot 10^{-3}$         | $<1 \cdot 10^{-3}$ |
| Ti             | $<1 \cdot 10^{-3}$         | $<1 \cdot 10^{-3}$ |
| Si             | $<1 \cdot 10^{-3}$         | $<1 \cdot 10^{-3}$ |
| Pb, Ni, Cr, Co | $<1 \cdot 10^{-3}$         | $<1 \cdot 10^{-3}$ |
| Al             | $<5 \cdot 10^{-4}$         | $<5 \cdot 10^{-4}$ |
| Cu             | $<5 \cdot 10^{-4}$         | $<5 \cdot 10^{-4}$ |
| Mn, V, Mg, Sn  | $<5 \cdot 10^{-4}$         | $<5 \cdot 10^{-4}$ |

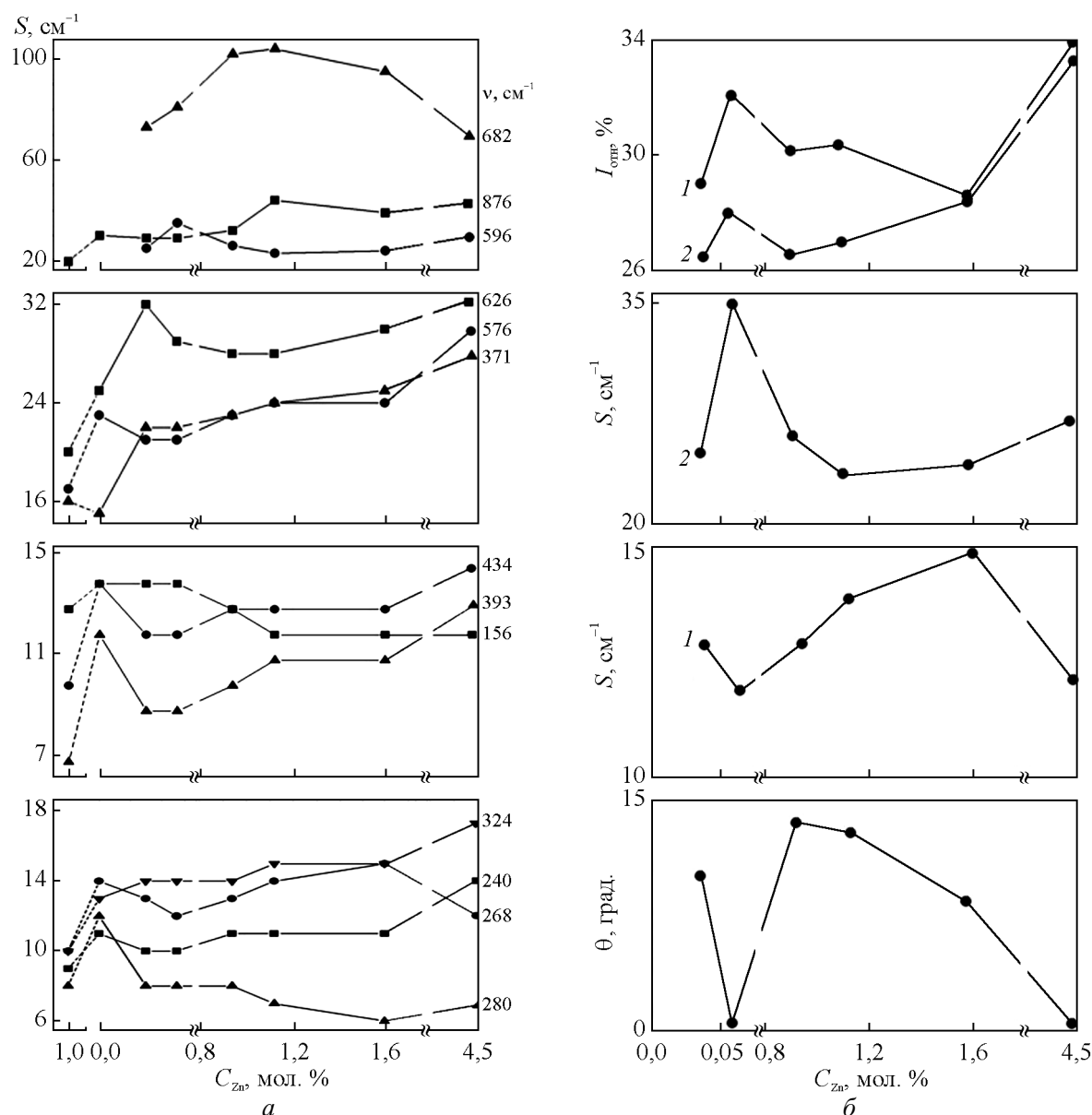


Рис. 3. Зависимости: *a* — ширины линий ( $S$ ,  $\text{см}^{-1}$ ), *б* — угла  $\theta$  раскрытия индикатрисы ФИРС, ширины и относительных интенсивностей ( $I_{\text{отн}}$ , %) линий с частотами 268 (1) и 596  $\text{см}^{-1}$  (2), в спектрах КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  от концентрации  $\text{Zn}^{2+}$ . Пунктиром на *a* обозначено изменение ширины линий при переходе от стехиометрического кристалла к конгруэнтному.

рода вдоль полярной оси в октаэдрах  $\text{O}_6$ ) (рис. 3), а, согласно данным [20] может свидетельствовать о кластеризации структурных единиц катионной подрешетки.

На концентрационной зависимости коэффициента линейного электрооптического эффекта в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  имеется минимум при концентрации  $\text{Zn} \sim 3\%$  [1]. Согласно [3, 4], именно такая концентрация  $\text{Zn}^{2+}$  соответствует наиболее существенному замещению ими дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и минимуму

концентрации литиевых вакансий. Кроме того, необходимо учитывать также наличие в исследуемых кристаллах неконтролируемых (следовых) “фоторефрактивных” примесей (табл. 1), способных оказывать заметное влияние на эффект фоторефракции. Так, “фоторефрактивные” катионы Fe в конгруэнтном кристалле  $\text{LiNbO}_3$  входят в литиевые позиции [1]. При внедрении в структуру кристалла катионов  $\text{Zn}^{2+}$ , которые при малых концентрациях замещают не только дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и  $\text{V}_{\text{Li}}$ , но и одновременно катионы  $\text{Li}^+$  в

собственных положениях [1, 4], непременно, будет происходить изменение локализации части ионов Fe и изменение типа ловушки, что также окажет влияние на величину эффекта фоторефракции [1].

Пространственные структурные дефекты в кристалле, искажения оптической индикарисы, вызванные механическими напряжениями или композиционной неоднородностью кристалла информативно исследовать методом лазерной коноскопии [14]. При этом при малой мощности лазерного излучения ( $< 1$  мВт), когда его влияние на фоторефрактивный кристалл мало, отличия коноскопических картин реальных кристаллов от идеальных будут обусловлены преимущественно структурной неоднородностью кристаллов. Последующие искажения коноскопических картин, появляющиеся дополнительно с увеличением мощности лазерного излучения, дадут информацию об искажениях структуры кристаллов, вызванных фоторефрактивным эффектом.

На рис. 4 представлены коноскопические картины кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0,03 – 4,5 мол. %), полученные при мощности лазерного излучения  $P = 1$  и 90 мВт. В большинстве случаев картины при  $P = 1$  и 90 мВт соответствуют картине одноосного оптически однородного кристалла. Однако при  $P = 90$  мВт для некоторых кристаллов появляются признаки, характерные для аномальной оптической двуосности: деформация “мальтийского креста” в центре поля зрения со сдвигом фрагментов в горизонтальном направлении от центра и отличие от  $90^\circ$  углов между его ветвями. При этом изохромы приобретают слабую эллиптичность, сохраняя правильную геометрическую форму (рис. 4 (3, 4)). Кроме того, на периферии коноскопической картины появляются незначительные интерференционные аномалии в виде разрыва изохром и наличия дополнительных интерференционных полос. Такие искажения картин, несомненно, вызваны эффектом фоторефракции. Появление аномальной оптической двуосности при  $P = 90$  мВт может быть обусловлено только существованием локальных микрообластей и кластеров в кристалле, обладающих двулучепреломлением. Это подтверждается исследованиями ФИРС: на рис. 1 (3, 4) отчетливо наблюдается деление центрального пятна картины ФИРС на две половины, свидетельствующее о проявлении двулучепреломления. На наш взгляд, появление локальных микрообластей и кластеров в кристалле при  $P = 90$  мВт можно объяснить термостимулированным двулучепреломлением, проявление которого в коноскопических картинах в кристалле ниобата лития подробно рассмотрено в [21].

Наиболее значительные аномалии в коноскопической картине обнаружены для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (4,5 мол. %) (рис. 4 (6)). Уже при мощности 1 мВт картина имеет признаки аномальной оптической двуосности — деформация в центре черного “мальтийского креста” в виде вертикального смещения от центра фрагментов креста, что соответствует направлению деформации оптической индикарисы кристалла. Существует просветление в центральной части черного “мальтийского креста”, а углы между его ветвями отличны от  $90^\circ$ . При этом изохромы сохраняют целостность и правильную геометрическую форму, но вытянуты в направлении смещения фрагментов креста и приобретают форму эллипсов (рис. 4 (6)). Присутствует некоторая размытость изображения, что указывает на оптическую неоднородность исследуемого образца. Кроме того, в области всех ветвей “мальтийского креста” имеются

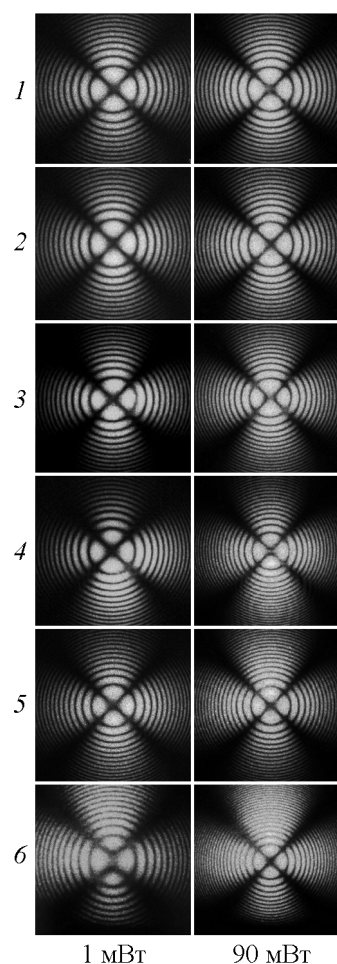


Рис. 4. Коноскопические картины кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}^{2+}$  при концентрации  $\text{Zn}^{2+}$ , мол. %: 1 – 0,03; 2 – 0,05; 3 – 0,94; 4 – 1,12; 5 – 1,59; 6 – 4,5.  $\lambda = 532$  нм.  $P = 1$  и 90 мВт.

видимые аномалии. Подобные искажения коноскопической картины, несомненно, связаны со структурной неоднородностью кристалла, вероятно, вследствие неравномерного вхождения (при столь высокой концентрации) катионов  $Zn^{2+}$  в структуру в процессе роста кристалла. Этот вывод подтверждают данные ФИРС и КРС. Для кристалла  $LiNbO_3:Zn$  (4,5 мол.%) наблюдается гораздо большая рассеивающая способность (рис. 1) по сравнению с другими кристаллами  $LiNbO_3:Zn$ , а в спектрах КРС обнаружено проявление уширения линий, соответствующих как внутренним колебаниям кислородных октаэдров  $O_6$ , так и колебаниям катионов  $Nb^{5+}$  и  $Li^+$  в октаэдрах  $O_6$  (рис. 3).

Необычно то, что при использовании лазерного излучения мощностью 90 мВт для кристалла  $LiNbO_3:Zn$  (4,5 мол. %) наблюдается стандартная коноскопическая картина одноосного кристалла высокого оптического качества (рис. 4 (б)), существенно лучшая, чем при мощности в 1 мВт. Круговая симметрия, черный контрастный “мальтийский крест” сохраняет целостность в центре поля зрения, а изохромы представляют собой концентрические окружности с центром в точке выхода оптической оси. Лишь в области левой верхней ветви “мальтийского креста” имеется незначительное снижение контраста изображения. Такое улучшение оптического качества кристалла может быть вызвано “залечиванием” дефектов лазерным излучением при увеличении его мощности. При этом нами не обнаружено изменений в коноскопической картине кристалла  $LiNbO_3:Zn$  (4,5 мол. %), обусловленных фоторефрактивным эффектом. Это хорошо согласуется с данными ФИРС, согласно которым в кристалле  $LiNbO_3:Zn$  (4,5 мол. %) фоторефрактивный отклик отсутствует даже при мощности лазерного излучения в 160 мВт (рис. 1 (б)).

## Выводы

Методами ФИРС, лазерной коноскопии, спектроскопии КРС исследованы кристаллы  $LiNbO_3:Zn$  (0,03 – 4,5 мол. %), перспективные в качестве оптических материалов с низким эффектом фоторефракции. Обнаружено, что эффект фоторефракции немонотонно зависит от концентрации катионов  $Zn^{2+}$  в кристалле: при концентрациях  $ZnO$  0,03; 0,94; 1,12 и 1,59 мол. % в кристалле наблюдается его увеличение, а при концентрациях 0,05 и 4,5 мол. % — существенное уменьшение. В области концентраций  $ZnO \sim 0,05 - 0,94$  мол. % по спектрам КРС обнаружена область повышенного упорядочения структуры, когда в катионной подрешетке повышен порядок чередования

основных, примесных катионов и вакансий вдоль полярной оси. Коноскопические картины кристаллов  $LiNbO_3:Zn$  (0,03 – 4,5 мол. %) в целом соответствуют одноосному кристаллу. С повышением мощности лазерного излучения для кристаллов, для которых характерен фоторефрактивный отклик, наблюдаются признаки аномальной оптической двуосности. Однако для кристалла  $LiNbO_3:Zn$  (4,5 мол. %) при мощности лазерного излучения в 90 мВт наблюдается стандартная коноскопическая картина одноосного кристалла высокого оптического качества, существенно лучшая, чем при мощности в 1 мВт, что обусловлено “залечиванием” дефектов лазерным излучением.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ на поддержку ведущих научных школ НШ-487.2014.3 и грантов РФФИ 15-02-04261-а и 15-03-0372-а.*

## Литература

1. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003, 255 с.
2. Volk T., Wohlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching. Berlin: Springer, 2008, 250 p.
3. 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.
4. Черная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р., Рубинина Н.М., Симонов В.И. Атомы  $Zn$  в ниобате лития и механизмы их вхождения в кристалл. Письма в ЖЭТФ, 2001, т. 73, вып. 2, с. 110 – 113.
5. Schlarb U., Wohlecke M., Gather B., Reichert A., Betzler K., Volk T., Rubina N. Refractive indices of Zn-doped lithium niobate. Optical Materials, 1995, no. 4, p. 791 – 795.
6. Gunter P., Huidnard J.-P. Photorefractive Materials and Their Applications 1. Berlin: Springer, 2007, 365 p.
7. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Щербина О.Б., Калинин В.Т. Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития. Перспективные материалы, 2011, № 2, с. 93 – 97.
8. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Sidorov N.V., Denisov A.V., Kalinnikov V.T., Smith P.G.R., Shur V.Ya. Growth and concentration dependencies of rare-earth doped lithium niobate single crystals. Journal of Crystal Growth, 2006, v. 291, issue 2, p. 390 – 397.
9. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Masloboeva S.M., Makarova O.V., Manukovskaya D.V., Sidorov N.V. The search of homogeneity of  $LiNbO_3$  crystals grown of charge

- with different genesis. *Journal of Crystal Growth*, 2014, v. 386, p. 113 – 118.
10. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Кравченко О.Э., Ефремов В.В. Выращивание крупногабаритных кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ . Неорганические материалы, 2013, т. 49, № 3, с. 293 – 300.
  11. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Маслобоева С.М., Макарова О.В., Кравченко О.Э., Яничев А.А., Сидоров Н.В. Сравнение структуры и оптической однородности кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ , выращенных из шихты различного генезиса. Неорганические материалы, 2013, т. 49, № 7, с. 765 – 770.
  12. Максименко В.А., Сюй А.В., Карпец Ю.М. Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008, 96 с.
  13. Сюй А.В., Сидоров Н.В., Антонычева Е.А. Фото-рефрактивные свойства и особенности строения нелинейно-оптического кристалла ниобата лития. Хабаровск: ДВГУПС, 2011, 108 с.
  14. Пикуль О.Ю., Сидоров Н.В. Лазерная коноскопия кристаллов. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2014, 161 с.
  15. Сидоров Н.В., Яничев А.А., Палатников М.Н., Габаин А.А. Эффекты упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  и их проявление в спектре комбинационного рассеяния света. Оптика и спектроскопия, 2014, т. 116, № 1, с. 99 – 108.
  16. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Biryukova I.V., Chufyrev P.G., Kalinnikov V.T. Ordering of the structure and optical characteristics of doped single crystals of lithium niobate. *Journal of Advanced Materials*, 2003, v. 10, no. 4, p. 358 – 363.
  17. Блистанов А.А., Любченко В.М., Горюнова А.Н. Рекомбинационные процессы в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ . Кристаллография, 1998, т. 43, № 1, с. 86 – 91.
  18. Sweeney K.L., Halliburton L.E., Bryan D.A., Rice R.R., Gerson R., Tomaschke H.E. Point defects in Mg-doped lithium niobate. *J. Appl. Phys.*, 1985, v. 57, p. 1036 – 1044.
  19. Abdi F., Aillerie M., Fontana M., Bourson P., Volk T., Maximov B., Sulyanov S., Rubina N., Wöhlecke M. Influence of Zn doping on electrooptical properties and structure parameters of lithium niobate crystals. *Applied Physics B*, 1999, v. 68, no. 5, p. 795 – 799.
  20. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Мельник Н.Н., Калинин В.Т. Двухмодовый характер спектра комбинационного рассеяния кристалла ниобата лития. Оптика и спектроскопия, 2002, т. 92, № 5, с. 780 – 783.
  21. 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 создания коноскопических фигур больших размеров. ИВУЗ. Приборостроение, 2004, № 12, с. 53 – 55.
  22. polaritony [Lithium niobate: defects, photorefraction, vibrational spectra, polaritons]. Moscow, Nauka Publ., 2003, 255 p.
  23. Volk T., Wohlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching. Berlin: Springer, 2008, 250 p.
  24. Chernaya T.S., Volk T.R., Verin I.A., Simonov V.I. Porogovyye concentracii v dopirovannyh cinkom kristallah niobate litija i ih strukturnaya obuslovlennost' [Threshold Concentrations in Zinc-Doped Lithium Niobate Crystals and Their Structural Conditionality]. *Kristallografiya — Crystallography*, 2008, vol. 53, no 4, pp. 612 – 617.
  25. Chernaya T.S., Maksimov B.A., Volk T.R., Rubina N.M., Simonov V.I. Atomy Zn v niobate litija i mehanizm ih vkhodnija v kristall [Atoms of Zn in lithium niobate and mechanisms of their insertion in crystal]. *Pis'ma v JETP — JETP Letters*, 2001, vol. 73, no. 2, pp. 110 – 113.
  26. Schlarb U., Wohlecke M., Gather B., Reichert A., Betzler K., Volk T., Rubina N. Refractive indices of Zn-doped lithium niobate. *Optical Materials*, 1995, no. 4, pp. 791 – 795.
  27. Gunter P., Huidnard J.-P. Photorefractive materials and their applications 1. Berlin, Springer, 2007, 365 p.
  28. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Biryukova I.V., Shcherbina O.B., Kalinnikov V.T. Granulirovannaya shihta dlya vyrashchivaniya monokristallov niobate litiya [Grained charge for growth of lithium niobate single crystals]. *Perspektivnye materialy — Advanced materials (in Rus)*, 2011, no 2, pp. 93 – 97.
  29. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Sidorov N.V., Denisov A.V., Kalinnikov V.T., Smith P.G.R., Shur V.Ya. Growth and concentration dependencies of rare-earth doped lithium niobate single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2006, vol. 291, issue 2, pp. 390 – 397.
  30. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Masloboeva S.M., Makarova O.V., Manukovskaya D.V., Sidorov N.V. The search of homogeneity of  $\text{LiNbO}_3$  crystals grown of charge with different genesis. *Journal of Crystal Growth*, 2014, vol. 386, pp. 113 – 118.
  31. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Makarova O.V., Sidorov N.V., Kravchenko O.E., Efremov V.V. Vyrashchivaniye krupnogabaritnykh kristallov  $\text{LiNbO}_3\text{(Mg)}$  [Growth of Large  $\text{LiNbO}_3\text{(Mg)}$  Crystals]. *Neorganicheskie materialy — Inorganic Materials*, 2013, vol. 49, no 3, pp. 293 – 300.
  32. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Masloboeva S.M., Makarova O.V., Kravchenko O.E., Yanichev A.A., and Sidorov N.V. Sravneniye struktury i opticheskoy odnorodnosti kristallov  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ , vyrashchennykh iz shihty razlichnogo genezisa [Structure and Optical Homogeneity of  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$  Crystals Grown from Different Charges]. *Neorganicheskie materialy — Inorganic materials*, 2013, vol. 49, no. 7, pp. 765 – 770.
  33. Maksimenko V.A., Syui A.V., Karpets Yu.M. Fotoinducirovannyye process v kristallakh niobate litija [Photoinduced processes in lithium niobate crystals]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2008, 96 p.
  34. Syui A.V., Sidorov N.V., Antonycheva E.A. Fotorefraktivnyye svoystva i osobennosti strieniya nelinejno-opticheskogo kristalla niobate litija [Photorefractive

## References

1. Sidorov N.V., Volk T.R., Mavrin B.N., Kalinnikov V.T. *Niobat litiya: defekty, fotorefrakciya, kolebatel'nyy spectr*,



- properties and peculiarities of the structure of optically nonlinear lithium niobate crystals]. Khabarovsk, DVGUPS Publ., 2011, 108 p.
14. Picoul O.Yu., Sidorov N.V. *Lazernaya konoskopija kristallov* [Laser conoscopy of the crystals]. Apatity, Russia, KSC RAS Publ., 2014, 161 p.
  15. Sidorov N.V., Yanichev A.A., Palatnikov M.N., Gabain A.A. Effekty uporyadochenija strukturnyh edinic kationnoj podreshetki kristallov  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  i ih projavlenije v spectre kombinacionnogo rassejanija sveta [Effects of the Ordering of Structural Units of the Cationic Sublattice of  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  Crystals and Their Manifestation in Raman Spectra]. *Optika i spektroskopija — Optics and spectroscopy*, 2014, vol. 116, no. 1, pp. 99 – 108.
  16. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Biryukova I.V., Chufyrev P.G., Kalinnikov V.T. Ordering of the structure and optical characteristics of doped single crystals of lithium niobate. *Journal of Advanced Materials*, 2003, vol. 10, no. 4, pp. 358 – 363.
  17. Blistanov A.A., Lubchenko V.M., Gorjunova A.N. Recombinacionnyje processy v kristallah  $\text{LiNbO}_3$  [Recombination processes in  $\text{LiNbO}_3$  crystals]. *Kristallografiya — Crystallography*, 1998, vol. 43, no. 1, pp. 86 – 91.
  18. Sweeney K.L., Halliburton L.E., Bryan D.A., Rice R.R., Gerson R., Tomaschke H.E. Point defects in Mg-doped lithium niobate. *J. Appl. Phys.*, 1985, vol. 57, pp. 1036 – 1044.
  19. Abdi F., Aillerie M., Fontana M., Bourson P., Volk T., Maximov B., Sulyanov S., Rubinina N., Wüchlecke M. Influence of Zn doping on electrooptical properties and structure parameters of lithium niobate crystals. *Applied Physics B*, 1999, vol. 68, no. 5, pp. 795 – 799.
  20. Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Mel'nik N.N., Kalinnikov V.T. Dvuhmodovyj harakter spectra kombinacionnogo rassejanija kristalla niobate litija [Two-mode nature of the Raman spectrum of lithium niobate crystals.] *Optika i spektroskopija — Optics and spectroscopy*, 2002, vol. 92, no. 5, pp. 780 – 783.
  21. Picoul O.Yu., Alekseeva L.V., Povh I.V., Striganov V.I., Rudoj K.A., Tolstov E.V., Krishtop V.V. Osobennosti opticheskoy sistemy dlya sozdaniya konoskopicheskikh figure bol'shix razмеров [Particularities of optical system for obtaining of conoscope pictures of big size]. *Izvestija vuzov. Priborostroenije — Proceedings of universities. Instrumentation (in Rus)*, 2004, vol. 47, no. 12, pp. 53 – 55.

Статья поступила в редакцию 11.03.2015 г.

**Сидоров Николай Васильевич** — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, д. 26а), доктор физико-математических наук, заведующий сектором, специалист в области техники физического эксперимента, спектроскопии комбинационного рассеяния света диэлектрических кристаллов. E-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru.

**Палатников Михаил Николаевич** — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского НЦ РАН (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, д. 26а), доктор технических наук, заведующий сектором, специалист в области материаловедения функциональных диэлектрических материалов, электрофизических измерений, выращивании кристаллов из расплавов, керамической технологии. E-mail: palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru.

**Теплякова Наталья Александровна** — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского НЦ РАН (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, д. 26а), кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, специалист в области спектроскопии комбинационного рассеяния света диэлектрических керамических материалов, лазерной коноскопии диэлектрических кристаллов. E-mail: tepl\_na@chemy.kolasc.net.ru.

**Габаин Алексей Анатольевич** — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского НЦ РАН (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, д. 26а), аспирант, специализируется в области техники физического эксперимента, спектроскопии комбинационного рассеяния света диэлектрических кристаллов. E-mail: fleischermed@gmail.com.

**Ефремов Илья Николаевич** — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского НЦ РАН (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, д. 26а), аспирант, специализируется в области техники электрофизических измерений, выращивании кристаллов из расплавов. E-mail: i.efremov@mail.ru.

## Structure homogeneity and photorefractive properties of lithium niobate crystals doped with zinc

**N. V. Sidorov, M. N. Palatnikov, N. A. Teplyakova, A. A. Gabain, I. N. Efremov**

Optical and structure homogeneity and photorefractive properties of  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  (0.03 – 4.5 mol. %) crystals were investigated by laser conoscopy, photoinduced light scattering and Raman spectra. It is found that photorefractive effect non-monotonically depend on  $\text{Zn}^{2+}$  concentration and it is almost absent in crystals  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  (0.05 and 4.5 mol. %). Decrease of photorefraction is explained by decrease of charged defects with electrons localized on them due to substitution of  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  and  $\text{V}_{\text{Li}}$  defects by  $\text{Zn}^{2+}$  cations, due to appearance of shallow traps near the bottom of the conduction band, and due to existence of radiative recombination of laser-induced photo-electrons. For  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  (4.5 mol. %) crystal under exciting laser radiation power 90 mW conoscopic pattern of single axis crystal of high optical quality was observed. This pattern is much better than the one excited by laser radiation 1 mW power. This is explained by “healing” of defects by laser radiation. The area of highly ordered structure is detected. The order of cations and vacancies along the polar axis is close to the ideal one in this area.

**Keywords:** lithium niobate crystal, doping, structure homogeneity, optical damage resistance, photorefractive effect, Raman spectra, laser conoscopy, birefringence.

**Sidorov Nikolay** — I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences, (184209 Murmansk region, Apatity, Academic town, 26a), Dr.Sci., head of the scientific sector. Specialist in the art of physical experiments, Raman spectroscopy of dielectric crystals. E-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru.

**Palatnikov Mikhail** — I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences, (184209 Murmansk region, Apatity, Academic town, 26a), Dr.Sci, head of the scientific sector. Specialist in the field of functional dielectric materials, electrical measurements, growing crystals from the melt, ceramic technology. E-mail: palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru.

**Teplyakova Natalya** — I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences, (184209 Murmansk region, Apatity, Academic town, 26a), PhD, researcher. Specialists in the field of Raman spectroscopy of ceramic materials and laser conoscopy of dielectric crystals. E-mail: tepl\_na@chemy.kolasc.net.ru.

**Gabain Alexey** — I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences, (184209 Murmansk region, Apatity, Academic town, 26a), graduate student, skilled in the art of physical experiments, Raman spectroscopy of dielectric crystals. E-mail: fleischermed@gmail.com.

**Efremov Ilya** — I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences, (184209 Murmansk region, Apatity, Academic town, 26a), graduate student, skilled in the art of electrical measurements, growing crystals from the melt. E-mail: i.efremov@mail.ru.