

06

Дефектная структура, оптические и фоторефрактивные свойства монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$

© И.В. Бирюкова,¹ Р.А. Титов,¹ И.Н. Ефремов,¹ В.В. Ефремов,^{1,2} Л.А. Бобрева,¹ Н.А. Теплякова,¹
О.В. Палатникова,¹ Н.В. Сидоров,¹ М.Н. Палатников¹

¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — Федерального исследовательского центра „Кольский научный центр РАН“,
184209 Апатиты, Мурманская обл., Россия

² Институт проблем промышленной экологии Севера — Федерального исследовательского центра „Кольский научный центр РАН“,
184209 Апатиты, Мурманская обл., Россия
e-mail: r.titov@ksc.ru

Поступило в Редакцию 14 марта 2025 г.

В окончательной редакции 7 мая 2025 г.

Принято к публикации 20 июня 2025 г.

Исследованы технологические подходы к получению нелинейно-оптических монокристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$. Показано, что одновременное легирование бором и гадолинием позволяет направленно воздействовать на дефектную структуру и практические свойства кристаллов ниобата лития. Методом твердофазного синтеза-грануляции получена исходная монофазная шихта ниобата лития с концентрацией B_2O_3 0.03 mol.% и Gd_2O_3 0.62 mol.%, соответствующая составу конгруэнтного плавления. Обнаружено уменьшение концентрации бора в расплаве после выращивания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ приблизительно в три раза по сравнению с его концентрацией в исходной шихте. Методом Чохральского из расплава выращены два монокристалла $\text{LiNbO}_3:(0.58 \cdot 10^{-3} \text{ B}_2\text{O}_3):(0.51 \text{ mol.\% Gd}_2\text{O}_3)$ и $\text{LiNbO}_3:(0.32 \cdot 10^{-3} \text{ B}_2\text{O}_3):(0.53 \text{ mol.\% Gd}_2\text{O}_3)$, близкие по составу, характеризующиеся низким эффектом фоторефракции, высокой композиционной и оптической однородностью. Оба кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ характеризуются высоким значением температуры Кюри (1210°C и 1213°C). Методом ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний ОН-групп показано, что увеличение концентрации гидроксильных групп в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ обусловлено физико-химическими и технологическими факторами. Методом лазерной коноскопии показано, что кристалл $\text{LiNbO}_3:(0.32 \cdot 10^{-3} \text{ B}_2\text{O}_3):(0.53 \text{ mol.\% Gd}_2\text{O}_3)$ обладает более высокой оптической однородностью по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_3:(0.58 \cdot 10^{-3} \text{ B}_2\text{O}_3):(0.51 \text{ mol.\% Gd}_2\text{O}_3)$.

Ключевые слова: ниобат лития, гадолиний, бор, двойное легирование, лазерная коноскопия, фотоиндуцированное рассеяние света, ИК-спектроскопия поглощения, оптическая микроскопия.

DOI: 10.61011/JTF.2025.11.61603.36-25

Введение

Возрастающие потребности в оптических материалах для преобразования лазерного излучения определяют необходимость разработки новых и модифицирования уже используемых технологических подходов, направленных на улучшение свойств нелинейно-оптических монокристаллов. Одними из наиболее значимых современных оптических материалов, во многом определяющих развитие таких направлений, как оптоэлектроника, лазерная техника, интегральная и нелинейная оптика, являются материалы на основе нелинейно-оптического монокристалла ниобата лития (LiNbO_3) разного состава, обладающего уникальным сочетанием физических характеристик [1,2]. Физические характеристики можно изменять в достаточно широких пределах путем варьирования состава расплава и кристалла, а также состояния дефектности кристалла путем легирования и изменения стехиометрии. Материалы на основе монокристаллов

ниобата лития разного состава перспективны также для голографической записи информации, для генерации лазерного и терагерцового излучения, для оптического манипулирования микро- и наночастицами и др. [3–8].

В этой связи актуальны комплексные исследования, направленные на изучение технологических особенностей выращивания как номинально чистых, так и легированных монокристаллов LiNbO_3 во взаимосвязи с особенностями их структуры, такими, как фазы переменного состава, и физическими характеристиками. Такие комплексные исследования создают предпосылки для усовершенствования и масштабирования технологии монокристаллов LiNbO_3 , создания более совершенных вариантов ростового оборудования и технологических приемов выращивания с целью получения композиционно-однородных оптически совершенных крупногабаритных монокристаллов ниобата лития с заданными свойствами путем легирования различными комбинациями легирующих элементов различной химической природы.

Согласно фазовой диаграмме [4,9,10], ниобат лития является нестехиометрической кислородно-октаэдрической фазой переменного состава с широкой областью гомогенности (от ~ 44.5 до ~ 50.5 mol.% Li_2O при 1460 К) и образует непрерывный ряд твердых растворов. Конгруэнтный состав кристалла (LiNbO_3), при котором его состав максимально приближен к составу расплава, характеризуется недостатком содержания лития ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.946$). Благодаря особенностям кислородно-полиэдрической структуры, состоящей из кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 ($\text{Me} — \text{Li}, \text{Nb}$, примесный элемент, вакансия — V), соединенных гранями и ребрами, а также малых по объему кислородных тетраэдров, играющих роль своеобразного „буфера“ [11], ниобат лития легко поддается легированию металлами [10,12–18]. При этом легирующий металл локализуется только в кислородно-октаэдрических кластерах MeO_6 -структуры, нарушая существующий в номинально чистом кристалле LiNbO_3 порядок чередования катионов и вакансий вдоль полярной оси. При легировании изменяется форма, длины межатомных связей и заселенность металлами кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 , что существенно влияет на сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства кристалла LiNbO_3 и состояние его дефектной структуры [4]. Причем концентрационные изменения состояния дефектности кристалла имеют пороговый характер (концентрационные пороги — КП). В области КП изменяется механизм вхождения легирующего элемента и основных (Li, Nb) элементов в структуру кристалла [4,13,14]. Наличие КП не приводит к фазовому переходу и к изменению пространственной группы симметрии, характеризующей элементарную ячейку кристалла, но параметры элементарной ячейки кристалла изменяются вследствие изменений длин межатомных связей. Регулирование физических характеристик кристаллов LiNbO_3 путем изменения состояния его дефектной структуры в настоящее время является одним из основных подходов к созданию новых функциональных материалов с заданными физическими характеристиками.

Для кристалла ниобата лития характерны эффект фоторефракции („optical damage“), при котором происходит деструкция лазерного луча в кристалле, и сопутствующее ему фотоиндуцированное рассеяние света (ФИРС) [4,14], которые ограничивают его применение в качестве функциональных элементов оптических устройств для преобразования, модуляции и генерации лазерного излучения. Повысить оптическую стойкость монокристалла LiNbO_3 к повреждению лазерным излучением, т.е. свести к минимуму локальное фотоиндуцированное изменение показателей преломления и многочисленные фотоиндуцированные дефекты, можно путем введения в структуру кристалла LiNbO_3 катионов нефоторефрактивных металлов ($\text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{In}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ и др.), не изменяющих свое зарядовое состояние под воздействием света, причем, как правило, максимально эффект фоторефракции подавляется, когда концентрации

легирующих нефоторефрактивных металлов превышают „пороговые“ значения (более ~ 5 mol.% MgO и порядка ~ 7 mol.% ZnO [13]) [4,14,19–21]. При этом происходит полное вытеснение из структуры легирующими ионами точечных дефектов Nb_{Li} . Однако при высоких концентрациях легирующей примеси кристалл, как правило, становится композиционно неоднородным и отличается повышенной концентрацией макро- и микродефектов различного рода, а также наличием примесных фаз [22]. В то же время заметное подавление фоторефрактивного эффекта в кристаллах LiNbO_3 наблюдается уже при малой концентрации легирующих металлов. В частности для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ — при ~ 0.05 mol.% Gd_2O_3 [16]. Необходимо отметить, что при малых концентрациях двух- и трехвалентные катионы нефоторефрактивных металлов ($\text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$ и др.) локализуются в литиевых октаэдрах идеальной структуры кристалла. При этом они могут упорядочивать катионную подрешетку кристалла, повышая его оптическое качество [4,23].

Введение в структуру кристалла LiNbO_3 редкоземельных элементов (РЗЭ), помимо снижения эффекта фоторефракции, реализует также возможность осуществления фотолюминесценции и в некоторых случаях лазерной генерации. Эмиссионные свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{РЗЭ}$ определяются типом и концентрацией РЗЭ, механизмом их вхождения в структуру, а также особенностями дефектной структуры, сформировавшейся при выращивании кристаллов [17]. В обзоре [17] подробно обсуждается влияние различных легирующих элементов в том числе РЗЭ на свойства кристаллов LiNbO_3 .

Важной характеристикой сегнетоэлектрического кристалла является температура Кюри (T_C), в известной степени отражающая его структурное совершенство. Чем более совершенна структура кристалла, тем выше температура Кюри. T_C для монокристалла LiNbO_3 составляет $\sim 1145^\circ\text{C}$ [24], в то время как T_C для монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ снижается до $\sim 1135^\circ\text{C}$ при увеличении в расплаве концентрации Gd от ~ 0.05 mol.% до 0.5 mol.% Gd_2O_3 [23]. Основным фактором, влияющим на вид концентрационных зависимостей T_C в легированных металлических примесями кристаллах ниобата лития, являются позиции основных (Li и Nb) и примесных катионов в структуре и их валентность, определяющие количество вакансий и соответственно совершенство катионной подрешетки [23]. Таким образом, снижение T_C свидетельствует о снижении структурного совершенства катионной подрешетки кристаллов ниобата лития в том числе вследствие возможности локализации катионов ниобия и катионов легирующей металлической примеси в вакантных октаэдрах структуры ниобата лития [25]. Наоборот, увеличение T_C свидетельствует о повышении структурного совершенства [23] в том числе вследствие уменьшения концентрации точечных дефектов Nb_{Li} , продуцирующих четыре литиевые вакансии V_{Li} , являющихся ловушками электронов, ответственными за эффект фоторефракции в кристалле ниобата лития. Необходимо

также отметить, что при введении в кристалл нескольких металлических примесей (двойное или тройное легирование) или локализации одной и той же примеси в различных позициях катионной подрешетки возможна взаимная компенсация упорядочивающего и разупорядочивающего механизмов воздействия примеси [4]. Таким образом, по отношению к T_C может наблюдаться аддитивность воздействия легирующих компонентов [26].

Принципиально иной механизм опосредованного воздействия на состояние дефектной структуры кристалла ниобата лития оказывает введение в расплав химически активного неметаллического элемента — бора, который является своеобразным „модератором“ расплава. Он изменяет физико-химические свойства и структуру расплава и, таким образом, изменяет дефектную структуру растущего монокристалла ниобата лития. В этом смысле бор является уникальной легирующей добавкой: он практически не входит в кристалл, но, как активный комплексобразователь, изменяя структуру и свойства расплава, меняет состояние дефектности структуры и свойства кристалла LiNbO_3 . Однако для кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ с повышением концентрации бора в расплаве характерны дефекты типа „каналы“, представляющие собой полые каналы в объеме кристалла [24]. В связи с этим выявление оптимальной концентрации бора в исходном расплаве при выращивании кристаллов ниобата лития методом Чохральского с целью определения оптимальных границ допустимой концентрации бора, позволяющей избежать формирования данного типа дефектов, является актуальной технологической задачей. Необходимо отметить, что влияние бора на структуру расплава и состояние дефектной структуры монокристаллов ниобата лития исследованы к настоящему времени явно недостаточно. Обзор немногочисленных исследований, посвященных этой теме, представлен в работе [24], где показано, что малые концентрации бора в расплаве уменьшают дефектность кристалла ниобата лития. В то же время другие неметаллические элементы с повышением концентрации оказывают скорее негативное влияние на структурное совершенство кристалла ниобата лития. Так, воздействие на свойства кристалла ниобата лития фосфора или кремния приводит к образованию трещин и протяженных областей оптической неоднородности [27].

Бор, как сильный комплексобразователь, влияет на состав и структуру сложных ионных комплексов в расплаве: ионные комплексы в расплаве при введении в него бора укрупняются, а количество типов комплексов снижается. Это способствует получению монокристаллов ниобата лития более высокой степени оптической однородности [24]. Наряду с этим, бор связывает в прочные ниобийсодержащие комплексы избыточный в расплаве конгруэнтного состава ниобий, что способствует приближению состава кристалла к стехиометрическому ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] \approx 1$) [24]. Таким образом, выращенные из боросодержащего расплава конгруэнтного состава кристаллы $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ характеризуются пониженной, по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, концентрацией

точечных дефектов Nb_{Li} . Следовательно, состав кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ приближается к стехиометрическому, а также заметно повышается их структурная, композиционная, оптическая однородность и стойкость к лазерному повреждению [24]. Ранее уже было показано, что T_C кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ значительно выше, чем у кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ ([24]), что свидетельствует об уменьшении количества литиевых вакансий и соответственно повышении степени структурного совершенства катионной подрешетки боросодержащих кристаллов [24]. Следует также отметить, что добавление в расплав сильного комплексобразователя — бора может привести к снижению величины КП металлической примеси [28]. Следовательно, можно существенно понизить концентрацию легирующего металла, при которой происходит сильное повышение стойкости кристаллов к повреждению лазерным излучением. Это позволяет также существенно повысить оптическую однородность легированных кристаллов ниобата лития.

В последние годы внимание исследователей привлекают кристаллы LiNbO_3 двойного легирования [4,16,28–33]. В частности, для разработки оптических материалов для преобразования лазерного излучения представляют интерес кристаллы двойного легирования $\text{LiNbO}_3 : \text{B} : \text{Gd}$. В кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{B} : \text{Gd}$ нефоторефрактивная металлическая примесь Gd^{3+} понижает эффект фоторефракции, неметаллическая примесь B^{3+} также понижает эффект фоторефракции, но при этом элемент B^{3+} повышает оптическую и композиционную однородность кристалла ниобата лития. Кроме того, двойное легирование одновременно двумя „нефоторефрактивными“ катионами (Gd^{3+} и B^{3+}) позволяет более тонко регулировать упорядочение структурных единиц катионной подрешетки и поляризуемость кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 , определяющих величину спонтанной поляризации и нелинейно-оптические свойства кристалла LiNbO_3 . Такое двойное легирование позволяет также тонко регулировать тип и количество точечных и комплексных дефектов с локализованными на них электронами, определяющих величину эффекта фоторефракции. Таким образом, двойное легирование открывает потенциальную возможность более тонкого и направленного воздействия на особенности дефектной структуры и практически значимые свойства кристаллов ниобата лития.

Двойное легирование кристалла LiNbO_3 металлическим элементом Gd^{3+} и неметаллическим элементом B^{3+} является новым подходом к созданию функциональных материалов высокой композиционной и оптической однородности. При этом металлические примеси локализуются в структуре кристалла LiNbO_3 только в октаэдрических позициях, в то время как неметаллический элемент бор не способен локализоваться в кислородно-октаэдрических кластерах MeO_6 -структуры [24]. Элемент бор локализуется в структуре кристалла LiNbO_3 в следовых количествах ($\sim 10^{-4}$ wt.%) в малых по

размеру тетраэдрических пустотах структуры [24]. Необходимо отметить, что в литературе есть немногочисленные исследования кристаллов ниобата лития двойного легирования, когда в качестве легирующих примесей выступают металл и неметалл [28]. В связи с этим задача получения оптически высокосоввершенных кристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ является актуальной и востребованной как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Такие кристаллы могут быть перспективны в качестве оптических материалов для преобразования лазерного излучения.

В настоящей работе на основании литературных данных выполнен анализ особенностей расплава системы $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{H}_3\text{BO}_3$, необходимый для получения нефоторефрактивных монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ высокой композиционной однородности с оптимальными концентрациями легирующих элементов, и приведены результаты комплексных исследований особенностей дефектной макро- и микроструктуры и фоторефрактивных свойств методами оптической микроскопии, ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний атомов водорода ОН-групп, дифференциально-термического анализа (ДТА), лазерной коноскопии и фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) монокристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3:(0.58 \cdot 10^{-3} \text{ B}_2\text{O}_3):(0.51 \text{ mol.\% Gd}_2\text{O}_3)$ и $\text{LiNbO}_3:(0.32 \cdot 10^{-3} \text{ B}_2\text{O}_3):(0.53 \text{ mol.\% Gd}_2\text{O}_3)$. Данные монокристаллы получены нами впервые и в литературе ранее не исследовались.

1. Методика эксперимента

Особенности использования боросодержащих расплавов ниобата лития требуют реализации принципиально иных подходов в сравнении с условиями получения чистого или легированного металлическими примесями ниобата лития. Это касается как выбора способа синтеза исходной шихты, так и оптимизации процессов выращивания монокристаллов методом Чохральского [24]. Гранулированная шихта ниобата лития конгруэнтного состава, легированная бором и гадолинием, была получена методом твердофазного синтеза-грануляции из смеси особо чистых $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{H}_3\text{BO}_3$. Основные компоненты смеси подвергались предварительной термообработке: карбонат лития Li_2CO_3 отжигали при температуре 250°C в течение 3 h, пентаоксид ниобия Nb_2O_5 — 5 h при температуре 1100°C . Расчет необходимого количества карбоната лития, обеспечивающего конгруэнтное соотношение основных компонентов, проводили с учетом содержания в исходной смеси Gd_2O_3 и без учета количества борной кислоты ввиду ее малого содержания в шихте. После механоактивации реагентов в течение 24 h во фторопластовом смесителе „пьяная бочка“ смесь помещали в платиновый тигель и слегка подпрессовывали. Термообработку проводили в отжиговой печи ПВК-1.4-25. Температуру грануляции

и продолжительность выдержки смеси подбирали экспериментально и с учетом исследований, представленных в [24].

Рентгенофазовый анализ (РФА) шихты $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ проводили с помощью метода порошковой дифракции на приборе XRD-6000 (Shimadzu, Япония) с использованием базы данных порошковых дифрактограмм PDF-4 2021 (ICDD, США). Монокристаллы ниобата лития $\text{LiNbO}_3:(0.58 \cdot 10^{-3} \text{ B}_2\text{O}_3):(0.51 \text{ mol.\% Gd}_2\text{O}_3)$ и $\text{LiNbO}_3:(0.32 \cdot 10^{-3} \text{ B}_2\text{O}_3):(0.53 \text{ mol.\% Gd}_2\text{O}_3)$ выращивали в направлении (001) методом Чохральского из платиновых тиглей диаметром 80 mm в воздушной атмосфере на ростовой установке индукционного типа „Кристалл 2“ оснащенной системой автоматического контроля диаметра кристалла. Конструкция теплового узла обеспечивала сочетание осевого температурного градиента над расплавом $\sim 1 \text{ deg/mm}$ и протяженную изотермическую область в зоне послеростового отжига кристалла. Формирование плоского фронта кристаллизации обеспечивали скорость перемещения 0.8 mm/hour и скорость вращения 8 rpm . Полная загрузка тигля составляла $\sim 1510 \text{ g}$. При этом на выращивание каждого кристалла расходовалось не более $\sim 17\%$ расплава.

С целью снятия термоупругих напряжений выращенные монокристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ подвергались термическому отжигу при $T = 1235^\circ\text{C}$ в течение 15 h в высокотемпературной отжиговой печи ПВК-1.4-25. Скорость нагрева и охлаждения составляла 50 deg/hour .

С целью определения концентрации примесей B и Gd в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ с верхней (конусной) и нижней (торцевой) частей кристаллической були срезали пластины толщиной 0.8 mm для приготовления порошковых проб. Определение концентрации легирующих примесей в шихте, кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ и плаве, оставшемся после выращивания кристаллов, было выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с использованием квадрупольного масс-спектрометра ELAN 9000 DRC-e с точностью измерения до $1 \cdot 10^{-7}$.

Исследования макро- и микродефектной структуры кристаллов ниобата лития, легированных бором и гадолинием, проводили на пластинах толщиной 1 mm Z-среза методом оптической микроскопии с помощью системы анализа изображений „Thixomet“, включающей оптический микроскоп Axio Observer.D1m фирмы „Carl Zeiss“, состыкованный через цифровую видеокамеру PixeLink PL-B774U с компьютером, оснащенный программой „ThixometPRO“, в режимах светового поля и методом дифференциально-интерференционного контраста. Для сравнения исследовался ранее выращенный в сходных условиях кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ с близкой концентрацией гадолиния — 0.42 mol.% в кристалле. Пластины срезали с кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ после термической обработки булей, шлифовали, полировали и подвергали химическому травлению при комнатной температуре в течение 20 h в смеси минеральных кислот $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:3$.

Монодоменизация кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ проводилась посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига (ВТЭДО) в печи „Лантан“ при охлаждении образцов со скоростью 20 deg/hour в температурном интервале от 1235 °C до 735 °C под постоянным электрическим полем.

Контроль степени униполярности монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ осуществляли методом исследования статического пьезоэлектрического эффекта. Методика определения пьезомодуля (d_{333}) представлена в [24].

Оптическую чистоту материала оценивали по количеству центров рассеяния в единице объема монокристаллической були согласно методике, представленной в [24].

Спектры оптического пропускания в видимой области регистрировались с использованием спектрофотометра UVI-256 производства LOMO (St. Petersburg, Russian Federation). Для исследования также использовались тщательно полированные кристаллические пластины $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.42 \text{ mol.\% Gd}_2\text{O}_3)$ Z-ориентации толщиной $\sim 1 \text{ mm}$.

Синхронный термический анализ образцов проводился с использованием оборудования HQT-4 (Beijing Henven Experimental Equipment Co., Ltd., Китай, 2022) в платиновых тиглях при скорости нагревания 20 deg/min. В качестве продувочного газа был использован аргон (скорость потока 100 ml/min). Для сравнения использовался пустой тигель. Нагрев пробы производился в температурном интервале \sim от 30 °C до 1400 °C. Масса навески составляла $\sim 20 \text{ mg}$. Навеска взвешивалась на аналитических весах CAS CAUW 120D Ver. NO 2.3.3 (CAS Corporation, Южная Корея, 2022) с точностью до 0.01 mg.

Для идентификации и количественного анализа дефектов в виде гидроксильных OH-групп в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ использовалась ИК-спектроскопия поглощения в области валентных колебаний OH-групп. В качестве объекта сравнения был выбран кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$. Спектры ИК-поглощения были зарегистрированы с помощью фурье-спектрометра Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific Inc., Hillsboro, OR, USA, 2010). Измерения выполнены неполяризованным инфракрасным излучением при комнатной температуре. Область регистрируемых длин волн составляла $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$. Определение объемной концентрации OH-групп в исследованных кристаллах проводилось по методу Клавира [34]. Для обработки экспериментальных данных и определения основных параметров спектральных линий по ИК-спектрам исследуемых образцов (параллелепипедов размерами $8 \times 6 \times 10 \text{ mm}$, ребра которых совпадали по направлению с кристаллографическими осями $X \times Y \times Z$, а грани тщательно полировались, (рис. 1)) были использованы программы LabSpec 5.5 и Origin 8.1.

Для получения коноскопических картин методом лазерной коноскопии и в экспериментах по фотоиндуцированному рассеянию света (ФИРС) использовался лазер Nd:YAG (MLL-100, Changchun New Industries

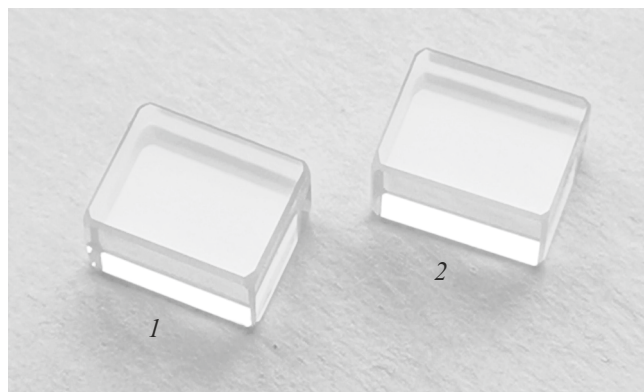


Рис. 1. Образцы монокристаллов $\text{LiNbO}_3:(0.58 \cdot 10^{-3} \text{ B}_2\text{O}_3):(0.51 \text{ mol.\% Gd}_2\text{O}_3)$ — (1) и $\text{LiNbO}_3:(0.32 \cdot 10^{-3} \text{ B}_2\text{O}_3):(0.53 \text{ mol.\% Gd}_2\text{O}_3)$ — (2).

Optoelectronics Tech. Co. Ltd, Changchun, China) с длиной волны 532.0 nm и мощностью 1 и 90 mW (для лазерной коноскопии) и мощностью 160 mW (ФИРС, с плотностью мощности лазерного излучения 6.3 W/cm^2). Подробная методика приведена в работе [35]. Для получения коноскопических картин методом лазерной коноскопии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ использовались пластины толщиной 3 mm, для получения картин ФИРС — параллелепипеды (рис. 1).

2. Результаты и обсуждение

Была получена партия гранулированной шихты весом 2000 g с насыпным весом 2.8 g/cm^3 . Температуру грануляции и продолжительность выдержки смеси подбирали экспериментально: смесь нагревали со скоростью 350 deg/hour до 1150 °C, далее со скоростью 90 deg/hour до 1239 °C с последующей выдержкой при данной температуре в течение 5 h. Содержание легирующих примесей составило: 0.03 mol.% B_2O_3 ($24 \cdot 10^{-4} \text{ wt.\%}$); 0.62 mol.% Gd_2O_3 (0.65 wt.%). По данным РФА шихта $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ была монофазной и идентифицировалась по карточке ICDD № 04-015-9601.

Особенностью данной шихты является сочетание легкого неметаллического элемента B ($M_r = 10.811 \text{ g/mol}$), выступающего одновременно в качестве легирующего компонента и флюса, и тяжелого редкоземельного элемента Gd ($M_r = 157.25 \text{ g/mol}$). В связи с разной химической природой легирующих элементов гомогенизация расплава производилась путем его существенного перегрева (на 200 °C) выше температуры плавления ниобата лития, экспозиции в течение 8 h и последующего быстрого охлаждения до температуры затравливания. Подобный подход способствует разрушению ассоциативных связей в расплаве ниобата лития [24], освобождению от газовых включений и стабилизации свойств расплава.

При одинаковых тепловых условиях и технологических режимах были выращены два кристал-

Таблица 1. Концентрация Gd в исходном расплаве ($[Gd]_L$), конусной и торцевой частях выращенных монокристаллов $LiNbO_3:B:Gd$ ($[Gd]_s$), изменение концентрации гадолиния по длине були (ΔC_{Gd}) и коэффициент распределения гадолиния (K_{DGd}).

Кристаллы $LiNbO_3:B:Gd$	Концентрация Gd, mol.%				K_{DGd}
	$[Gd]_L$	$[Gd]_s$ в конусе	$[Gd]_s$ в торце	$\Delta C_{Gd} = C_c - C_f$	
№ 1	0.62	0.51	0.52	−0.01	0.82
№ 2	0.64	0.53	0.55	−0.02	0.83

ла: $LiNbO_3:(0.58 \cdot 10^{-3} B_2O_3):(0.51 \text{ mol.}\% Gd_2O_3)$ и $LiNbO_3:(0.32 \cdot 10^{-3} B_2O_3):(0.53 \text{ mol.}\% Gd_2O_3)$ (далее — кристаллы $LiNbO_3:B:Gd(1)$ и $LiNbO_3:B:Gd(2)$ соответственно) диаметром ~ 35 mm и длиной цилиндрической части ~ 55 и ~ 45 mm, весом ~ 247 и 208 g соответственно. После выращивания первого кристалла в тигель загружали легированную шихту $LiNbO_3:B:Gd$ в количестве, равном весу выращенного монокристалла.

Результаты анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой содержания легирующих компонентов в конусной (C_c) и торцевой (C_f) частях монокристаллов $LiNbO_3:B:Gd(1)$ и $2)$ приведены в табл. 1, 2. Расчет исходной концентрации гадолиния в расплаве при выращивании второго монокристалла и коэффициента распределения (K_D) производился по методике, представленной в [13].

Концентрация гадолиния на поверхности и в объеме плава после выращивания монокристалла $LiNbO_3:B:Gd(2)$ составила $0.76 \text{ mol.}\%$ и $0.73 \text{ mol.}\%$ Gd_2O_3 соответственно, что характерно для распределения примеси в случае K_{0eff} меньше единицы [36]. Однако кристаллы $LiNbO_3:B:Gd(1)$ и $2)$ обладают высокой степенью химической однородности: изменение концентрации гадолиния по длине були для кристалла $LiNbO_3:B:Gd(1)$ составляет $-0.01 \text{ mol.}\%$ Gd_2O_3 , для кристалла $LiNbO_3:B:Gd(2)$ — $-0.02 \text{ mol.}\%$ Gd_2O_3 (табл. 1), что в большей степени соответствует характеру распределения примеси при $K_{0eff} = 1$.

Концентрация бора на поверхности и в объеме плава после выращивания монокристалла $LiNbO_3:B:Gd(2)$ составила $0.01 \text{ mol.}\%$ и $0.007 \text{ mol.}\%$ B_2O_3 соответственно, что приблизительно в три раза меньше исходной концентрации бора в шихте ($0.03 \text{ mol.}\%$ B_2O_3). Одновременно с этим содержание бора в кристалле $LiNbO_3:B:Gd(2)$ приблизительно в два раза меньше, чем в кристалле $LiNbO_3:B:Gd(1)$ (табл. 2).

Распределение бора вдоль оси роста кристалла $LiNbO_3:B:Gd(1)$ достаточно равномерное: разница концентраций составляет $0.00001 \text{ mol.}\%$ B_2O_3 . Для кристалла $LiNbO_3:B:Gd(2)$, выращенного в аналогичных условиях, содержание бора в конусной части були меньше, чем в кристалле $LiNbO_3:B:Gd(1)$, и снижается к ее торцу (табл. 2). В целом, учитывая незначительную концентрацию бора, входящего в структуру кристалла, можно утверждать, что подобранные тепловые

Таблица 2. Концентрация бора в конусной и торцевой частях монокристаллов ($[B]_s$, mol.%), выращенных из шихты, содержащей $0.03 \text{ mol.}\%$ B_2O_3 и $0.62 \text{ mol.}\%$ Gd_2O_3 , и изменение концентрации бора по длине були (ΔC_B)

Кристаллы $LiNbO_3:B:Gd$	Концентрация B, mol.%		
	$[B]_s$ в конусе	$[B]_s$ в торце	$\Delta C_B = C_c - C_f$
№ 1	0.00058	0.00057	0.00001
№ 2	0.00032	0.00024	0.00008

условия и технологические режимы роста кристаллов $LiNbO_3:B:Gd(1)$ и $2)$ корректны.

Согласно фазовой диаграмме системы $Li_2O-Nb_2O_5-B_2O_3$, бор не должен входить в структуру кристалла ниобата лития, поскольку фаза $LiNbO_3$ не имеет области растворимости бора в твердом состоянии [37]. Бор входит в структуру кристаллов $LiNbO_3:B$ на уровне следовых количеств [24]. Причиной снижения концентрации бора в кристалле $LiNbO_3:B:Gd(2)$ может быть длительный, но необходимый перегрев расплава перед выращиванием монокристалла, который в сочетании изначально малой концентрацией бора в шихте ($0.03 \text{ mol.}\%$ B_2O_3) приводит интенсивному испарению неметалла в процессе выращивания монокристаллов. Это подтверждается уменьшением содержания бора в объеме плава.

Была проведена оценка оптического качества кристаллов $LiNbO_3:B:Gd(1)$ и $2)$ по количеству центров рассеяния в объеме кристалла. Наличие центров рассеяния в кристаллах обусловлено микродефектами структуры, которые выглядят в лазерном луче как отдельные светящиеся точки или их скопления. К появлению центров рассеяния может приводить в том числе наличие остаточной доменной структуры в кристаллах после проведения процедуры монодоменизации. В монокристалле $LiNbO_3:B:Gd(1)$ точечные и протяженные дефекты в виде центров рассеяния практически полностью отсутствуют. В монокристалле $LiNbO_3:B:Gd(2)$ средняя плотность микродефектов в виде центров рассеяния составляет $\sim 7.22 \text{ cm}^{-3}$. Таким образом, оба кристалла соответствуют требованиям, предъявляемым к кристаллам оптического качества (средняя плотность центров рассеяния менее 10 cm^{-3}).

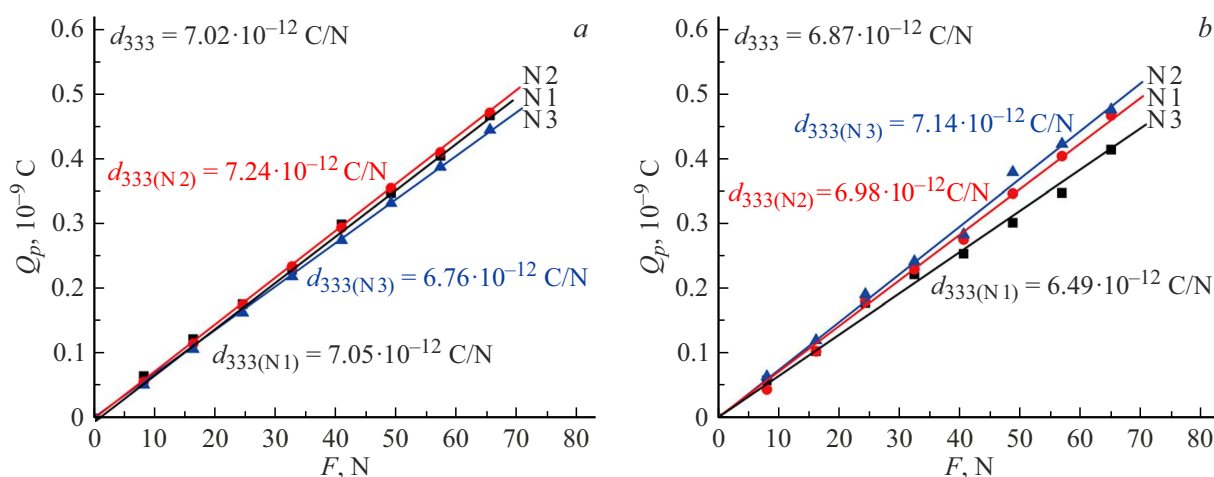


Рис. 2. Зависимость $Q_p(F)$ для кристаллов: $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ — a ; $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(2)$ — b .

Выращенный полидоменный монокристалл ниобата лития в исходном состоянии (до прохождения процедуры монодоменизации), как правило, не обладает пьезоэффектом. В этом случае макроскопическая характеристика пьезоэлектрических свойств — величина компонент пьезоэлектрического тензора в том числе величина пьезомодуля, $d_{333} \approx 0$. ВТЭДО приводит к появлению отчетливого пьезоэлектрического отклика в кристаллах ниобата лития. На рис. 2 в качестве примера представлена зависимость поляризационного заряда Q_p от прилагаемой в направлении полярной оси кристалла силы F после проведения ВТЭДО для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ и 2). По результатам трех измерений величина пьезомодуля d_{333} монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ составила $\sim 7.02 \cdot 10^{-12}$ C/N (рис. 2, a). Это свидетельствует о сравнительно высокой степени униполярности кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$. Достичь более высокого значения пьезомодуля возможно путем корректировки температурного диапазона приложения электрического поля и режимов ВТЭДО.

Среднее по результатам трех измерений значение пьезомодуля d_{333} для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(2)$ несколько ниже, чем для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$, и составляет $\sim 6.87 \cdot 10^{-12}$ C/N (рис. 2, b). Это может быть связано с незначительным увеличением концентрации гадолиния в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(2)$ (табл. 1). Причем на графике зависимости $Q_p = f(F)$ кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(2)$ наблюдаются скачки поляризационного заряда Q_p и некоторое отклонение графиков от линейности, что свидетельствует о влиянии создаваемого нагрузкой электрического поля на остаточные микродомены и неуравновешенные заряды, оставшиеся после прохождения процесса монодоменизации. Исследование микроструктуры данных кристаллов в сравнении с кристаллом $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.42 \text{ mol.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3)$, полученным методом прямого легирования, выполнено методом оптической микроскопии и приведено ниже.

Структурные дефекты в кристаллах LiNbO_3 по стадии их появления в процессе получения кристаллического материала можно разделить на ростовые и технологические. Первый тип дефектов — это дефекты, возникающие непосредственно в процессе выращивания кристаллов ниобата лития, обусловлены термодинамическими свойствами системы расплав-растущий кристалл. Количество и конфигурация подобных дефектов зависит от термодинамических особенностей процесса кристаллизации, и соответственно от типа исходных компонентов, тепловых и кинетических условий выращивания, термической предыстории расплава и его химического состава. С ростовой дефектной структурой непосредственно связана макро- и микродоменная структура кристаллов ниобата лития, возникающая в процессе фазового перехода кристалла из параэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние, а также субструктура кристалла. Изменение ростовой дефектной структуры кристаллов LiNbO_3 происходит в результате послеростовой термической и электротермической обработки. Такая обработка, как правило, сопровождается существенной трансформацией ростовой дефектной структуры (точечных и протяженных дефектов, дислокаций, макро- и микродоменов, макро- и микродоменных границ, блочной субструктуры, сегрегации примесей, включений второй фазы и т.п.) вплоть до полного исчезновения некоторых типов дефектов. Так, пьезомодуль d_{333} кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ после монодоменизации увеличился с ~ 0 до $\sim 7 \cdot 10^{-12}$ C/N (рис. 2), что обусловлено исчезновением большей части ростовой доменной макро- и микроструктуры в процессе электротермической обработки. При послеростовой обработке могут возникать новые типы структурных дефектов, количество и конфигурация которых определяется технологическими параметрами процессов термической и электротермической обработки, типом и концентрацией легирующих примесей. Такие дефекты, возникающие в процессе трансформации ростовой дефектной структуры

или вновь образующиеся в результате послеростовой термической и электротермической обработки и, как правило, отсутствующие в as-grown кристаллах LiNbO_3 , не подвергавшихся послеростовой обработке, можно условно называть технологическими.

Исследование методом оптической микроскопии макро- и микроструктуры as-grown кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (1 и 2) в сравнении с кристаллом $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.42 \text{ mol.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3)$ до перевода в монокристаллическое состояние позволило оценить влияние присутствия бора в расплаве на конфигурацию ростовой макро- и микродефектной структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$. В случае, когда коэффициенты распределения легирующих добавок заметно меньше единицы и радикально отличаются по величине (табл. 1, 2), крайне важна дополнительная информация о механизмах роста кристаллов в зависимости от типа и концентрации легирующих добавок. Более того, вид макро- и микродефектной структуры кристаллов позволяет получить дополнительную информацию о физико-химических характеристиках системы кристалл-расплав и механизмах кристаллизации. На рис. 3 приведена макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.42 \text{ mol.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3)$.

Домённая структура кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ X-среза подобна домённой структуре кристаллов ниобата лития, легированных любыми другими редкоземельными примесями. Так, макроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.42 \text{ mol.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3)$ X-среза образована полосами роста со сложными изрезанными домёнными границами. Фрагмент такой полосы роста показан на

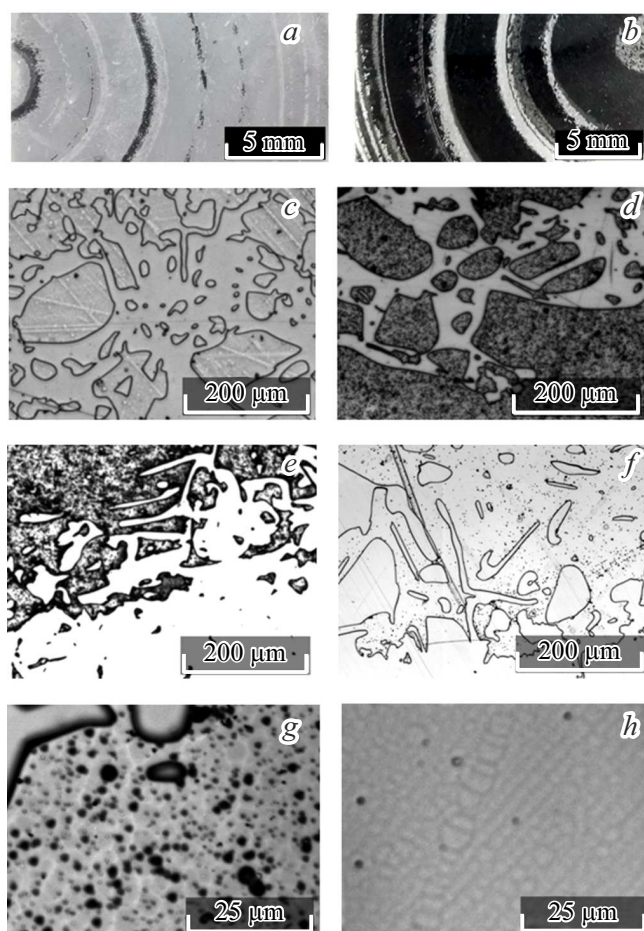


Рис. 4. Макро- (a–f) и микроструктура (g, h) кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (1) (левый столбец) и $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (2) (правый столбец) до процедуры ВТЭДО.

рис. 3, a. Кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.42 \text{ mol.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3)$ отличается высокой склонностью к трещинообразованию. Так, на Z-срезе кристалла наблюдаются значительные области, занимаемые сетками напряжений (рис. 3, b), сколами, трещинами и лакунами (рис. 3, c, d), скоплениями треугольных доменов на фоне выделения второй фазы (рис. 3, e). Ячейки субструктуры кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.42 \text{ mol.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3)$ сильно различаются по размерам и форме, а на их фоне отчетливо фиксируются микродомены противоположного знака (рис. 3, f). Все это свидетельствует о сильно напряженном состоянии кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.42 \text{ mol.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3)$.

В отличие от кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ [24] исследования кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (1 и 2) не выявили оптических девиаций и эффектов двойникования (рис. 4). При исследовании пластинок полярного Z-среза взаимно противоположное кристаллографическое направление доменов разного знака позволяет при травлении получить достаточно четкую картину сегнетоэлектрической макродоменной структуры (рис. 4, a, b). Для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ на пластинах, вырезанных перпен-

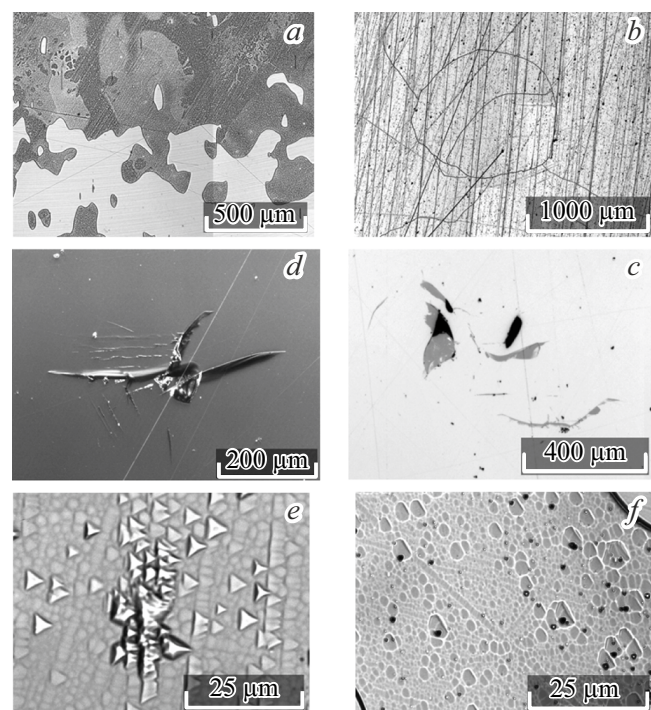


Рис. 3. Макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.42 \text{ mol.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3)$ X (a) и Z-срезов (b–f).

дикулярно оси роста, расположение неперидических концентрических макродоменов разного знака (полос роста) с размытыми доменными границами типично для кристаллов ниобата лития, легированных редкоземельными элементами (РЗЭ) (рис. 4, *a, b*). По-видимому, как и для кристаллов ниобата лития, легированных любыми другими РЗЭ, макродоменная структура Z-среза кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ повторяет форму изотермы на границе раздела фаз, а конкретное расположение макродоменов (концентрических полос роста) определяется конвекционными процессами в расплаве. Макроструктура центральной части пластин схожа у обоих образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ и состоит из смешанной доменной структуры с некоторыми признаками процессов самоорганизации (рис. 4, *c–f*).

Микроструктура образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (1 и 2) имеет существенные различия. Так, в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (1) не обнаружена выраженная ячеистая субструктура кристалла (рис. 4, *g*). В то же время в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (2) субструктура кристалла отчетливо просматривается с возможностью подсчета среднего размера ячеек (около $3.4\text{ }\mu\text{m}$, рис. 4, *h*). На микроуровне структура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (2) (рис. 4, *h*) более однородная и равновесная по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (1) (рис. 4, *g*) и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.42\text{ mol.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3)$ (рис. 3, *e, f*) — не содержит скоплений треугольных микродоменов, наблюдаемых на микроуровне. Ячейки структуры в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (2) (рис. 4, *h*) в среднем достаточно упорядоченные. Количество, распределение и размер „борных“ микропор (менее $1\text{ }\mu\text{m}$), обнаруженных после травления образцов, демонстрирует более сбалансированное состояние для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (2) (рис. 4, *h*), чем для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (1) (рис. 4, *g*).

В то же время кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (2) содержит дефекты мезоуровня, проявляющиеся в локальном формировании неоднородностей с некогерентными или полугогерентными границами (рис. 5). Были обнаружены дефекты двух типов: мезообласти микрон неоднородностей (рис. 5, *a*) и выраженные „пятнистые“ неоднородности (рис. 5, *b*). Подобные типы мезодефектов свидетельствуют обычно о возможности формирования в этой области кристалла второй фазы. В кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (1) подобные дефекты мезоуровня обнаружены не были.

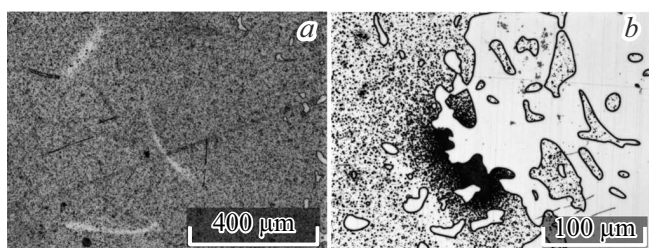


Рис. 5. Дефекты мезоуровня в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (2) до процедуры ВТЭДО.

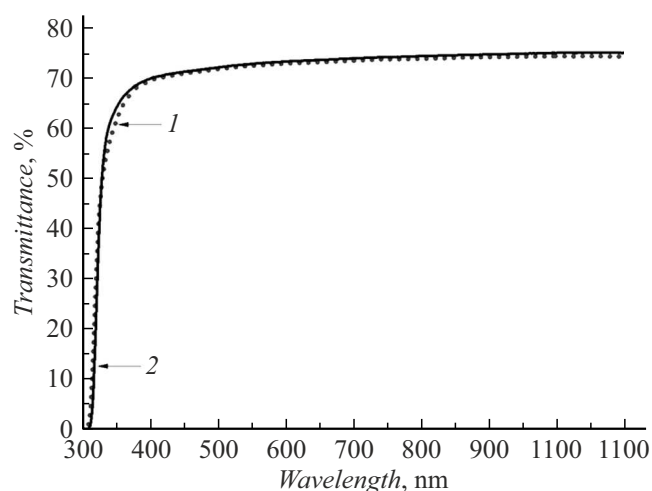


Рис. 6. Спектры пропускания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.42\text{ mol.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3)$ (1) и $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (1) (2). Толщина образцов $\sim 1\text{ mm}$.

Таким образом, по макроструктуре образцы кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (1 и 2) весьма сходны. В то же время на микро- и мезоуровнях присутствуют существенные отличия. Микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (2) более равновесная, чем у кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (1). В то же время на мезоуровне кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (2) наблюдаются отчетливо выраженные неоднородности, которые отсутствуют в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (1). Введение бора в шихту улучшило макросостояние кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$, снизив уровень напряжений по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.42\text{ mol.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3)$, но суммарное влияние двух примесей создало условия для формирования второй фазы с полугогерентными границами, т. е. появление химической неоднородности может трансформироваться в структурную неоднородность, создавая вторую фазу.

На рис. 6 приведены спектры пропускания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.42\text{ mol.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (1). Сравнение приведенных спектров показывает слабое влияние примеси бора на коэффициент пропускания, форму и положение спектров. Это дополнительно подтверждают и рассчитанные значения края поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.42\text{ mol.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (1). Край поглощения кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.42\text{ mol.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3)$ составляет $\sim 310.0\text{ nm}$, а кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (1) — $\sim 311.3\text{ nm}$. Спектр пропускания кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (2) очень близок к спектру пропускания кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (1) и на рис. 6 не приведен.

Анализ макро- и микроструктуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ и их спектров пропускания позволяет сделать вывод, что совместное легирование РЗЭ (Gd) и неметаллическим элементом (B) позволяет получить монокристалл с параметрами оптического пропускания, сходными с кристаллом $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$, и

при этом свободным от механических и структурных напряжений. Можно закономерно предположить, что некоторое снижение концентрации гадолиния улучшит микроструктуру кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$, избавив от предвыделений второй фазы (кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(2)$ (рис. 5).

Контроль оптической однородности кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1$ и $2)$ осуществлялся методом лазерной коноскопии. Коноскопический контроль оптических свойств кристаллов ниобата лития является наглядным и доступным методом исследования, что обусловлено связью вида, структуры и свойств коноскопической картины со строением, оптическими свойствами, ориентацией кристалла, а также наличием в нем механических напряжений и различного рода точечных и протяженных дефектов [38,39]. Коноскопические картины, полученные при малой мощности лазерного излучения (~ 1 мВт), отражают состояние дефектности кристалла в отсутствие эффекта фоторефракции, в то время как коноскопические картины, зарегистрированные при большой мощности лазерного излучения (~ 90 мВт), отражают как собственную, так и наведенную лазерным излучением дефектность кристалла. На рис. 7 представлены коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ (1 и 2) после процедуры ВТЭДО, полученные при исследовании пластин толщиной 3 мм.

Результаты лазерного сканирования по плоскости входной грани исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1$ и $2)$ показали, что оба кристалла являются оптически однородными. На рис. 7 представлены коноскопические картины двух видов — соответствующие как одноосным кристаллам (1, 3, 5–8), так и кристаллам, обладающим незначительными признаками аномальной двуосности (2, 4). Коноскопические картины (1, 3, 5–8) имеют 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. Именно такой вид коноскопических картин свидетельствует о сравнительно высокой оптической однородности образцов и хорошем оптическом качестве кристалла. Коноскопические картины (2, 4) содержат незначительные признаки аномальной оптической двуосности, при которой появляется небольшая деформация в центре черного „мальтийского креста“ в виде смещения (без разрыва) от центра фрагментов креста в вертикальном направлении, соответствующем направлению деформации оптической индикатрисы кристалла. Изохромы приобретают очень слабую эллиптичность, сохраняя правильную геометрическую форму (рис. 7 (2, 4)).

Коноскопические картины исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1$ и $2)$ (рис. 7) схожи с коноскопическими картинами беспримесного кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ и гораздо менее дефектны, чем коноскопические картины кристалла стехиометрического состава ($\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1$) [35]. Коноскопические картины кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ как при мощности 1 мВт, так и при

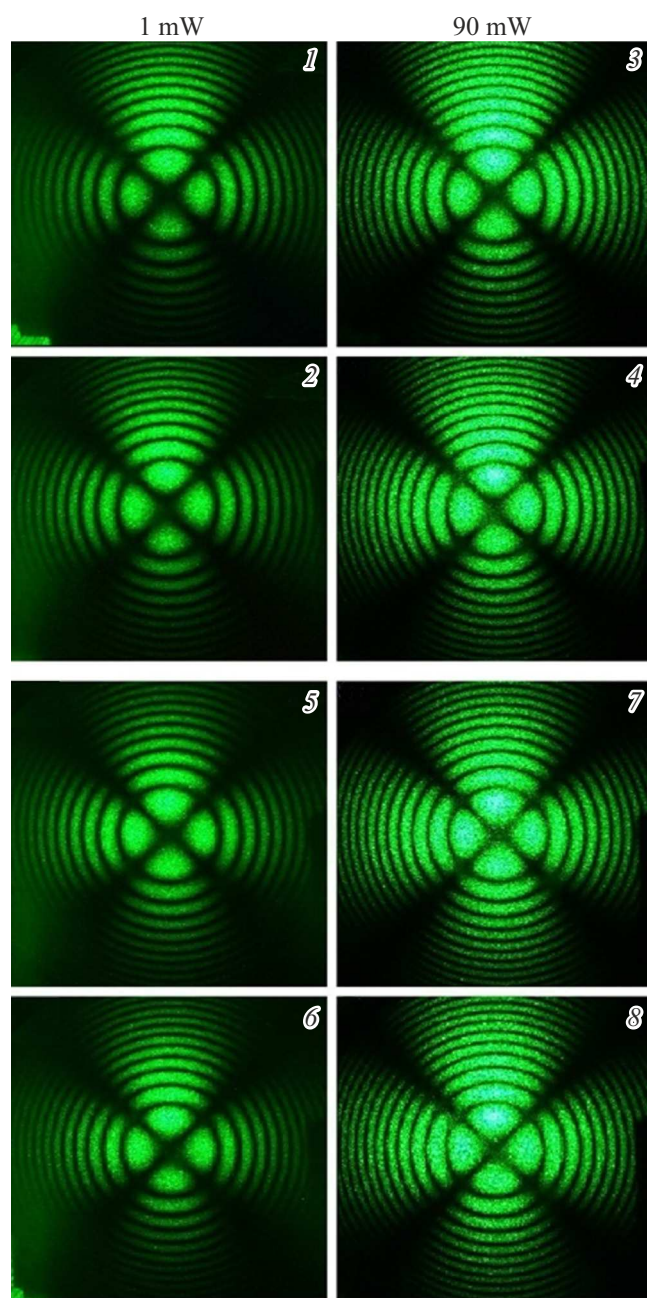


Рис. 7. Коноскопические картины кристаллов: 1–4 — $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$, 5–8 — $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(2)$ после процедуры ВТЭДО, полученные при сканировании по плоскости входной грани лазерным излучением мощностью 1 мВт (1, 2, 5, 6) и 90 мВт (3, 4, 7, 8). Толщина пластин — 3 мм. Ось Z перпендикулярна плоскости рисунка. $\lambda = 532$ нм.

90 мВт значительно размыты, имеются значительные признаки аномальной оптической двуосности, деформации всех ветвей „мальтийского креста“, причем дефекты коноскопических картин значительно усиливаются при увеличении мощности лазерного излучения, что связано с наличием фоторефрактивного отклика кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ [35]. Таким образом, по оптической однородности кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1$ и $2)$ близки к кри-

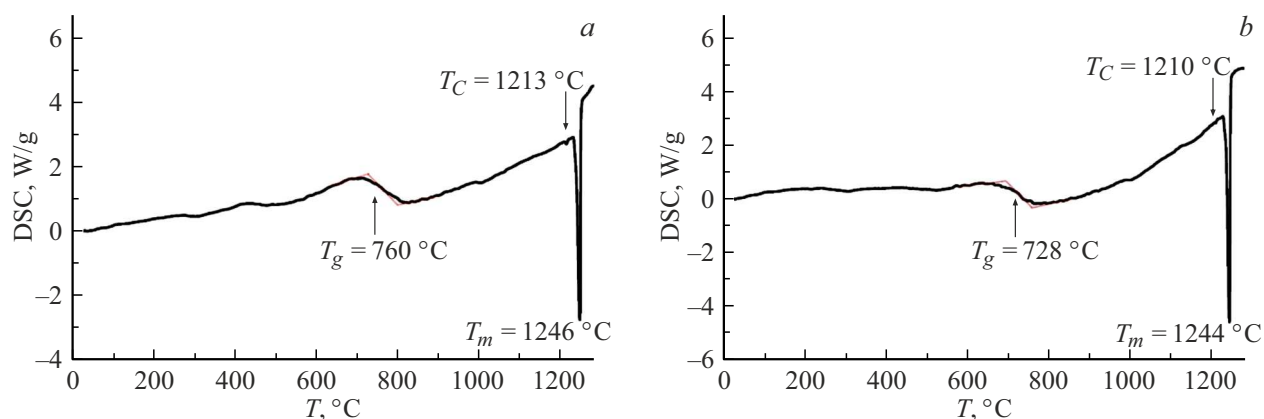


Рис. 8. Кривые DSC кристаллов: *a* — $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$, *b* — $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(2)$.

сталлу $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ и значительно превосходят кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$.

Из рис. 7 следует, что коноскопические картины кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(2)$ более совершенны по сравнению с коноскопическими картинками кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$. Это свидетельствует о более высокой степени оптической однородности кристалла двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(2)$.

Появление областей аномальной оптической двуосности на коноскопических картинах обычно связано с существованием локальных областей оптической неоднородности в кристалле, обладающем двулучепреломлением. Для легированных кристаллов ниобата лития это может быть связано с сегрегацией примеси в кристалле, особенно при значительных концентрациях легирующих катионов. В соответствии с результатами оптической микроскопии (рис. 4, 5), полученными на образцах кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ до процедуры ВТЭДО, было ожидаемо, что коноскопический анализ покажет более высокую степень оптической однородности кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$, поскольку в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(2)$ содержатся дефекты мезоуровня, проявляющиеся в формировании неоднородностей с некогерентными или полуккогерентными границами. Подобные типы мезодефектов предполагают возможность формирования в этой области кристалла второй фазы, что приводит к изменению упругих характеристик кристалла и появлению механических напряжений, локально искажающих оптическую индикатрису оптически одноосного кристалла [35]. Однако метод лазерной коноскопии показал, что кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(2)$ обладает более высокой степенью оптической однородности. Это может быть следствием перераспределения дефектов в результате проведения ВТЭДО.

Структурные перестройки и фазовые переходы в кристаллах можно выявить с использованием термического анализа. На рис. 8 представлены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ и (2) . На кривых нагрева обна-

руживается тепловой эффект в области температур $T = 720^\circ\text{C} - 760^\circ\text{C}$, температура которого зависит от концентрации легирующей примеси. Вид данного теплового эффекта схож с процессом стеклования. Подобный эффект может объясняться наличием легирующей примеси бора, которая является стеклообразующим компонентом и сильным комплексообразователем. Это подтверждается работой [40], в которой проводили исследование стекол на основе кристалла ниобата лития и оксида бора, а также литий-ниобий-борного стекла. В данной работе метод DSC выявил подобный тепловой эффект в близкой температурной области [40]. Наше исследование показало, что уменьшение содержания бора в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(2)$ (табл. 2) приводит к снижению температуры стеклования с $T_g = 760^\circ\text{C}$ в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ до $T_g = 728^\circ\text{C}$ (рис. 8).

В области температур $T = 1210^\circ\text{C} - 1213^\circ\text{C}$ обнаруживается перегиб, обусловленный сегнетоэлектрическим фазовым переходом (СЭФП) второго рода в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ и (2) (рис. 8). Способ определения температуры Кюри в кристаллах ниобата лития по кривым термического анализа представлен в работе [26]. Для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ СЭФП наблюдается при меньшей температуре и, соответственно, T_C составляет $\sim 1189^\circ\text{C} - 1190^\circ\text{C}$ [24], что заметно меньше, чем для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ и (2) (рис. 8).

Как известно, T_C может изменяться с изменением стехиометрии кристалла ниобата лития, а также типа и концентрации легирующей примеси [9,23,26]. Таким образом, T_C кристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ и (2) составляет $\sim 1210^\circ\text{C} - 1213^\circ\text{C}$ (рис. 8), в то время как для кристаллов одинарного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ $T_C \sim 1189^\circ\text{C} - 1190^\circ\text{C}$ [24], а для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ $T_C \sim 1135^\circ\text{C}$ [23]. В то же время T_C кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ составляет $\sim 1145^\circ\text{C}$ [24]. Таким образом, здесь мы не наблюдаем аддитивного влияния примеси на T_C , подобно аддитивному влиянию примесей тантала и магния на T_C кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Ta}:\text{Mg}$ [26]. Несмотря на то что трехвалентные

примеси, подобные Gd^{3+} , преимущественно встраиваются в литиевые октаэдры O_6 идеальной структуры кристалла $LiNbO_3$ [41], снижая содержание точечных дефектов Nb_{Li} , примесь гадолиния, как и примеси других РЗЭ, уменьшает температуру Кюри [23]. В свою очередь, присутствие бора в расплаве позволяет радикально снизить в кристаллах $LiNbO_3$ содержание дефектов Nb_{Li} и приблизить состав кристалла к стехиометрическому ($R = 1$) путем связывания избыточного ниобия в расплаве конгруэнтного состава в прочные комплексы, которые не участвуют в процессе кристаллизации [24]. Таким образом, выбранное в настоящей работе сочетание типа и концентрации легирующих примесей (В и Gd) привело к формированию таких ионных комплексов в расплаве конгруэнтного состава, которые в большей степени, чем при использовании расплава, содержащего только бор, приблизили состав кристалла ниобата лития к стехиометрическому, т.е. в данном случае наблюдается синергетический эффект влияния примесей, что открывает новые возможности в разработке технологий синтеза функциональных материалов на основе ниобата лития с заданными характеристиками.

Эндотермический эффект высокой интенсивности (рис. 8) связан с плавлением кристаллов $LiNbO_3:B:Gd(1 \text{ и } 2)$ и обнаруживается при температуре $T_m = 1244^\circ C - 1246^\circ C$. Разница в концентрации легирующей добавки (табл. 1, 2) практически не влияет на температуру плавления кристаллов $LiNbO_3:B:Gd(1 \text{ и } 2)$ (рис. 8). При этом температура плавления кристаллов $LiNbO_3:B$ составляет $\sim 1262^\circ C - 1264^\circ C$, а кристалла $LiNbO_{3cong}$ — $\sim 1257^\circ C$ [24]. Снижение температуры плавления кристаллов $LiNbO_3:B:Gd(1 \text{ и } 2)$, вероятно, обусловлено существенным изменением физико-химических характеристик расплава системы $Li_2O-Nb_2O_5-Gd_2O_3-B_2O_3$ при образовании содержащих бор и гадолиний ионных комплексов.

Кристалл $LiNbO_3$, как нестехиометрическая фаза переменного состава, обладает достаточно высокой степенью дефектности [4,14,24]. Собственные и примесные дефекты оказывают заметную роль в формировании физических свойств кристалла ниобата лития [42]. В связи с этим исследование свойств кристаллов $LiNbO_3$ необходимо проводить в тесной взаимосвязи с особенностями их дефектной структуры. В процессе выращивания кристалла $LiNbO_{3cong}$, обладающего дефицитом Li, катионы ниобия частично внедряются в больший по объему литиевый октаэдр O_6 , в результате чего в структуре кристалла формируются глубокие ловушки электронов — точечные дефекты Nb_{Li}^{4+} . Для сохранения электронейтральности в кристалле образуются вакансии в литиевых позициях (V_{Li}^-). Согласно сплит-модели Li-вакансий, катионная подрешетка кристалла $LiNbO_{3cong}$ содержит $\sim 1 \text{ mol.}\%$ точечных дефектов Nb_{Li}^{4+} и $\sim 4 \text{ mol.}\%$ точечных дефектов V_{Li}^- [43,44]. Отрицательно заряженная литиевая вакансия притягивает положительно заряженный ион водорода, связанный в структуре кристалла с ионом кислорода водородной

связью [45,46]. В результате в структуре кристалла образуется комплексный дефект ($V_{Li}-OH$). Аналогичным образом в структуре кристалла $LiNbO_3$ образуются комплексные дефекты $Nb_{Li}-OH$, $Gd_{Li}-OH$ и др., влияющие на преобразование и генерацию кристаллом лазерного излучения, термическую фиксацию голограмм, фотолюминесценцию, эффект фоторефракции и проводимость кристалла [4,45,46].

Концентрацию гидроксильных групп в кристалле ниобата лития, связанных с различными дефектами структуры кристалла, можно определить с помощью ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний OH-групп. Комплексному дефекту ($V_{Li}-OH$) на спектрах ИК-поглощения соответствуют полосы с частотами 3467, 3480 и 3489 cm^{-1} и полушириной около $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$. Число собственных дефектов Nb_{Li} в кристаллах $LiNbO_3$ уменьшается при увеличении величины R , которую можно увеличивать, в том числе путем введения в структуру кристалла легирующих добавок [24]. Причем присутствие в конгруэнтном расплаве легирующей примеси бора позволяет заметно уменьшить число точечных дефектов Nb_{Li}^{4+} [24].

На рис. 9 приведены ИК-спектры поглощения в области валентных колебаний OH-групп кристаллов двойного легирования $LiNbO_3:B:Gd(1 \text{ и } 2)$, а также кристалла $LiNbO_{3cong}$, выбранного в настоящей работе в качестве объекта сравнения. Основные параметры спектральных линий, а также концентрация гидроксильных групп в исследованных кристаллах, представлены в табл. 3. Количество линий поглощения в ИК-спектрах одинаково, что свидетельствует о равном числе неэквивалентных позиций атомов водорода в структуре исследуемых кристаллов ниобата лития (табл. 3). Из рис. 9 и табл. 3 видно, что в ИК-спектрах поглощения кристаллов $LiNbO_3:B:Gd(1 \text{ и } 2)$ наблюдаются некоторые отличия по сравнению с ИК-спектром кристалла $LiNbO_{3cong}$, — изменение интенсивности и полуширины компонент линий поглощения. Полученные данные свидетельствуют об изменении состояния дефектной структуры кристаллов $LiNbO_3:B:Gd(1 \text{ и } 2)$, обусловленной присутствием гидроксильных групп OH, синергетическим эффектом совместного легирования конгруэнтного расплава ниобата лития бором и гадолинием. В частности, величина R кристалла двойного легирования близка к единице.

Легирование кристалла $LiNbO_3$ катионами Gd^{3+} , в свою очередь, приводит к изменению длин связей $\langle Gd-O \rangle$, $\langle O-O \rangle$ и к искажению кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 ($Me-Li, Nb$, примесный металл), ответственных за нелинейно-оптические и сегнетоэлектрические свойства кристалла [45,46]. Эти эффекты приводят к разупорядочению структуры кристалла и проявляются в увеличении полуширины некоторых линий поглощения в ИК-спектрах кристаллов $LiNbO_3:B:Gd$ относительно спектра кристалла $LiNbO_{3cong}$ (рис. 9, табл. 3).

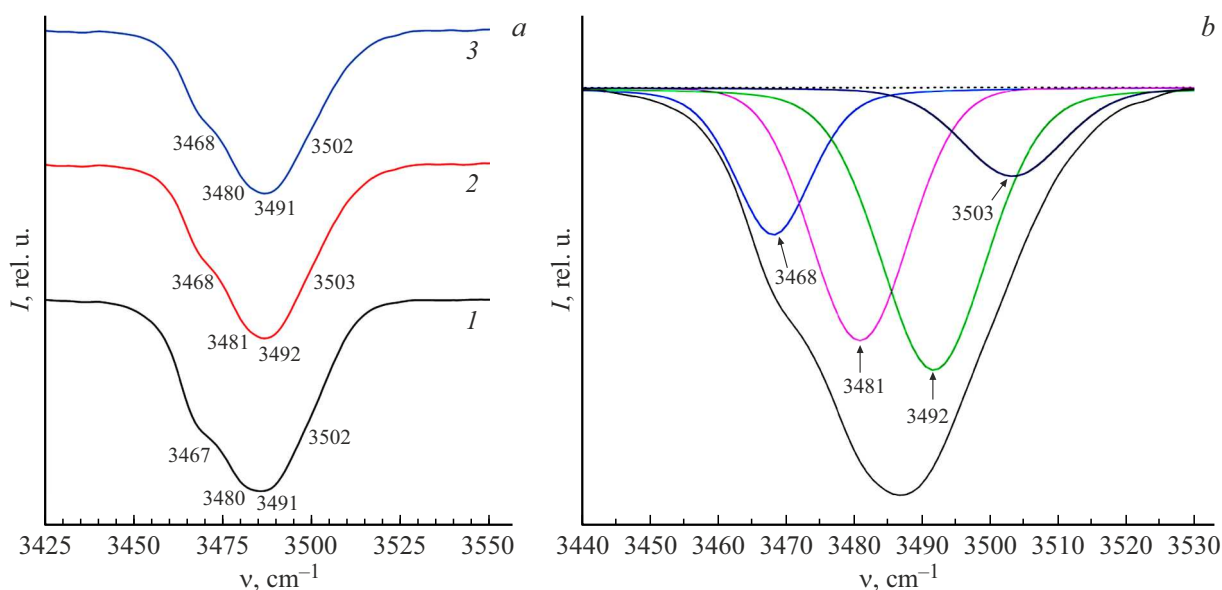


Рис. 9. Спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH-групп (а) кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ — 1, $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ — 2, $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(2)$ — 3 и разложение полосы (б) ИК-спектра поглощения кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ на компоненты.

На основе ИК-спектров поглощения нами была рассчитана объемная концентрация OH-групп в исследованных кристаллах разного состава по методу Клавира [34]. В кристаллах двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1$ и $2)$ концентрация OH-групп существенно больше, чем в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ (табл. 3). Потенциально катионы Gd^{3+} могут занимать одну из трех возможных позиций в структуре кристалла LiNbO_3 : основные октаэдрические позиции лития, ниобия, либо внедряться в вакантные октаэдры [47]. Расположение в относительно малоразмерном свободном октаэдре катиона Gd^{3+} маловероятно по причине его большего ионного радиуса $\sim 0.94 \text{ \AA}$ [48]. В то же время известно, что легирующие катионы металлов при сравнительно невысоких концентрациях предпочтительно внедряются в основные октаэдрические позиции лития по причине того, что литиевый октаэдр имеет больший размер, чем ниобиевый [4,49]. Однако незначительное количество легирующих РЗЭ в определенном диапазоне концентраций может локализоваться и в ниобиевом октаэдре структуры кристалла [50]. При вытеснении точечного дефекта Nb_{Li} ионом Gd^{3+} избыток положительного заряда $\text{Gd}_{\text{Li}}^{2+}$ компенсируется двумя отрицательными точечными дефектами V_{Li}^- . Для сохранения электронейтральности в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ каждый структурный дефект $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ компенсируется четырьмя точечными дефектами V_{Li}^- [4]. Таким образом, количество дефектных центров V_{Li}^- , которые могут притягивать атом водорода и сформировать комплексный дефект $(\text{V}_{\text{Li}}-\text{OH})$, в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ должно быть меньше, чем в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ (табл. 3). В работе [24] было установлено, что концентрация гидроксильных групп OH в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ разного состава зависит от concentra-

ции оксида бора в шихте, из которой были выращены боросодержащие кристаллы, и варьируется от $3.4 \cdot 10^{17}$ до $6.4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, т.е. она или близка или почти в два раза превышает концентрацию гидроксильных групп в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$. При этом кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ имеют величину $R \approx 1$ и существенно более низкую концентрацию точечных структурных дефектов Nb_{Li} и V_{Li} по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ [24]. Таким образом, увеличение концентрации гидроксильных групп в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1$ и $2)$ обусловлено, по-видимому, не структурными, а физико-химическими и технологическими факторами. Действительно, твердофазный синтез шихты для выращивания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ происходит из смеси оксидов и борной кислоты: $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-Gd}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$, т.е. при синтезе шихты применяется водородсодержащий компонент, что определяет повышение концентрации OH-групп в кристалле (табл. 3).

Стойкость кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1$ и $2)$ к повреждению лазерным излучением была исследована методом ФИРС. На рис. 10 представлены временные зависимости картин ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1$ и $2)$. Из рис. 10 видно, что для исследованных кристаллов, даже после облучения в течение 6 min лазерным излучением ($p = 6.3 \text{ W/cm}^2$), наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах, при этом спекл-структура индикатрисы ФИРС не раскрывается. Схожая картина ФИРС наблюдается и в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ [35]. Поскольку раскрытие спекл-структуры ФИРС является следствием эффекта фоторефракции, можно заключить, что в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1$ и $2)$ отсутствует эффект фоторефракции при использованной нами интенсивности

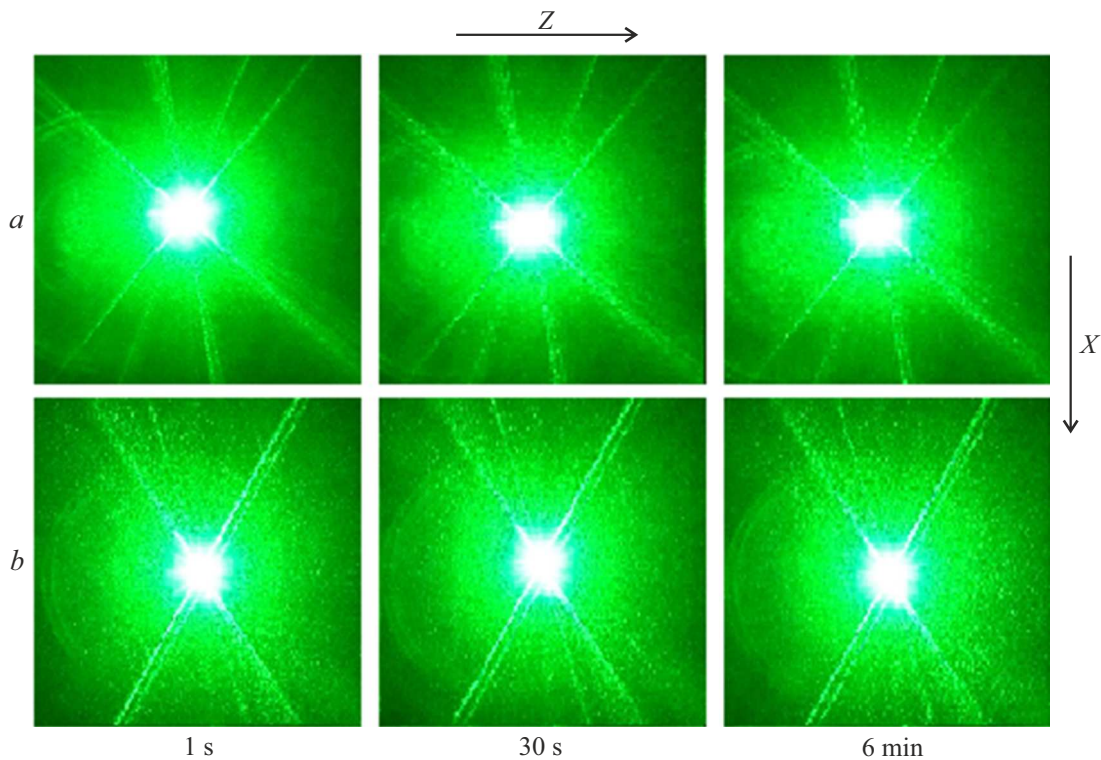


Рис. 10. Картины ФИРС кристаллов: LiNbO₃:B:Gd(1) — *a*, LiNbO₃:B:Gd(2) — *b*. $\lambda = 532\text{ nm}$. $P = 6.3\text{ W/cm}^2$.

Таблица 3. Значения частот (ν , cm^{-1}), ширин (S , cm^{-1}) и интенсивностей (I , rel.u.) линий в ИК-спектрах поглощения, концентрации ОН-групп (C(ОН)/cm^3) в кристалле LiNbO₃cong и кристаллах двойного легирования LiNbO₃:B:Gd(1 и 2) при $t = 25^\circ\text{C}$

Кристаллы	ν	I	S	C(ОН)/cm^3
LiNbO ₃ cong	3467	12.18	14.00	$3.26 \cdot 10^{17}$
	3480	16.54	16.95	
	3491	17.75	17.94	
	3502	5.96	14.40	
LiNbO ₃ :B:Gd(1)	3468	8.33	13.42	$4.36 \cdot 10^{17}$
	3481	14.21	16.80	
	3492	15.80	18.44	
	3503	4.96	17.69	
LiNbO ₃ :B:Gd(2)	3468	7.94	13.22	$4.05 \cdot 10^{17}$
	3480	13.44	15.93	
	3491	14.64	16.92	
	3502	6.56	17.72	

лазерного излучения. Для сравнения ФИРС кристалла LiNbO₃stoich [35] значительно отличается от ФИРС кристаллов LiNbO₃cong [35] и LiNbO₃:B:Gd(1 и 2), рис. 10:

в течение первых 30s картина рассеяния кристалла LiNbO₃stoich [35] из округлой формы трансформируется в овал, вытянутый вдоль полярной оси кристалла, через 240s в стационарном состоянии форма спекл-структуры ФИРС кристалла LiNbO₃stoich приобретает вид асимметричной восьмерки относительно нормали к главному сечению кристалла, вследствие изменения показателя преломления, угол рассеяния составляет 56°. Кристалл LiNbO₃stoich отличается высокоупорядоченной катионной подрешеткой, однако обладает неоднородным показателем преломления вдоль полярной оси, высокой концентрацией дефектов с локализованными на них электронами и гораздо большим эффектом фото-рефракции и ФИРС, чем кристаллы LiNbO₃cong [35] и LiNbO₃:B:Gd(1 и 2) (рис. 10), что может существенно снизить эффективность нелинейно-оптических преобразований. Таким образом, сочетание двух нефоторефрактивных примесей различной химической природы при предложенном соотношении их концентраций и использованных технологических параметров роста приводят к получению нелинейно-оптических кристаллов LiNbO₃:B:Gd с высокой оптической однородностью и стойкостью к оптическому повреждению.

Закключение

Из смеси особо чистых компонентов Li₂CO₃:Nb₂O₅:Gd₂O₃:H₃BO₃ синтезирована гранулированная монофазная шихта ниобата лития

$\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$. Методом Чохральского из расплава получены кристаллы двойного легирования

$\text{LiNbO}_3:(0.58 \cdot 10^{-3} \text{ B}_2\text{O}_3):(0.51 \text{ mol.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3)$ и

$\text{LiNbO}_3:(0.32 \cdot 10^{-3} \text{ B}_2\text{O}_3):(0.53 \text{ mol.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3)$ –

$\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(2)$,

характеризующиеся высокой композиционной однородностью вдоль оси роста и высоким оптическим качеством. Установлено уменьшение концентрации бора в расплаве в процессе получения монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ и (2) при исходной концентрации бора в шихте $0.03 \text{ mol.}\% \text{ B}_2\text{O}_3$ практически в три раза, что связано с испарением бора в процессе подготовки расплава и выращивания кристаллов.

Методом оптической микроскопии исследована макро- и микроструктура кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ и (2) до ВТЭДО и проведено ее сравнение с макро- и микроструктурой кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.42 \text{ mol.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3)$. Это позволило оценить влияние химического состава кристаллов на конфигурацию ростовой дефектной структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ и (2) . По макроструктуре образцы кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ и (2) весьма сходны. В то же время на микро- и мезоуровнях присутствуют некоторые отличия. Так, в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ почти не сформирована ячеистая субструктура в отличие от кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(2)$. Для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(2)$ количество, распределение и размер „борных“ микропор демонстрирует более сбалансированное состояние, чем для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$. В кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(2)$ присутствуют отчетливо выраженные неоднородности мезоуровня, которых нет в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$. Закономерности формирования макро- и микродоменной структуры as-grown кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ дают существенную дополнительную информацию о физико-химических характеристиках системы кристалл-расплавы и механизмах кристаллизации.

Сравнение спектров пропускания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.42 \text{ mol.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3)$, $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(2)$ показало слабое влияние примеси бора на коэффициент пропускания и вид спектров в целом. Анализ макро- и микроструктуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$, $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(2)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.42 \text{ mol.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3)$, а также их спектров пропускания, свидетельствует о том, что совместное легирование РЗЭ (Gd) и неметаллическим элементом (B) позволяет получить монокристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}$ с параметрами оптического пропускания, сходными с кристаллом $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$, но при этом свободными от механических и структурных напряжений.

Примененные технологические режимы ВТЭДО требуют корректировки вследствие недостаточно высокой степени монодоменности кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ и (2) . Результаты исследования пластин кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ и (2) после ВТЭДО методом лазерной коноскопии показало их высокую оптическую однородность. При этом кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(2)$ обладает более высокой оптической однородностью, что

может быть следствием перераспределения дефектов в результате проведения ВТЭДО.

Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ и (2) имеют очень высокое значение температуры Кюри ($T_C \sim 1210^\circ\text{C} - 1213^\circ\text{C}$) по сравнению с кристаллами LiNbO_3 (конг.) ($T_C \sim 1142^\circ\text{C}$), $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ ($T_C \sim 1135^\circ\text{C}$) и $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ($T_C \sim 1189^\circ\text{C} - 1190^\circ\text{C}$). Установлено, что сочетание типа и концентрации легирующих примесей (B и Gd) привело к формированию таких ионных комплексов в расплаве конгруэнтного состава, которые в большей степени, чем при использовании расплава, содержащего только один бор, приблизили состав кристалла ниобата лития к стехиометрическому. При этом происходит увеличение T_C , что свидетельствует об упорядочении структуры кристалла. То есть обнаружен синергетический эффект влияния примесей, что открывает новые возможности в разработке технологий синтеза функциональных материалов с заданными характеристиками на основе кристаллов ниобата лития. Некоторое снижение температуры плавления кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ и (2) по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ и LiNbO_3 (конг.), вероятно, обусловлено существенным изменением физико-химических характеристик расплава системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ при образовании ионных комплексов, содержащих бор и гадолиний.

Методом ИК-спектроскопии поглощения в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ и (2) не обнаружено уменьшения количества полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям атомов водорода гидроксильных групп. Наблюдается изменение параметра интенсивности и полуширины компонент полос поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ и (2) по сравнению с LiNbO_3 (конг.), что свидетельствует об изменении состояния дефектной структуры кристаллов двойного легирования. Показано, что увеличение концентрации гидроксильных групп в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ и (2) обусловлено физико-химическим и технологическими факторами.

Согласно данным ФИРС, кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ и (2) обладают высокой стойкостью к оптическому повреждению. На картинах ФИРС наблюдается только круговое рассеяние лазерного луча на статических структурных дефектах, при этом спекл-структура индикатрисы ФИРС при задействованной плотности мощности лазерного излучения (6.3 W/cm^2) в течение всего эксперимента не раскрывается. То есть в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Gd}(1)$ и (2) при плотности мощности лазерного излучения $\leq 6.3 \text{ W/cm}^2$ эффект фоторефракции отсутствует.

Таким образом, предложенное в работе двойное легирование конгруэнтного монокристалла ниобата лития нефоторефрактивными примесями (B и Gd) различной химической природы и правильно подобранные технологические параметры выращивания монокристаллов позволили получить оптически высокосоввершенные и композиционно однородные монокристаллы $\text{LiNbO}_3:(0.58 \cdot 10^{-3} \text{ B}_2\text{O}_3):(0.51 \text{ mol.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3)$ и

$\text{LiNbO}_3 : (0.32 \cdot 10^{-3} \text{ B}_2\text{O}_3) : (0.53 \text{ mol.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3)$, которые могут быть перспективны для разработки функциональных элементов для преобразования лазерного излучения.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, регистрационный номер научной темы FMEZ-2025-0055.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Guanyu, L. Nanxi, D.N. Jun, L. Hong-Lin, Z. Yanyan, H.F. Yuan, Y.T.L. Lennon, Y. Yu, L. Ai-Qun, J.D. Aaron. *Adv. Photonics*, **4** (3), 034003 (2022). DOI: 10.1117/1.AP.4.3.034003
- [2] R.S. Weis, T.K. Gaylord. *Appl. Phys. A*, **37**, 191 (1985). DOI: 10.1007/BF00614817
- [3] Y. Guo, L. Liu, D. Liu, S. Deng, Y. Zhi. *Appl. Opt.*, **44** (33), 7106 (2005). DOI: 10.1364/ao.44.007106
- [4] Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. *Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны* (Наука, М., 2003)
- [5] Y. Wang, R. Wang, J. Yuan, Y. Wang. *J. Lumin.*, **147**, 242 (2014). DOI: 10.1016/j.jlumin.2013.11.032
- [6] M. Carrascosa, A. García-Cabañes, M. Jubera, J.B. Ramiro, F. Agulló-López. *Appl. Phys. Rev.*, **2** (4), 040605 (2015). DOI: 10.1063/1.4929374
- [7] К.М. Мамбетова, С.М. Шандаров, А.И. Татъянников, С.В. Смирнов. *Известия вузов. Физика*, **62** (4), 89 (2019). DOI: 10.17223/00213411/62/4/89 [K.M. Mambetova, S.M. Shandarova, A.I. Tatyannikov, S.V. Smirnov. *Russ. Phys. J.*, **62** (4), 658 (2019). DOI: 10.1007/s11182-019-01760-6]
- [8] K. Chen, Y. Zhu, Z. Liu, D. Xue. *Molecules*, **26** (22), 7044 (2021). DOI: 10.3390/molecules26227044
- [9] H.M. O'Bryan, P.K. Gallagher, C.D. Brandle. *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (9), 493 (1985). DOI: 10.1111/J.1151-2916.1985.TB15816.X
- [10] Ю.С. Кузьминов. *Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития* (Наука, М., 1987)
- [11] D. Xue, K. Kitamura, J. Wang. *Opt. Mater.*, **23**, 399 (2003). DOI: 10.1016/S0925-3467(02)00326-9
- [12] H.D. Megaw. *Acta Cryst.*, **7** (2), 187 (1954). DOI: 10.1107/s0365110x54000527
- [13] M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, O.V. Makarova, D.V. Manukovskaya, L.A. Aleshina, A.V. Kadetova. *J. Am. Ceram. Soc.*, **100** (8), 3703 (2017). DOI: 10.1111/jace.14851
- [14] T. Volk, M. Wohlecke. *Lithium Niobate. Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching* (Springer, Berlin, 2008)
- [15] A. Kling, J.G. Marques. *Crystals*, **11** (5), 501 (2021). DOI: 10.3390/cryst11050501
- [16] M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, A.Yu. Pyatyshev, P.P. Sverbil, N.A. Teplyakova, O.V. Makarova. *Opt. Mater.*, **135**, 113241 (2023). DOI: 10.1016/j.optmat.2022.113241
- [17] O. Sánchez-Dena, S.D. Villalobos-Mendoza, R. Farías, C.D. Fierro-Ruiz. *Crystals*, **10** (11), 990 (2020). DOI: 10.3390/cryst10110990
- [18] C. Cochard, M. Guennou, T. Spielmann, N.V. Hoof, A. Halpin, T.J. Granzow. *Appl. Phys.*, **123** (15), 154105 (2018). DOI: 10.1063/1.5021758
- [19] Y. Kong, F. Bo, W. Wang, D. Zheng, H. Liu, G. Zhang, R. Rupp, J. Xu. *Adv. Mater.*, **32** (3), 1806452 (2019). DOI: 10.1002/adma.201806452
- [20] Т.С. Черная, Т.Р. Волк, И.А. Верин, В.И. Симонов. *Кристаллография*, **53** (4), 612 (2008). [T.S. Chernaya, T.R. Volk, I.A. Verin, V.I. Simonov. *Crystallogr. Rep.*, **53** (4), 573 (2008). DOI: 10.1134/S106377450804007X]
- [21] Т.С. Черная, Б.А. Максимов, Т.Р. Волк, Н.М. Рубинина, В.И. Симонов. *Письма в ЖЭТФ*, **73** (2), 110 (2001). [T.S. Chernaya, B.A. Maksimov, T.R. Volk, N.M. Rubina, V.I. Simonov. *JETPL*, **73** (2), 103 (2001). DOI: 10.1134/1.1358430]
- [22] М.Н. Палатников, О.В. Макарова, Н.В. Сидоров. *Ростовые и технологические дефекты кристаллов ниобата лития различного химического состава* (Изд-во ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, 2018)
- [23] M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, N.V. Sidorov, A.V. Denisov, V.T. Kalinnikov, P.G.R. Smith, V.Ya. Shur. *J. Cryst. Growth*, **291** (2), 390 (2006). DOI: 10.1016/J.JCRYSGRO.2006.03.022
- [24] Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Н.А. Теплякова, И.В. Бирюкова, Р.А. Титов, О.В. Макарова, С.М. Маслбоева. *Монокристаллы ниобата и тантала лития разного состава и генезиса* (Изд-во РАН, М., 2022)
- [25] M. Palatnikov, N. Sidorov, A. Kadetova, O. Makarova. *Opt. Mater.*, **122** (A), 111755 (2021). DOI: 10.1016/j.optmat.2021.111755
- [26] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.И. Скиба, Д.В. Макаров, И.В. Бирюкова, Ю.А. Серебряков, О.Э. Кравченко, Ю.И. Балабанов, В.Т. Калинин. *Неорг. матер.*, **36** (5), 593 (2000). [M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, V.I. Skiba, D.V. Makarov, I.V. Biryukova, Y.A. Serebryakov, O.E. Kravchenko, Y.I. Balabanov, V.T. Kalinnikov. *Inorg. Mater.*, **36** (5), 489 (2000). DOI: 10.1007/BF02758054]
- [27] K. Raksanyc, A. Peter, Z. Szaller, I. Forizs, S. Erdei. *Acta Phys. Hung.*, **61** (2), 213 (1987). DOI: 10.1007/BF03155894
- [28] M. Palatnikov, O. Makarova, A. Kadetova, N. Sidorov, N. Teplyakova, I. Biryukova, O. Tokko. *Materials*, **16** (13), 4541 (2023). DOI: 10.3390/ma16134541
- [29] X.H. Zhen, H.T. Li, Z.J. Sun, S.J. Ye, L.C. Zhao, Y.H. Xu. *Mater. Lett.*, **58** (6), 1000 (2004). DOI: 10.1016/j.matlet.2003.08.005
- [30] T. Bodziony, S.M. Kaczmarek, J. Hanuza. *J. Alloys Compd.*, **451** (1–2), 240 (2008). DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.04.189
- [31] G. Xu, J. Zhu, B. Xiao, X. Yang, X. Wang. *Cryst. Res. Technol.*, **31** (2), K20 (1996). DOI: 10.1002/crat.2170310226
- [32] X. Yang, G. Xu, H. Li, J. Zhu, X. Wang. *Cryst. Res. Technol.*, **31** (4), 521 (1996). DOI: 10.1002/crat.2170310418
- [33] K. Kasemir, K. Betzler, B. Matzas, B. Tiegel, T. Wahlbrink, M. Wöhlecke, B. Gather, N. Rubina, T. Volk. *J. Appl. Phys.*, **84** (9), 5191 (1998). DOI: 10.1063/1.368769
- [34] S. Klauer, M. Wöhlecke, S. Kapphan. *Phys. Rev. B*, **45** (6), 2786 (1992). DOI: 10.1103/PhysRevB.45.2786

- [35] Н.В. Сидоров, О.Ю. Пикуль, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников. *Лазерная коноскопия и фотоиндуцированное рассеяние света в исследованиях свойств нелинейно-оптического кристалла ниобата лития* (Изд-во РАН, М., 2019)
- [36] Ю.М. Таиров, В.П. Цветков. *Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов* (Высшая школа, М., 1983)
- [37] H. Can, W. Shichao, Y. Ning. *J. Alloys Compd.*, **502** (1), 211 (2010). DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2010.04.146
- [38] К.А. Рудой, Б.В. Набатов, В.И. Строганов, А.Ф. Константинова, Л.В. Алексеева, Е.А. Евдищенко, Б.И. Кидяров. *Кристаллография*, **48** (2), 334 (2003). [K.A. Rudoi, V.I. Stroganov, L.V. Alekseeva, B.V. Nabatov, A.F. Konstantinova, E.A. Evdishchenko, B.I. Kidyarov. *Crystallogr. Rep.*, **48** (2), 300 (2003). DOI: 10.1134/1.1564211]
- [39] O.Y. Pikoul. *J. Appl. Crystallogr.*, **43** (5/1), 955 (2010). DOI: 10.1107/S0021889810022375
- [40] E. Muzi, M. Cavillon, M. Lancry, F. Brisset, R. Que, D. Pugliese, D. Janner, B. Poumellec. *Crystals*, **11** (3), 290 (2021). DOI: 10.3390/cryst11030290
- [41] C. Koyama, J. Nozawa, K. Maeda, K. Fujiwara, S. Uda. *J. Appl. Phys.*, **117** (1), 014102 (2015). DOI: 10.1063/1.4905286
- [42] C.-T. Chia, C.-C. Lee, P.-J. Chang, M.-L. Hu, L.J. Hu. *Appl. Phys. Lett.*, **86** (18), 182901 (2005). DOI: 10.1063/1.1922083
- [43] N. Lyi, K. Kitamura, F. Izumi, J.K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano, S. Kimura. *J. Solid State Chem.*, **101** (2), 340 (1992). DOI: 10.1016/0022-4596(92)90189-3
- [44] P. Lerner, C. Legras, J.P. Dumas. *J. Cryst. Growth.*, 3–4, 231 (1968). DOI: 10.1016/0022-0248(68)90139-5
- [45] J.M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa, J. Rams, R. Müller, E. Dieguez. *Adv. Phys.*, **45** (5), 349 (1996). DOI: 10.1080/00018739600101517
- [46] K. Lengyel, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, L. Palfalvi, J. Hebling, M. Unferdorben, G. Dravecz, I. Hajdara, Z. Szaller, K. Polgar. *Appl. Phys. Rev.*, **2** (4), 040601 (2015). DOI: 10.1063/1.4929917
- [47] L. Kovács, L. Rebouta, J.C. Soares, M.D. Silva, M. Hage-ali, J. Stoquert, P. Siffert, J.A. Sanz-Garcia, G. Corradi, Z. Szaller, K. Polgár. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **5**, 781 (1993). DOI: 10.1088/0953-8984/5/7/006
- [48] R.D. Shannon. *Acta Crystallographica, A* **32**, 751 (1976). DOI: 10.1107/s0567739476001551
- [49] L. Kovács, Z. Szaller, K. Lengyel, G. Corradi. *Opt. Mater.*, **37**, 55 (2014). DOI: 10.1016/j.optmat.2014.04.043
- [50] L. Kovács, L. Kocsor, Z. Szaller, I. Hajdara, G. Dravecz, K. Lengyel, G. Corradi. *Crystals*, **7** (8), 230 (2017). DOI: 10.3390/cryst7080230