НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 10, с. 1087–1093

УДК 535544.03548.4

СТРУКТУРНЫЕ ДЕФЕКТЫ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

© 2021 г. Н. В. Сидоров[1], Н. А. Теплякова[1, *], М. В. Смирнов[1], М. Н. Палатников[1]

[1]*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального исследовательского центра "Кольский научный центр Российской академии наук", Академгородок, 26а, Мурманская обл., Апатиты, 184209 Россия*

**e-mail: n.tepliakova@ksc.ru*

Поступила в редакцию 02.03.2021 г.
После доработки 24.06.2021 г.
Принята к публикации 24.06.2021 г.

Показано, что с увеличением концентрации цинка до первого концентрационного порога (~3.0 мол. % ZnO) в кристалле ниобата лития происходят уменьшение напряженности фотовольтаического поля и увеличение напряженности диффузионного поля, а также снижение люминесценции от центров свечения Nb_{Li}. С приближением концентрации цинка ко второму концентрационному порогу (~6.8 мол. % ZnO) при увеличении напряженности фотовольтаического поля происходит уменьшение напряженности диффузионного поля и ширины запрещенной зоны. При этом падает интенсивность интегральной люминесценции вследствие уменьшения концентрации дефектных центров в виде биполяронной пары Nb_{Li}–Nb_{Nb}. В то же время, происходит увеличение интенсивности свечения от полярона малого радиуса Nb_{Li} и заметно уменьшается эффект фоторефракции.

Ключевые слова: монокристалл ниобата лития, легирование, дефекты, фотолюминесценция, фотоэлектрические поля, ширина запрещенной зоны

DOI: 10.31857/S0002337X21100146

ВВЕДЕНИЕ

Качество многих практически значимых характеристик нелинейно-оптического монокристалла ниобата лития ($LiNbO_3$), являющегося важным функциональным материалом современной электронной техники, в значительной степени определяется состоянием его дефектной структуры [1]. Наличие эффектов фоторефракции (optical damage) и люминесценции ограничивает применение кристалла $LiNbO_3$ в качестве преобразователей и модуляторов лазерного излучения в режиме квазисинхроизма [1, 2]. Легирование "нефоторефрактивными" примесями (Mg^{2+}, Zn^{2+} и др.) позволяет снизить эффект фоторефракции за счет увеличения фотопроводимости [1, 3, 4]. Причем применение цинка в качестве легирующей добавки в некоторых случаях более предпочтительно по сравнению с другими элементами, поскольку он позволяет более тонко регулировать состояние дефектности, ширину запрещенной зоны, расположение в ней энергетических уровней, а также композиционную однородность кристалла [5]. Существенным является то, что концентрационное влияние цинка на особенности дефектной структуры и физические характеристики кристалла $LiNbO_3$ носит скачкообразный (пороговый) характер [1, 5]. В кристалле $LiNbO_3$:Zn обнаружены два концентрационных порога: при ~3.0 и ~7.0 мол. % ZnO, переход через которые приводит к резкому снижению эффекта фоторефракции [1, 5]. При прохождении концентрационных порогов вследствие изменения механизма вхождения легирующей добавки в структуру кристалла $LiNbO_3$ скачком изменяется состояние его дефектности, происходит изменение порядка чередования вдоль полярной оси основных и примесных катионов, а также дефектов Nb_{Li}, изменение формы и размеров кислородно-октаэдрических кластеров MO_6 (M – Li, Nb, примесный элемент), определяющих нелинейно-оптические свойства кристалла [1, 5–7]. При этом вследствие перестройки электронной структуры кристалла неизбежно будут происходить изменения как в системе энергетических уровней в запрещенной зоне, так и ширины запрещенной зоны.

Методом фотоиндуцированного рассеяния света (**ФИРС**) можно оценить эффект фоторефракции в кристалле $LiNbO_3$ и получить ценную информацию об оптических процессах, происходящих при взаимодействии лазерного излучения с фоторефрактивным кристаллом, в частности, о концентрационном поведении в кристалле фотополей (фотовольтаического E_{ph} и диффузионного

E_D) [5, 8, 9]. Одним из эффективных методов изучения зонной структуры твердого тела является фотолюминесценция, которая заключается в возбуждении неравновесных электронных процессов с последующими механизмами излучательной и безызлучательной релаксации. Сочетая оба метода, можно установить важные закономерности в поведении фоторефрактивных свойств кристаллов в зависимости от концентрации легирующей добавки.

Целью настоящей работы было установление влияния концентрации и особенностей локализации в решетке точечных структурных дефектов на фоторефрактивные свойства кристаллов ниобата лития. Кристаллы ниобата лития отличаются количеством и типом точечных дефектов в виде глубоких и мелких электронных ловушек, степенью деформации легирующей добавкой кислородных октаэдров (определяющей их поляризуемость) и особенностями упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси, а следовательно, зонной структурой и электрооптическими свойствами. В работе методами фотолюминесценции и ФИРС выполнены сравнительные исследования кристаллов $LiNbO_3$, легированных цинком в широком диапазоне концентраций (0.004–6.5 мол. % ZnO). Результаты, полученные для легированных кристаллов, сравнивались с результатами для номинально чистых конгруэнтного ($LiNbO_{3\ конгр}$, R = Li/Nb = 0.946) и стехиометрического ($LiNbO_{3\ стех}$(6.0 мас. % K_2O)) кристаллов. Поскольку в качестве основных факторов переноса заряда в кристалле $LiNbO_3$ является диффузия и фотовольтаический эффект, то для всех исследованных кристаллов с использованием подхода, предложенного в работе [8], по параметрам спекл-структуры индикатрисы ФИРС выполнены расчеты величин напряженностей фотовольтаического и диффузионного полей, а также ширины запрещенной зоны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы $LiNbO_3$:Zn (0.004–6.5 мол. % ZnO) выращивались по единой методике из конгруэнтного расплава. Подробно приготовление шихты, методика и технологические режимы выращивания кристаллов описаны в работах [5, 10]. Содержание следовых количеств посторонних примесей в кристалле составляло не более 10^{-4} мас. %. Концентрация цинка в кристаллах определялась методом микрозондового анализа. Кристалл $LiNbO_{3\ стех}$ (6.0 мас. % K_2O), по составу близкий к стехиометрическому (R = Li/Nb ≈ 1), выращивался по технологии HTTSSG (High temperature top speed solution growth) [11, 12] из расплава конгруэнтного состава с применением 6 мас. % флюса K_2O.

Все кристаллы были монодоменизированы методом высокотемпературного электродиффузионного отжига в установке “Лантан”. Оценку степени монодоменности проводили путем исследования статического пьезоэлектрического эффекта [13].

Исследуемые образцы представляли собой прямоугольный параллелепипед, ребра которого совпадали с направлениями кристаллографических осей (X, Y, Z – полярная ось). Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Спектры фотолюминесценции регистрировались с объема образца в 90-градусной геометрии с помощью спектрографа SOLSL-100M с ПЗС-детектором FLIML 1107 Black Illuminated (Hamamatsu) в диапазоне 380–750 нм при комнатной температуре. В качестве источника возбуждения люминесценции использовался непрерывный He–Cd-лазер ($\lambda_{возб}$ = 325 нм, 15 мВт). Из каждого фотолюминесцентного спектра вычитался фоновый сигнал. Точность определения положений, ширин и интенсивностей индивидуальных полос свечения составляла ±0.004, 0.006 эВ и 5% соответственно. Методика определения фотоэлектрических полей по параметрам индикатрисы ФИРС описана в работе [8]. Ширина запрещенной зоны определялась по спектрам оптического поглощения [14, 15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры фотолюминесценции кристаллов $LiNbO_3$:Zn (0.004–6.5 мол. % ZnO) в сравнении со спектрами номинально чистых кристаллов $LiNbO_{3\ конгр}$ и $LiNbO_{3\ стех}$ (6.0 мас. % K_2O). Спектр состоит из сложного люминесцентного гало в видимой области, максимум которого зависит от состава исследуемых образцов. Для кристаллов $LiNbO_3$ с концентрацией цинка до первого порога (ZnO < 3.00 мол. %) максимум наблюдается при ~600 нм, а для кристаллов $LiNbO_3$:Zn (4.46–6.50 мол. % ZnO) максимум смещается в коротковолновую область спектра на ~100 нм.

На рис. 2 приведена зависимость интенсивности полос центров свечения исследованных кристаллов от состава после разложения спектра на ряд индивидуальных полос гауссовой формы. В табл. 1 приведены основные характеристики полос фотолюминесценции. Разделение спектров на составляющие по основным центрам свечения проводили на основании литературных данных, согласно которым для конгруэнтного кристалла (R = 0.945) центрам свечения с максимумами при 565, 500, 440, 390 нм отвечают, соответственно, точечные дефекты Nb_{Li}, V_{Li}, Nb_{Nb} и V_{Nb} [16–19]. Центру свечения с максимумом при 620 нм соответствует пара Nb_{Nb}–Nb_{Li}. Для более точного описания экспериментальных спектров фотолюминесценции сильнолегированных кристаллов

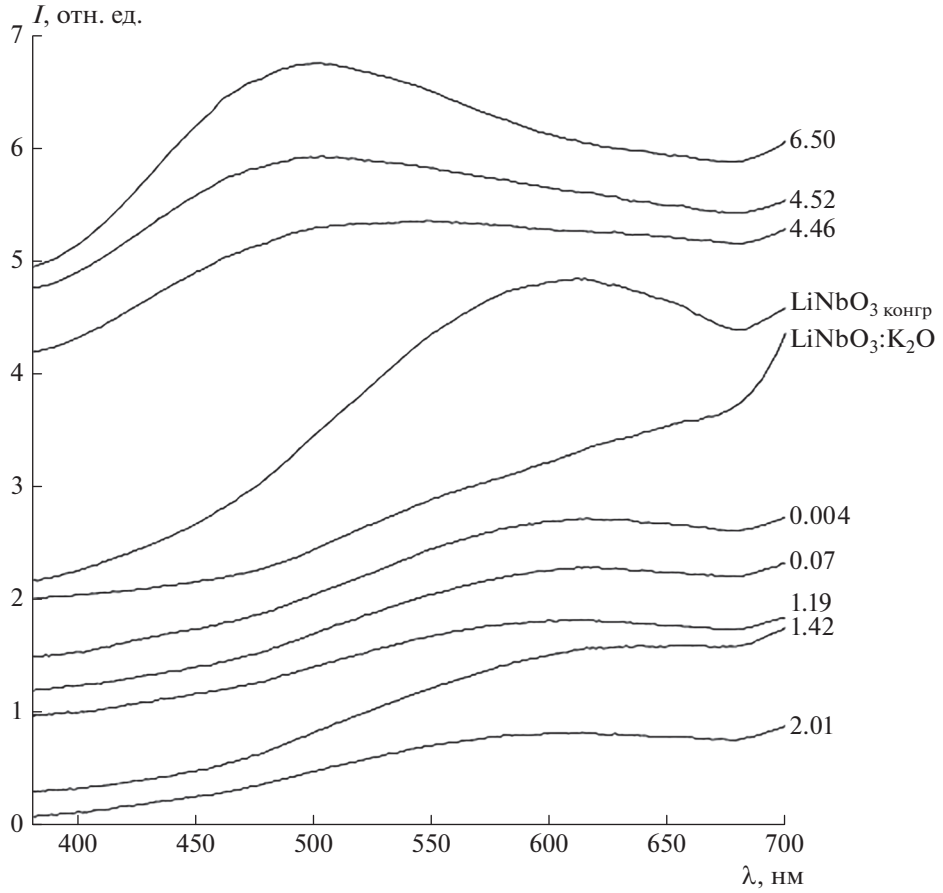

Рис. 1. Спектры фотолюминесценции кристаллов $LiNbO_{3\ конгр}$, $LiNbO_{3\ стех}$ (6 мас. % K_2O), $LiNbO_3$:Zn (0.004–6.5 мол. % ZnO).

$LiNbO_3$:Zn (4.46–6.50 мол. % ZnO) вводились дополнительные пики при ~465 нм.

Вид спектра фотолюминесценции кислородно-октаэдрического кристалла $LiNbO_3$ конкретного состава должен определяться в основном особенностями статистического распределения по октаэдрам O_6 центров свечения в виде многочисленных структурных точечных дефектов Nb_{Li}, V_{Li} и др., а также беспорядком, обусловленным разным расстоянием Nb–O в структуре кристалла. В кислородно-октаэдрическом кластере NbO_6 атом Nb смещен вдоль полярной оси на 0.26 Å из центросимметричного положения [1] так, что вдоль полярной оси образуются два разных расстояния Nb–O (2.112 и 1.889 Å), что приводит к большой анизотропии кристаллического поля в направление полярной оси и наличию сегнетоэлектричества. Кроме того, кластер NbO_6 меньше кластера LiO_6, что влияет на особенности вхождения легирующей примеси в решетку кристалла $LiNbO_3$ и особенности фотолюминесценции. При этом чем менее искажена катионная подрешетка и кислородный каркас кристалла, тем сильнее происходит тушение люминесценции.

Из рис. 2 и табл. 1 видно, что для номинально чистых и слаболегированных (до 2.0 мол. % ZnO) кристаллов наибольший вклад в фотолюминесценцию с максимумом при 620 нм вносят центры свечения в виде глубоких электронных ловушек Nb_{Li}–Nb_{Nb} и Nb_{Li}. При этом интенсивность люминесцентного гало в спектре кристалла $LiNbO_{3\ стех}$ (6.0 мас. % K_2O) на 32% меньше, чем в спектре кристалла $LiNbO_{3\ конгр}$, в котором концентрация точечных дефектов Nb_{Li} составляет ~6% [1]. Этот факт свидетельствует о том, что в кристалле $LiNbO_{3\ стех}$ (6.0 мас. % K_2O) при Li/Nb ≈ 1 присутствует значительное количество дефектов Nb_{Li}. В строго стехиометрическом кристалле, в котором идеальный порядок расположения катионов вдоль полярной оси, дефекты Nb_{Li} полностью отсутствуют [1].

Внедрение малых концентраций цинка (<2.00 мол. % ZnO) в структуру конгруэнтного кристалла $LiNbO_3$ сопровождается плавным снижением излучательной рекомбинации дефектов Nb_{Li} (рис. 2, табл. 1). Этот факт можно объяснить плавным вытеснением цинком дефектов Nb_{Li} с одновременным уменьшением концентрации

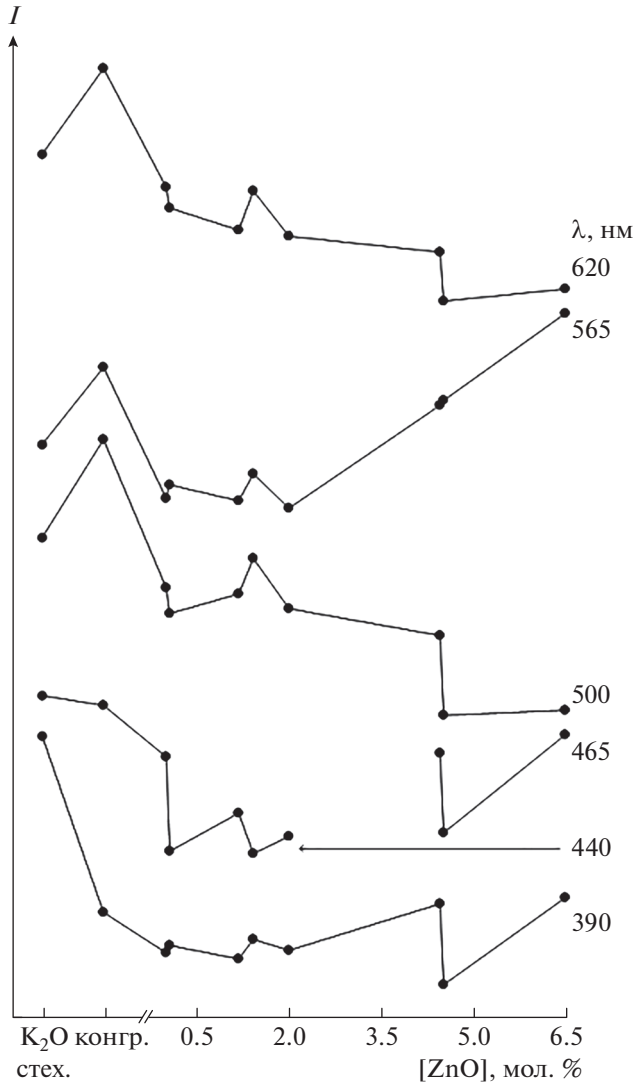

Рис. 2. Зависимости интенсивности отдельных полос излучения в спектрах фотолюминесценции исследуемых кристаллов $LiNbO_3$ от состава.

компенсационных дефектов (V_{Li} и V_{Nb}) в структуре кристалла. Интересно отметить и тот факт, что в спектрах фотолюминесценции кристаллов $LiNbO_3$:Zn (0.004–2.01 мол. % ZnO) не возникает полос излучения, связанных с дефектами Zn_{Li} и Zn_{Nb}, что свидетельствует о локализации при концентрациях до 2.0 мол. % ZnO примесных катионов цинка исключительно в вакантных октаэдрах структуры кристалла $LiNbO_3$. Такая особенность кристаллов $LiNbO_3$:Zn может указывать на образование в запрещенной зоне, вблизи дна зоны проводимости, мелких уровней энергий, т.н. “уровней прилипания” [20]. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что увеличение концентрации цинка приводит к образованию мелких уровней энергии вблизи дна зоны проводимости и уменьшению количества глубоких электронных ловушек Nb_{Li}, что должно увеличивать фотопроводимость кристаллов и, как следствие, уменьшать фоторефрактивный эффект.

Для понимания процессов переноса фотоиндуцированных зарядов в кристаллах $LiNbO_3$ разного состава и захвата их на ловушках различного уровня необходимо исследовать концентрационное влияние состава кристаллов на их фоторефрактивные характеристики. На рис. 3 представлена зависимость фотовольтаического (E_{pv}) и диффузионного (E_D) полей, а также ширины запрещенной зоны от стехиометрии и концентрации цинка. Видно, что наблюдается корреляция в концентрационном поведении интенсивности полос излучения спектра фотолюминесценции, обусловленных дефектами Nb_{Li} (I_{565}), и величины напряженности E_{pv}. В области концентраций 0–1.19 мол. % ZnO происходит уменьшение E_{pv} и интенсивности свечения, обусловленного дефектами Nb_{Li}. Последний факт свидетельствует об уменьшении концентрации наиболее глубоких ловушек электронов – дефектов Nb_{Li}. Но поскольку преимущественным механизмом фоторефракции в кристалле $LiNbO_3$ является фотовольтаический ($E_{pv} > E_D$) [1], то в диапазоне 0–1.19 мол. % ZnO должно происходить образование мелких донорных уровней у дна зоны проводимости, что должно увеличивать фотопроводимость кристалла и снижать эффект фоторефракции. Этот вывод подтверждает результаты фотолюминесценции (рис. 2, табл. 1), а также данные работы [21], в которой показано, что увеличение концентрации цинка в кристалле $LiNbO_3$ приводит к увеличению фотопроводимости.

Из рис. 3 видно, что увеличение концентрации с 2.01 до 6.5 мол. % ZnO в кристалле $LiNbO_3$ приводит к увеличению напряженности фотовольтаического поля и интенсивности максимума люминесценции при 565 нм (I_{565}), а также к снижению интенсивности максимума люминесценции при 620 нм (I_{620}), обусловленных, соответственно, дефектами Nb_{Li} и биполяроном Nb_{Li}–Nb_{Nb}. Согласно работе [21], такое увеличение E_{pv} можно объяснить увеличением в диапазоне $3 < Zn < 5$ мол. % (между концентрационными порогами 3.0 и 6.76 мол. % ZnO) величины фотовольтаической постоянной $k\alpha$. В диапазоне концентраций $3 < Zn < 5$ мол. % фотопроводимость увеличивается по гиперболическому закону [22]. При этом происходит разрушение биполяронной пары Nb_{Li}–Nb_{Nb} за счет увеличения концентрации дефектов Zn_{Li}. В структуре кристалла $LiNbO_3$ цинк одновременно может вытеснять не только дефекты Nb_{Li}, но и литий из основных позиций идеальной структуры, образуя дефекты Zn_{Li}, что приводит к увеличению количества глубоких дырочных центров захвата в виде дефектов V_{Li} с энергией $E = -0.44$ эВ [23]. С другой стороны,

Таблица 1. Характеристики и отнесение полос люминесценции в спектрах кристаллов после разложения спектров на составляющие

Центр свечения		V_{Nb}	Nb_{Nb}	Zn_{Li}	V_{Li}	Nb_{Li}	Nb_{Nb}–Nb_{Li}	*
$LiNbO_{3\ стех}$ (6 мас. % K_2O)	I_{max}, отн. ед.	4247	3607	–	5532	7747	15769	13391
	λ, нм	390	444	–	497	548	628	704
$LiNbO_{3\ конгр}$	I_{max}, отн. ед.	1590	3481	–	8472	12361	24354	6451
	λ, нм	389	440	–	496	548	623	703
$LiNbO_3$:Zn (0.004 мол. % ZnO)	I_{max}, отн. ед.	993	2792	–	4031	4456	12450	4010
	λ, нм	384	443	–	497	545	620	704
$LiNbO_3$:Zn (0.07 мол. % ZnO)	I_{max}, отн. ед.	1101	1540	–	3281	5312	10420	6979
	λ, нм	390	440	–	496	546	627	711
$LiNbO_3$:Zn (1.19 мол. % ZnO)	I_{max}, отн. ед.	906	2048	–	3845	4324	8250	2235
	λ, нм	390	440	–	500	553	627	700
$LiNbO_3$:Zn (1.42 мол. % ZnO)	I_{max}, отн. ед.	1201	1498	–	4936	5927	12111	6398
	λ, нм	390	437	–	501	556	630	704
$LiNbO_3$:Zn (2.01 мол. % ZnO)	I_{max}, отн. ед.	1021	1726	–	3414	3922	7565	4237
	λ, нм	390	440	–	496	549	628	705
$LiNbO_3$:Zn (4.46 мол. % ZnO)	I_{max}, отн. ед.	1718	–	9362	2596	10097	5978	5497
	λ, нм	394	–	466	501	556	628	709
$LiNbO_3$:Zn (4.52 мол. % ZnO)	I_{max}, отн. ед.	522	–	6185	205	10352	1109	2263
	λ, нм	385	–	463	497	556	628	704
$LiNbO_3$:Zn (6.50 мол. % ZnO)	I_{max}, отн. ед.	1815	–	10098	376	15582	2284	4108
	λ, нм	391	–	464	498	547	640	702

* Неизвестный центр свечения.

увеличение интенсивности максимума люминесценции при 565 нм можно объяснить также внедрением катионов цинка в ниобиевый октаэдр с образованием дефектов Zn_{Nb}. Однако это, согласно данным [21], возможно только при концентрациях выше второго концентрационного порога (>7.00 мол. % ZnO). Кроме того, в таких сильно легированных кристаллах наблюдается существенное увеличение ширины запрещенной зоны – на 0.3–0.4 эВ – по сравнению с другими кристаллами (рис. 3б).

В работе [24] с использованием расчетов из первых принципов (*ab initio*) и модель литиевых вакансий [1, 23] были исследованы изменения в тонких особенностях структуры (в том числе в электронной структуре), вызванные легированием кристалла $LiNbO_{3\ конгр}$ катионами Mg. Было показано, что величины энергий образования собственных и примесных точечных дефектов Nb_{Li}, V_{Li}, Mg_{Li} и Mg_{Nb} в кристалле существенно зависят от ширины запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны в кристалле $LiNbO_{3\ конгр}$ равна 3.78 эВ (рис. 3б). В легированных кристаллах $LiNbO_3$ ширина зоны зависит от вида и концентрации легирующей добавки и находится для исследованных кристаллов $LiNbO_3$:Zn в пределах 3.6–4.0 эВ (рис. 2б). Вхождение Mg имеет “поэтапный” (скачкообразный) характер: сначала магний полностью вытесняет дефекты Nb_{Li}, образуя дефект Mg_{Li} [1, 24], и только затем начинается замещение атомов Li и Nb. При этом в запрещенной зоне уменьшается плотность локальных состояний, связанных с дефектами Nb_{Li}, что приводит к сужению запрещенной зоны. В диапазоне энергии ~2.0–2.32 эВ равновероятно образование дефектов V_{Li}, Mg_{Li} и Mg_{Nb} [24]. Однако влияние на фоторефрактивные свойства кристаллов $LiNbO_3$:Mg оказывают только дефекты Nb_{Li} [24]. Магний, внедряясь в октаэдр O_6 и образуя дефекты Mg_{Li} или Mg_{Nb}, будет приводить также к изменению формы кислородных октаэдров и искажению кислородного каркаса кристалла [24]. В работе

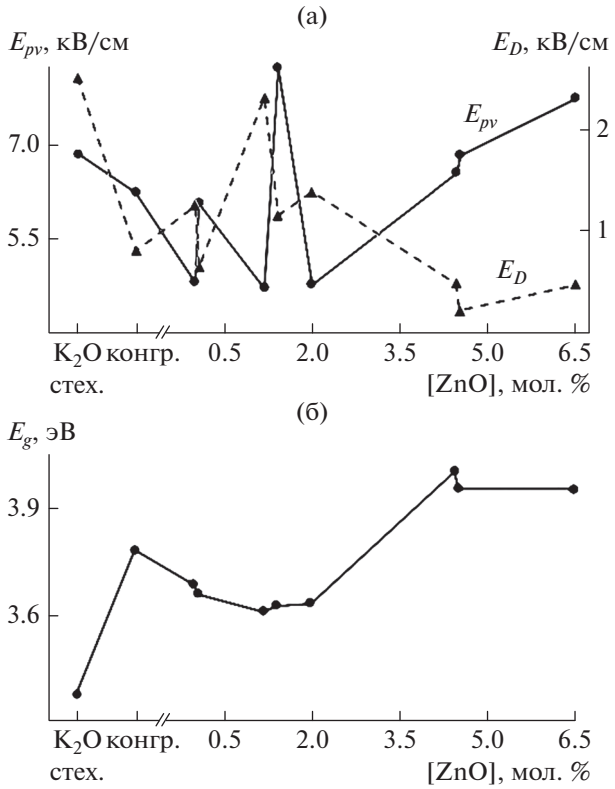

Рис. 3. Зависимости фотовольтаического (E_{pv}), диффузионного (E_D) полей (а) и ширины запрещенной зоны (E_g) (б) от состава кристаллов $LiNbO_3$.

[24] были рассчитаны межатомные расстояния в структуре кристаллов $LiNbO_3$:Mg и показано, что при образовании дефекта Mg_{Li} искажение кислородного октаэдра уменьшается за счет движения Mg вдоль оси *Z*.

Вхождение цинка в структуру кристалла $LiNbO_3$ носит более плавный характер, чем вхождение магния: вытеснение им дефектов Nb_{Li} и замещение атомов Li и Nb идут одновременно [1, 5, 14]. Так как цинк является аналогом магния, можно предположить, что в структуре кристаллов $LiNbO_3$:Zn при образовании дефектов Zn_{Li}, так же как и в структуре кристаллов $LiNbO_3$:Mg [24], будет наблюдаться уменьшение искажения кислородного каркаса и структура слаболегированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn будет близка к структуре конгруэнтного кристалла. Исходя из этих соображений можно объяснить уменьшение ширины запрещенной зоны кристаллов $LiNbO_3$:Zn (0.004–2.01 мол. % ZnO) (рис. 3), а также более сильное тушение люминесценции (рис. 1, табл. 1) по сравнению с конгруэнтным кристаллом наличием в структуре кристаллов $LiNbO_3$:Zn (0.004–2.01 мол. % ZnO) значительного количества дефектов Nb_{Li}.

Согласно эффекту Бурштейна–Мосса, в сильнолегированных полупроводниках *n*-типа наличие мелких энергетических уровней должно способствовать заполнению энергетических уровней вблизи дна зоны проводимости и тем самым приводить к смещению края фундаментального поглощения в область коротких длин волн [25]. Как следствие, излучательные переходы между уровнями энергии также должны претерпевать соответствующие изменения в спектрах люминесценции. Такой эффект для исследованных нами кристаллов не наблюдается: спектры фотолюминесценции кристаллов $LiNbO_3$:Zn (0.004–2.01 мол. % ZnO) не претерпевают явного смещения в область коротких длин волн. Но происходит уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением концентрации Zn до 2.01 мол. % (рис. 3б). В диапазоне концентраций 4.46–6.5 мол. % ZnO наблюдается также смещение величины E_g в сторону больших значений энергии на ~0.17 эВ (рис. 3б), что может быть обусловлено заполнением электронами состояний вблизи дна зоны проводимости. При этом максимум люминесценции смещается в сторону коротких длин волн на ~100 нм относительно максимума свечения $LiNbO_{3\,конгр}$ (рис. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что для слабо легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn (0.004–2.01 мол. % ZnO) снижение люминесценции от центров свечения с участием Nb_{Li} приводит к уменьшению величины напряженности фотовольтаического поля и увеличению величины напряженности диффузионного поля за счет образования мелких ловушек электронов вблизи дна зоны проводимости. В стехиометрическом кристалле $LiNbO_{3\,стех}$ (6.0 мас. % K_2O) обнаружено уменьшение ширины запрещенной зоны и излучательной рекомбинации центров свечения Nb_{Nb} и Nb_{Li}.

В сильно легированных кристаллах $LiNbO_3$:Zn (4.46–6.50 мол. % ZnO) (с концентрацией цинка между концентрационными порогами 3.0 и 6.76 мол. % ZnO) обнаружено заметное увеличение напряженности фотовольтаического поля, ширины запрещенной зоны и излучательной рекомбинации в зеленой области спектра.

Таким образом, в кристаллах $LiNbO_3$:Zn с повышением концентрации цинка происходит уменьшение числа центров захвата в виде биполяронной пары Nb_{Li}–Nb_{Nb} и увеличение интенсивности свечения от полярона малого радиуса Nb_{Li}, и, как следствие, уменьшение фоторефракции.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, грант № 20-33-90078.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинников В.Т.* Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
2. *Krätzig E.* Photorefractive Effects and Photoconductivity in $LiNbO_3$:Fe // Ferroelectrics. 1978. V. 21. № 1. P. 635–636. https://doi.org/10.1080/00150197808237350
3. *Jermann F., Simon M., Krätzig E.* Photorefractive Properties of Congruent and Stoichiometric Lithium Niobate at High Light Intensities // J. Opt. Soc. Am. 1995. V. 12. P. 2066–2070. https://doi.org/10.1364/JOSAB.12.002066
4. *Bryan D.A., Gerson R., Tomaschke H.E.* Increased Optical Damage Resistance in Lithium Niobate // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. № 9. P. 847–848. https://doi.org/10.1063/1.94946
5. *Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В.* Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2017. 241 с.
6. *Abdi F., Aillerie M., Fontana M., Bourson P., Volk T., Maximov B., Sulyanov S., Rubinina N., Wöhlecke M.* Influence of Zn Doping on Electrooptical Properties and Structure Parameters of Lithium Niobate Crystals // Appl. Phys. B. 1999. V. 68. P. 795–799. https://doi.org/10.1007/s003409901469
7. *Volk T., Rubinina N., Wöhlecke M.* Optical-Damage-Resistant Impurities in Lithium Niobate // J. Opt. Soc. Am. B. 1994. V. 11. № 9. P. 1681–1687. https://doi.org/10.1364/JOSAB.11.001681
8. *Goulkov M., Imlau M., Woike Th.* Photorefractive Parameters of Lithium Niobate Crystals from Photoinduced Light Scattering // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 235110-1–235110-7. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.235110
9. *Сидоров Н.В., Пикуль О.Ю., Теплякова Н.А., Палатников М.Н.* Лазерная коноскопия и фотоиндуцированное рассеяние света в исследованиях свойств нелинейно-оптического кристалла ниобата лития. М.: РАН, 2019. 350 с.
10. *Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Щербина О.Б., Калинников В.Т.* Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития // Перспективные материалы. 2011. № 2. С. 93–97.
11. *Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfavi L, Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., SzallerZs., Polgar K.* Growth, Defect Structure, and THz Application of Stoichiometric Lithium Niobate // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. P. 040601–040628. https://doi.org/10.1063/1.4929917
12. *Сидоров Н.В., Антонычева Е.А., Сюй А.В., Палатников М.Н.* Фоторефрактивные свойства монокристаллов ниобата лития стехиометрического состава // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 6. С. 1079-1084.
13. *Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Ефремов И.Н., Макарова О.В.* Оценка степени униполярности кристаллов $LiNbO_3$ при исследовании их статических и динамических пьезоэлектрических свойств // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 11. С. 1215–1220. https://doi.org/10.31857/S0002337X20110123
14. *Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Яничев А.А., Палатников М.Н., Макарова О.В., Алешина Л.А., Кадетова А.В.* Особенности структуры и оптические свойства кристаллов $LiNbO_3$:ZnO (3.43–5.84 мол. %) // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. №5. С. 491–497. https://doi.org/10.7868/S0002337X17050177
15. *Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Габаин А.А., Ефремов И.Н.* Структурная однородность фоторефрактивных кристаллов $LiNbO_3$ (0.03–4.5 мол. % ZnO) // Опт. спектроскопия. 2016. Т. 120. № 4. С. 668–674. https://doi.org/10.7868/S003040341604022X
16. *Ахмадуллин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.А.* Электронная структура глубоких центров в $LiNbO_3$ // ФТТ. 1998. Т. 40. № 6. С. 1109–1116.
17. *Яковлев В.Ю., Кабанова Е.В., Вебер Т., Пауфлер П.* Короткоживущие центры окраски и люминесценция в облученных импульсными электронными пучками кристаллах $LiNbO_3$ // ФТТ. 2001. Т. 43. № 8. С. 1520–1524.
18. *Krol D.M., Blasse G., Powell R.C.* The Influence of the Li/Nb Ratio on the Luminescence Properties of $LiNbO_3$ // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 1. P. 163–166. https://doi.org/10.1063/1.439901
19. *Fischer C., Wöhlecke M., Volk T., Rubinina N.* Influence of the Damage Resistant Impurities Zn and Mg on the UV-Excited Luminescence in $LiNbO_3$ // Phys. Status. Solidi. (A). 1993. V. 137. № 1. P. 247–255. https://doi.org/10.1002/pssa.2211370122
20. *Блистанов А.А., Любченко В.М., Горюнова А.Н.* Рекомбинационные процессы в кристаллах $LiNbO_3$ // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 1. С. 86–91.
21. *Volk T., Maximov B., Chernaya T., Rubinina N., Wöhlecke M., Simonov V.* Photorefractive Properties of $LiNbO_3$:Zn Crystals Related to the Defect Structure // Appl. Phys. B. 2001. V. 72. № 6. P. 647–652. https://doi.org/10.1007/s003400100548
22. *Volk T., Wöhlecke M., Rubinina N., Reichert A., Razumovski N.* Optical-Damage-Resistant Impurities (Mg, Zn, In, Sc) in Lithium Niobate // Ferroelectrics. 1996. V. 183. № 1. P. 291–300. https://doi.org/10.1080/00150199608224116
23. *Donnerberg H.J., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A.* Defects in $LiNbO_3$–II. Computer Simulation // J. Phys. Chem. Sol. 1991. V. 52. № 1. P. 201–210. https://doi.org/10.1016/0022-3697(91)90065-8
24. *Li Y., Li L., Cheng X., Zhao X.* Microscopic Properties of Mg in Li and Nb Sites of $LiNbO_3$ by First-Principle Hybrid Functional: Formation and Related Optical Properties // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 16. P. 8968–8975. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01274
25. *Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б.* Полупроводниковая оптоэлектроника; пер. с англ. // Под ред. Медведева С.А. М.: Мир, 1976. 428 с.