

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кубанский государственный университет»

На правах рукописи



Строганова Елена Валерьевна

ИССЛЕДОВАНИЕ, СИНТЕЗ И ВЫРАЩИВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ
ГРАДИЕНТНО-АКТИВИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ
НА ОСНОВЕ НИОБАТА ЛИТИЯ

01.04.05 – оптика

Диссертация
на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор технических наук,
профессор Яковенко Н.А.

Краснодар

2017

Оглавление

Введение

Глава 1. Физические технологии синтеза и методы исследования

оптических монокристаллов ниобата лития..... 5

1.1 Физико-химические свойства монокристаллов ниобата лития 15

1.2 Выращивание монокристаллов ниобата лития и разновидности
их составов 15

1.3 Особенности получения и исследования высокосовершенных
оптических монокристаллов ниобата лития 20

Выводы к главе 1 27

Глава 2. Физико-технологические процессы и моделирование визуализации

**этапов выращивания градиентно-активированных оптических
кристаллов и способ их реализации** 47

2.1 Моделирование процессов получения оптических градиентно-
активированных монокристаллов ниобата лития инконгруэнтного
плавления с заданным составом по длине роста кристалла 47

2.2 Выращивание около стехиометрических оптических кристаллов
ниобата лития постоянного состава и контроль их состава 77

2.3 Получение градиентно-активированных оптических кристаллов
LiNbO₃ с концентрационными профилями примесей
Cr³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ и Mg²⁺ 87

Выводы к главе 2 99

Глава 3. Разработка специализированных методов исследования

**закономерностей формирования дефектной структуры
оптических градиентно-активированных кристаллов
ниобата лития в зависимости от содержания
анти-фоторефрактивных примесей** 103

3.1 Метод определения центрального состава градиентно-активированных
кристаллов ниобата лития с двойным легированием
ионами Cr³⁺ и Mg²⁺ 103

3.2 Исследование механизмов формирования дефектной структуры оптических градиентно-активированных кристаллов ниобата лития с двойным легированием ионами Cr^{3+} и Mg^{2+} ($\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$)	119
Выводы к главе 3	127
Глава 4. Методы спектрально-кинетических исследований оптических центров Cr^{3+} в градиентно-активированных кристаллах с двойным легированием ионами Cr^{3+} и Mg^{2+} ($\text{LiNbO}_3:\text{Cr}, \text{Mg}$) ...	129
4.1 Исследования оптических градиентно-активированных кристаллов ниобата лития с двойным легированием ионами Cr^{3+} и Mg^{2+} методом спектров кинетик люминесценции	129
4.2 Изучение параметров внутрицентрового взаимодействия в оптических градиентно-активированных кристаллах ниобата лития с двойным легированием ионами Cr^{3+} и Mg^{2+}	139
4.3. Исследования сечений люминесценции оптических центров Cr_{Li} и Cr_{Nb} в оптических градиентно-активированных кристаллах ниобата лития с двойным легированием ионами Cr^{3+} и Mg^{2+}	50
Выводы к главе 4	153
Глава 5. Спектрально-люминесцентные исследования оптических градиентно-активированных кристаллов LiNbO_3, легированных редкоземельными ионами Yb^{3+} и Er^{3+}	155
5.1 Спектрально-люминесцентные исследования градиентно- активированного ниобата лития с примесью ионов магния и иттербия	155
5.2 Спектрально-люминесцентные исследования градиентно-активированных кристаллов LiNbO_3 с оптическими примесями Yb,Er	168
Выводы к главе 5	183
Глава 6. Исследование процессов излучательного и безызлучательного взаимодействия в системе Yb-Er оптических градиентно- активированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Er}$	185
6.1 Исследование безызлучательного переноса энергии электронного	

возбуждения в системе ионов Yb-Er.....	85
6.2 Процессы безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в оптических градиентно-активированных кристаллах LiNbO ₃ :Yb,Er	192
6.3 Исследование динамики населенностей уровней в системе доноров (Yb) и акцепторов (Er) в оптическом градиентно-активированном кристалле ниобата лития	198
Выводы к главе 6	210
Глава 7. Исследование возможностей применения полученных результатов для разработки оптических лазерных элементов и устройств	212
7.1 Исследование способов увеличения эффективности оптической накачки активных лазерных элементов на основе градиентно- активированных оптических материалов	213
7.2 Сравнительные генерационные характеристики 1,5 мкм излучения в кристаллах LiNbO ₃ :Yb,Er	229
7.3 Особенности спектров усиления в оптических градиентно- активированных кристаллах LiNbO ₃ с примесью ионов Er ³⁺ и двойным легированием ионами Yb ³⁺ и Er ³⁺	234
Выводы к главе 7	245
Заключение	247
Список литературы	254

Введение

Широкое распространение лазеров на основе твердотельных кристаллических матриц в различных областях науки, техники и медицины выдвигают особые требования к оптическим и теплофизическим характеристикам существующих, а также при разработке новых лазерных систем. Для разработки оптических компонент по управлению лазерным излучением - модуляции, отклонения, преобразования частоты, создания сверх гигантских импульсов (ТВТ) применяются сегнетоэлектрические материалы. Кристаллы, которые относятся к сегнетоэлектрикам, обладают определенным температурным интервалом, в котором характеризуются спонтанным электрическим моментом, обусловленным строением кристаллической решетки. Наличие спонтанного электрического момента оказывает решающее влияние на электрооптические свойства кристалла. В настоящее время известно огромное количество электрооптических кристаллов, например, такие как ионные сегнетоэлектрические кристаллы: титанат бария (BaTiO_3), титанат свинца (PbTiO_3), титанат стронция (SrTiO_3), танталат лития (LiTaO_3), ниобат калия (KNbO_3), йодат калия (KIO_3), сложные оксиды (PbBiNbO_6 , $\text{BiTi}_3\text{O}_{12}$), барий-натриевый ниобат ($\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$), селенат калия (K_2SeO_4), однако, не смотря на всё многообразие нелинейных кристаллов, особую роль играет кристалл ниобата лития.

Кристаллы ниобата лития являются одними из наиболее уникальных и широко применяемых в настоящее время сегнетоэлектрических материалов в области фотоники, квантовой электронике, опто- и акустоэлектронике. Широкий спектр оптических свойств, таких как, электрооптические и нелинейно-оптические, лазерная генерация с самоудвоением частоты, изменение показателя преломления под воздействием лазерного излучения, создает возможность использовать кристалл ниобата лития для записи голограмм и делает его уникальным материалом для фотонных и оптоэлектронных систем, а также для систем оптической обработки и передачи информации.

Одной из важных особенностей ниобата лития является его изоморфная структура, что позволяет управлять его свойствами в широких пределах путем варьирования состава относительно стехиометрии и/или легирования различными примесями. Такие особенности делают ниобат лития одним из важнейших базовых материалов при создании интегрально-оптических устройств многофункционального назначения.

К числу свойств, проявляющих сильную зависимость от состава кристаллической матрицы ниобата лития, относятся два противоположных явления: фоторефракция и лучевая стойкость. Явление фотоиндуцированного изменения показателя преломления (фоторефракция) проявляется как изменение показателя преломления кристаллической матрицы под воздействием лазерного излучения и является определяющим при использовании кристаллов ниобата лития в качестве основы для голографической записи с целью создания ячеек оптической памяти. Для создания таких оптических устройств требуется легировать кристаллы ниобата лития металлами группы железа, а также рядом переходных металлов.

С другой стороны, при разработке преобразователей оптического излучения, активных лазерных элементов, необходимо создавать условия высокой лучевой стойкости кристалла ниобата лития к опорному сигналу лазерного излучения накачки. Увеличение лучевой стойкости на порядки, демонстрируют кристаллы ниобата лития стехиометрического состава, по сравнению с кристаллами конгруэнтного состава, а также при легировании их металлами Mg, Sc, Zn.

Таким образом, эффект фотоиндуцированного изменения показателя преломления (оптическое искажение) имеет прямую зависимость от состава кристаллической матрицы ниобата лития и определяет две альтернативные практические задачи. Первая задача заключается в поиске возможностей подавления оптического искажения, т.е. получение нефоторефрактивных составов монокристаллов ниобата лития для традиционных применений (оптические усилители, преобразователи оптических сигналов). Вторая задача – это оптимизация фоторефрактивных свойств, за счет изменения показателей преломления под воздействием лазерного излучения для записи голограмм.

Немаловажная особенность ниобата лития заключается в естественном изменении состава кристаллической матрицы в процессе выращивания по методу Чохральскому, что связано с инконгруэнтным характером плавления кристалла. Это приводит к тому, что стехиометрический состав монокристалла смещается в сторону конгруэнтного в процессе роста кристалла, что приводит к определенным затруднениям в изготовлении вейферов одинакового состава, а также активных лазерных элементов. Нестабильность состава оказывает огромное влияние на качество изготовления регулярных доменных структур (PPLN), а также на параметры оптического искажения кристаллов ниобата лития.

В данной работе предложен новый тип оптических материалов на основе ниобата лития с неоднородным распределением одной и/или нескольких примесей вдоль длины выращиваемого монокристаллического образца. Распределение концентрации оптической примеси представляет собой функции зависимости концентрации примеси от координаты монокристалла (концентрационный профиль).

Цель работы заключалась в проведении комплексных физико-технологических исследований, включающих разработку нового способа синтеза и выращивания оптических градиентно-активированных кристаллов ниобата лития; разработку методов теоретического и экспериментального исследования спектрально-люминесцентных и генерационных свойств оптических элементов; установление закономерностей влияния концентрационных профилей примесных центров на дефектную структуру и люминесцентные параметры градиентно-активированных оптических кристаллов ниобата лития.

В процессе достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработать физико-технологические основы нового способа синтеза и выращивания, оптических градиентно-активированных монокристаллов ниобата лития с продольным распределением концентрационных профилей примесных центров заданной функциональной зависимостью. Получить лабораторные образцы градиентно-активированных кристаллов, легированных различными ионами

переходных (Cr^{3+} , Mg^{2+}) и редкоземельных (Yb^{3+} , Er^{3+}) металлов с помощью разработанного нового способа.

2. Разработать модифицированные методы изучения оптических свойств градиентно-активированных кристаллов:

2.1. $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Cr}$ с двойным легированием ионами нефоторефрактивной примесью Mg^{2+} и ионами Cr^{3+} , концентрации которых изменяются в соответствие с заданными распределениями относительно координат кристалла (концентрационные профили);

2.2. $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ с одним и/или двойным концентрационным профилем редкоземельных ионов Yb^{3+} и/или Er^{3+} .

3. Установить закономерности влияния нефоторефрактивной примеси на формирование дефектной структуры в градиентно-активированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Cr,Mg}$ с концентрационными профилями ионов Mg^{2+} (от 3 ат.% до 1 ат.% и от 7 ат.% до 3 ат.%) и концентрационными профилями ионов Cr^{3+} (постоянной концентрации 0,05 ат.% и от 0,036 ат.% до 0,035 ат.%) соответственно.

4. Выявить законы и условия влияния ионов Mg^{2+} на спектрально-кинетические свойства доминирующих оптических центров ионов Cr^{3+} в градиентно-активированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Cr,Mg}$ с концентрационными профилями ионов Mg^{2+} (от 3 ат.% до 1 ат.% и от 7 ат.% до 3 ат.%) и концентрационными профилями ионов Cr^{3+} (постоянной концентрации 0,05 ат.% и от 0,036 ат.% до 0,035 ат.%) соответственно.

5. Определить степень влияния концентрационных профилей оптических центров редкоземельных элементов ионов Yb^{3+} и/или Er^{3+} на спектрально-люминесцентные и генерационные свойства градиентно-активированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$.

6. Разработать физико-математическую модель динамики населенностей уровней в системе донорно-акцепторного взаимодействия $\text{Yb} \leftrightarrow \text{Er}$ градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ с учетом всех основных релаксационных каналов ионов-акцепторов Er^{3+} .

7. Разработать комплекс программных средств определения спектрально-кинетических параметров оптических центров с сильным пересечением спектральных полос люминесценции для градиентно-активированных оптических кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Cr}$; пространственно-временных характеристик люминесценции, распределения тепловых полей и расчета генерационных параметров для градиентно-активированных оптических кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$.

Научная новизна.

1. Впервые установлены закономерности влияния концентрационных профилей оптических центров ионов Yb^{3+} и/или Er^{3+} на спектрально-люминесцентные и генерационные параметры градиентно-активированных кристаллов ниобата лития, заключающиеся в следующем:

1) вид функции, описывающей зависимость изменения интегральной интенсивности люминесценции ионов-акцепторов от продольной координаты в градиентно-активированном кристалле LiNbO_3 с реализацией одновременного двойного концентрационного профиля ионами Yb^{3+} и Er^{3+} в спектральном диапазоне от 1400 до 1700 нм, идентичен виду функции концентрационного профиля (зависимости концентрации от продольной координаты кристалла) ионов-доноров;

2) квантовая эффективность переноса энергии электронного возбуждения в градиентно-активированном кристалле с реализацией одновременного двойного концентрационного профиля ионами Yb^{3+} и Er^{3+} имеет тенденцию к насыщению и описывается установленной функциональной зависимостью от концентрации ионов-акцепторов.

2. Впервые определены квантовые эффективности люминесценции доминирующих оптических центров ионов Cr^{3+} . Обнаружено, что оптические центры ионов Cr^{3+} в кристаллографических позициях ионов Nb^{5+} (Cr_{Nb}) обладают вероятностью температурного тушения более чем в 4 раза превосходящую вероятность температурного тушения оптических центров Cr^{3+} в позиции ионов Li^+ (Cr_{Li}).

3. Разработана физико-математическая модель динамики населенностей уровней в системе донорно-акцепторного взаимодействия $\text{Yb} \leftrightarrow \text{Er}$ градиентно-

активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Er}$ с учетом всех основных релаксационных каналов ионов-акцепторов Er^{3+} .

4. Разработан метод определения дефектной структуры и механизмов их формирования в градиентно-активированных кристаллах LiNbO_3 с концентрационными профилями ионов Mg^{2+} и Cr^{3+} .

5. Установлена закономерность влияния концентрационного профиля ионов Mg^{2+} на формирование центрального состава Cr^{3+} в градиентно-активированных кристаллах ниобата лития ($R = 0,97$), которая носит пороговый характер. Обнаружено, что для концентрационного профиля ионов Mg^{2+} , плавно меняющегося от 3 ат.% до 1 ат.% и от 7 ат.% до 3 ат.% концентрационный интервал ионов Mg^{2+} при котором происходит перестройка доминирующих оптических центров, составляет 0,13 ат.% и 0,029 ат.% соответственно.

6. Разработаны методы пространственно-временного разделения доминирующих оптических центров ионов Cr^{3+} в градиентно-активированных кристаллах ниобата лития с концентрационными профилями ионов Mg^{2+} и ионов Cr^{3+} при условиях сильного спектрального пересечения полос поглощения и излучения оптических центров.

7. Разработан и физически обоснован технологический способ синтеза и выращивания оптических градиентно-активированных монокристаллов ниобата лития с продольным распределением концентрационных профилей примесных центров заданной функциональной зависимостью.

8. Разработаны методики контроля температуры на фронте кристаллизации, а также параметров концентрационной релаксации расплавов в способе получения градиентно-активированных кристаллов.

9. Впервые получены градиентно-активированные кристаллы ниобата лития с постоянным составом по основным компонентам кристаллической матрицы $R = \text{Li}/\text{Nb}$ по длине кристаллической були и реализованными концентрационными профилями одной или нескольких оптических и нефоторефрактивных примесей (Mg^{2+} , Cr^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+})

Практическая значимость работы.

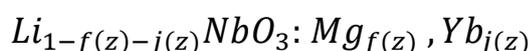
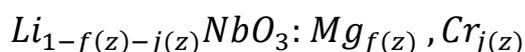
Градиентно-активированные кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$, впервые изученные и предложенные в качестве лазерной среды характеризуются увеличением эффективности продольной оптической накачки более чем на 25% по сравнению с традиционными однородно легированными кристаллами и усиливают сигнал на длине волны 1546 нм до 17 дБ, что определяет возможность дальнейшего расширения их использования в качестве компонентов фотоники и оптоэлектроники, и, в частности, для атмосферных оптических линий связи, работающих на длинах волн в области 1,5 мкм.

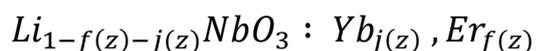
Разработанные теоретические и экспериментальные методы исследований оптических материалов расширяют арсенал инструментария спектрально-люминесцентного и кинетического анализа и средств прогнозирования высокоэффективных фотонных и лазерных сред.

Разработан и физически обоснован технологический способ синтеза и выращивания оптических градиентно-активированных монокристаллов ниобата лития с продольным распределением концентрационных профилей примесных центров заданной функциональной зависимостью. Разработанная лабораторная технология синтеза и выращивания градиентно-активированных кристаллов, является основанием для развития промышленной технологии выращивания градиентно-активированных монокристаллов.

Положения, выносимые на защиту.

1. Физически обоснован технологический способ синтеза и выращивания монокристаллов с заданным контролируемым распределением примеси (концентрационные профили) вдоль оси роста кристалла, позволивший получить градиентно-активированные образцы с заданными распределениями примесей вдоль оси роста кристалла:





где:

ионы магния в кристалле $LiNbO_3:Mg,Cr$ имеют предельные концентрации: а) от 3 ат.% до 0,5 ат.%; б) от 7 ат.% до 3,5 ат.%; ионы хрома: а) 0,05 ат.%; б) от 0,038 ат.% до 0,036 ат.%;

ионы эрбия в кристалле $LiNbO_3:Er$ имеют предельные концентрации: от 4,1 ат.% до 2,5 ат.%;

ионы иттербия в кристалле $LiNbO_3:Yb,Er$ имеют предельную концентрацию от 1,2 ат.% до 0,6 ат.%; ионы эрбия: от 0,02 ат.% до 0,3 ат.%;

2. Уточнена физическая модель дефектообразования в градиентно-активированных кристаллах ниобата лития ($R = 0,97$) с примесью хрома и магния. Установлено, что оптические центры Cr_{Nb} подставляют собой примесный комплекс, состоящий из ионов Cr^{3+} в кристаллографической позиции Nb^{5+} и структурного междоузельного дефекта иона Mg^{2+} . Определены пороговые концентрации магния и интервал концентраций магния ΔMg при которых происходит изменение центрального состава. Для $LiNbO_3:Mg,Cr$ (Mg (от 3 ат.% до 0,5 ат.%), Cr – 0,05 ат.%) пороговое значение концентрации магния составляет 2,35 ат.%; $\Delta Mg = 0,13$ ат.%. Для кристалла, где Mg (от 7 ат.% до 3,5 ат.%;); Cr (от 0,038 ат.% до 0,036 ат.%) пороговое значение магния составляет 6,67%; $\Delta Mg = 0,13$ ат.%;

3. Методом пространственно-временного разделения спектральных полос в градиентно-активированных кристаллах: 1) $LiNbO_3:Mg,Cr$ состава $R = 0,97$ (концентрационный профиль Mg (от 3 ат.% до 0,5 ат.%), постоянная концентрация ионов Cr^{3+} – 0,05 ат.%), и 2) $LiNbO_3:Mg,Cr$ состава $R = 0,97$ (концентрационный профиль Mg (от 7 ат.% до 3,5 ат.%;); концентрационный профиль Cr (от 0,038 ат.% до 0,036 ат.%;)) определены люминесцентные и кинетические характеристики оптических центров Cr_{Nb} (максимум спектральной полосы люминесценции в области 920 нм) и Cr_{Li} (максимум спектральной полосы люминесценции в области 890 нм). Установлено, что оптические центры Cr_{Nb} обладает вероятностью темпе-

ратурного тушения люминесценции, в более чем 4 раза превышающую вероятность температурного тушения оптических центров Cr_{Li} .

4. Квантовая эффективность процесса ап-конверсии в зеленой области спектра ионов Er^{3+} полученная в рамках физико-математической модели кинетических населенностей энергетических состояний в градиентно-активированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Er}$ (концентрационный профиль ионов Yb^{3+} плавно меняется от 1,2 ат.% до 0,6 ат.%; концентрационный профиль ионов Er^{3+} плавно меняется от 0,02 ат.% до 0,3 ат.%) составляет порядка 10%, что с точностью более 85 % соответствует экспериментально подтвержденной количественной оценки квантовой эффективности излучения процесса ап-конверсии.

5. Эффективность безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в градиентно-активированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Er}$ (концентрационный профиль ионов Yb^{3+} плавно меняется от 1,2 ат.% до 0,6 ат.%; концентрационный профиль ионов Er^{3+} плавно меняется от 0,02 ат.% до 0,3 ат.%) имеет нелинейный характер и демонстрирует тенденцию к насыщению в области от 0,15 ат.% до 0,3 ат.% концентраций ионов-акцепторов.

6. Впервые получены коэффициенты усиления градиентно-активированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er},\text{Yb}$ в произвольных точках относительно концентрационного профиля оптических центров. Установлено, что градиентно-активированные кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ обладают коэффициентом усиления $\leq 2,5$ дБ; градиентно-активированные кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Er},\text{Yb}$ демонстрируют коэффициент усиления не менее 17 дБ.

Апробация работы.

Научно-исследовательские работы, представленные в настоящей диссертации проведены на кафедре оптоэлектроники ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» в рамках фундаментальных и прикладных НИР: ФЦП ««Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» 2009-2013гг.»: 1) «Градиентно сенсibilизированные лазерные среды» по Государственному контракту на выполнение научно-исследовательских работ от 20 нояб-

ря 2009 г. № П2519 № ГР 01201055563, инв.№ 02201259043 (2009-2011гг); 2) «Разработка и исследование устройств для оптофлюидики на основе фотонных кристалловолокон» по Соглашению № 14.В37.21.1919 , № ГРНТИ 01301280610 (2012-2013гг.); РФФИ_р_юг_ц № 11-02-96501 «Разработка 1,5-мкм усилителя на гетеродесмических градиентных кристаллах»; РФФИ_а-р № 16-42-230214 «Исследование и разработка многоканальных лазерных модулей на основе градиентно-активированных кристаллов ниобата лития с примесью Yb,Er», № ГРНТИ АААА-А16-116041350217-7; государственное задание Минобрнауки России № 1291 (14/200-т) «Создание мультифункциональных логических элементов на PPLN-градиентных кристаллах», № ГРНТИ 11501236066; проект «Создание компонентной базы современной фотоники» в рамках реализации программы стратегического развития КубГУ (2012-2014); государственное задание Минобрнауки России № 8.4958.2017/БЧ (17/28-т) «Методы повышения обнаружительной способности детектора терагерцового излучения на базе градиентного PPLN»..

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на следующих международных и Всероссийских конференциях: XII Феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных элементов и переходными металлами (Екатеринбург, 2004); XI семинара совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 2005 г; Tucson. First Conference on Advances in Optical materials 2005; XII семинара совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 2006 г; XIII семинара совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 2007г; Proceedings of ISMTP-2009, Saint-Petersburg, Russia, 2009; 14-th International Conference on Laser Optics “LO-2010”, St.Petersburg, 2010; Научно-техническая конференция-семинар по фотонике и информационной оптике НИЯУ МИФИ, Москва, 2011; Всероссийская конференция по фотонике и информационной оптике, НИЯУ МИФИ, Москва, 2012; III Всероссийская конференция по фотонике и информационной оптике, НИЯУ МИФИ, Москва, 2014; Международный конгресс Интерэкспо Гео-Сибирь-2015, Новосибирск, 2015; IV Международная конференция по фотонике и информационной оптике НИЯУ МИФИ, Москва, 2015;

XII Международные научный конгресс и выставка «ИНТЕРЭКСПО ГЕО-СИБИРЬ–2016», Международная научная конференция СибОптика – 2016, Новосибирск; XXII Международная конференция «ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД», г. Краснодар – 2016.

Глава 1. Физические технологии синтеза и методы исследования оптических монокристаллов ниобата лития

1.1 Физико-химические свойства монокристаллов ниобата лития

В последние десятилетия кристаллы ниобата лития нашли широкое применение в качестве базовых элементов фотоники и оптоэлектроники. Наличие сегнетоэлектрических свойств кристаллов ниобата лития стали определяющими в их использовании в качестве управляющих элементов лазерного излучения, а именно, модуляторов, преобразователей оптической частоты, акустооптических и пьезоакустических преобразователей.

Интенсивное изучение свойств кристаллов ниобата лития выявило не только широкие возможности его применения, но и слабые стороны этого материала, в частности, влияние лазерного излучения на изменение главным образом необыкновенного показателя преломления, а также трудности, связанные с получением однородных кристаллов.

Подробный обзор анализа исследований систем $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Li}_2\text{O} - \text{Ta}_2\text{O}_5$ был представлен в работах [52, 57, 58, 71, 77]. Впервые кристаллы метаниобата лития были получены Лапицким и Сю путем нагревания смеси карбоната лития, пятиокси ниобия и фтористого лития в серебряном тигле при температуре 700°C .

В работах [179, 207] методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа впервые была построена диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$. В системе установлено существование ниобатов лития следующих составов и температур плавления: $\text{Li}_2\text{O} \cdot 14\text{Nb}_2\text{O}_5$ с температурой плавления $T_n = 1268^\circ\text{C}$; $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{Nb}_2\text{O}_5$ с температурой плавления $T_n = 1200^\circ\text{C}$; LiNbO_3 с $T_n = 1253^\circ\text{C}$; Li_3NbO_4 с $T_n = 1408^\circ\text{C}$. Образование метаниобата лития происходит в области концентраций Nb_2O_5 от 40 до 60 мол.% в температурном интервале $1201-1250^\circ\text{C}$. Образцы обладают коричневым цветом из-за потери кислорода. После нагревания в окислительной атмосфере при температуре 1100°C они приобретают матово-желтый цвет. С увеличением концентрации карбоната лития восстановле-

ние LiNbO_3 уменьшается, и сплав становится бесцветным. В работе [60] было установлено, что конгруэнтному расплаву ниобата лития соответствует соотношение компонентов $\text{Li}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5 = 0,946$. В современных ростовых экспериментах используется диаграмма состояния, уточненная в работе [58] и представленная на рисунке 1.

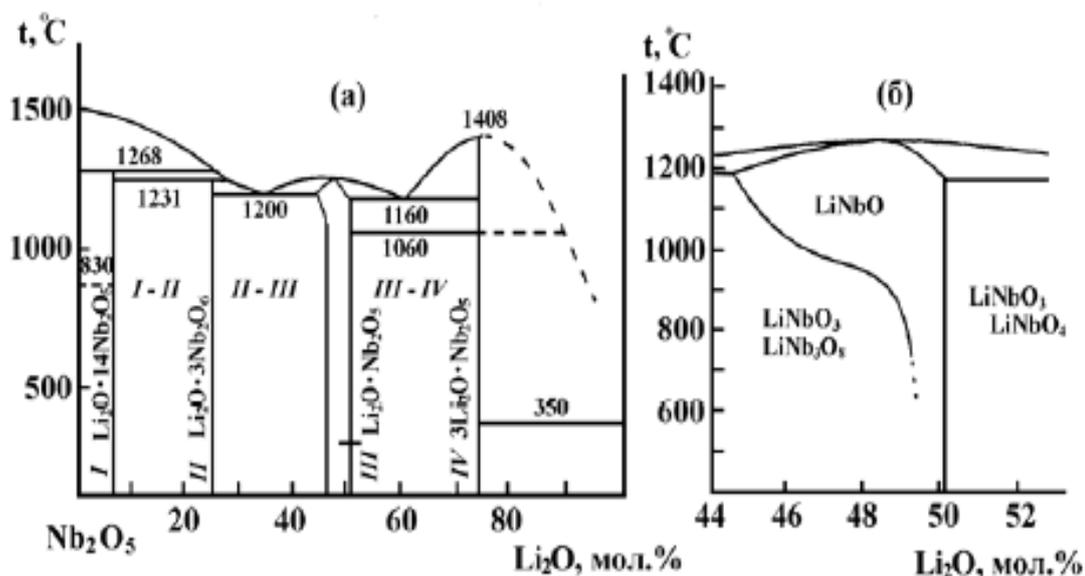


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ (а) и ее фрагмент (б) [203]

Метаниобат лития относится к труднорастворимым веществам. В таблице 1 приведены значения растворимости LiNbO_3 в зависимости от температуры.

Таблица 1 – Растворимость (в моль/л) LiNbO_3 в воде [57]

$T, ^\circ\text{C}$	0	25	50	75	100
LiNbO_3	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$

На основании данных по растворимости были вычислены некоторые термодинамические функции, значения которых приведено в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры термодинамических функций ниобата лития ($T = 20 ^\circ\text{C}$) [57]

	Растворимость, моль/л	Произведение активностей	Изменение свободной энергии, ккал/моль	Теплота рас- творения, ккал/моль	Энергия кри- сталлической решетки, ккал/моль
LiNbO_3	$2,566 \cdot 10^{-4}$	$6,344 \cdot 10^{-8}$	9,7	6,2	228,5

В работах [59, 61] впервые была изучена кристаллическая структура метаниобата лития методом Дебая-Шеррера, при использовании рентгеновского излучения с $\lambda = 193,73\text{нм}$ и Мп-фильтром. В таблице 3 приведены межплоскостные расстояния, индексы отражающих плоскостей и соотношение интенсивностей, полученные при изучении порошкограмм.

Таблица 3 – Рентгенодиффракционные данные метаниобата лития [59]

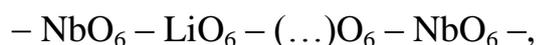
$d, \text{Å}^0$	$I/I_0, \%$	hkl	$d, \text{Å}^0$	$I/I_0, \%$	hkl	$d, \text{Å}^0$	$I/I_0, \%$	hkl
3,75	100	012	1,514	80	214	1,124	80	226
2,58	80	110	1,489	60	300	1,101	50	402
2,30	50	006	1,364	60	208	1,068	60	309
2,25	60	113	1,318	60	119	1,061	60	404
2,12	80	202	1,287	60	220	1,050	60	112
1,715	100	116	1,249	60	306	1,005	70	318
1,641	80	122	1,217	70	312	0,981	80	324
1,610	50	108						

По результатам исследований были получены параметры ячейки в гексагональном представлении: $a = 5,150 \text{ Å}^0$, $c = 13,816 \text{ Å}^0$, $c/a = 2,69$; в ромбоэдрическом представлении $a = 5,482 \text{ Å}^0$ $\alpha = 56^{\circ}02'$.

Температурная зависимость параметра гексагональной ячейки по данным некоторых исследований [47, 49, 50, 51, 107, 216, 218] дает 11 фазовых переходов, совершающихся без изменения симметрии ячейки. При температуре $\sim 1140^{\circ}\text{C}$ наблюдается фазовый переход, который сопровождается резким уменьшением объема элементарной ячейки и связывается с температурой Кюри (исчезновение при данной температуре спонтанной поляризации кристалла). Исследования, проведенные на монокристаллах ниобата лития, продемонстрировали значение температуры Кюри $\sim 1210^{\circ}\text{C}$.

Расположение ионов в кристаллической ячейке метаниобата лития было установлено известными методами рентгеноструктурного анализа. Структура ниобата лития представляет собой плотнейшую гексагональную упаковку кислородных ионов с определенной последовательностью чередования заселенных и незаселенных октаэдров вдоль гексагональной оси.

Схематично структуру ниобата лития можно представить в виде чередования:



где кислородные октаэдры соприкасаются не только вершинами, но и ребрами. Пространственная группа LiNbO_3 - $R3c$, которая имеет ромбоэдрическое и гексагональное представление ячейки.

В кристаллах ниобата лития имеет место значительное смещение ионов от симметричного положения, в отличие от других сегнетоэлектриков. Ион ниобия расположен на расстояниях $0,897 \text{ \AA}$ от одной и $1,413 \text{ \AA}$ от другой ближайшей плоскости кислородных атомов. Для иона лития характерны расстояния $0,714$ и $1,597 \text{ \AA}$ соответственно. Таким образом, для достижения параэлектрического состояния или изменения вектора поляризации требуются значительные межатомные смещения.

При комнатной температуре кристаллы LiNbO_3 состоят из слоев кислородных атомов, расположенных, практически, в гексагональной плотнейшей упаковке. Октаэдрические пустоты, образованные кислородными октаэдрами, на треть заполнены ионами Nb и на треть – ионами Li, остальные пустоты – вакансии. Октаэдр с ионом ниобия образует общую грань с вакантным октаэдром, который в свою очередь образует грань октаэдра, занятого ионом лития. Через половину расстояния постоянной ячейки с размещение металлических ионов повторяется: Nb занимает четвертый октаэдр, пятый – вакантен, в шестом расположен Li. Далее ячейка повторяется. На рисунке 2 представлен фрагмент идеальной кристаллической структуры ниобата лития [52].

Как видно из рисунка 2, атомы кислорода не образуют цепочек, параллельных тройной оси, что является характерным для идеальной гексагональной упаковки. Октаэдры из кислородных атомов в LiNbO_3 деформированы и поэтому ионы Li^+ и Nb^{5+} образуют два неравнозначных расстояния металл – кислород. Расстояния Li-Nb составляет $3,010$ и $3,054 \text{ \AA}$, что указывает на металлический характер связи между этими атомами, так как расстояния соизмеримы с расстояниями, характерными для чистых металлов.

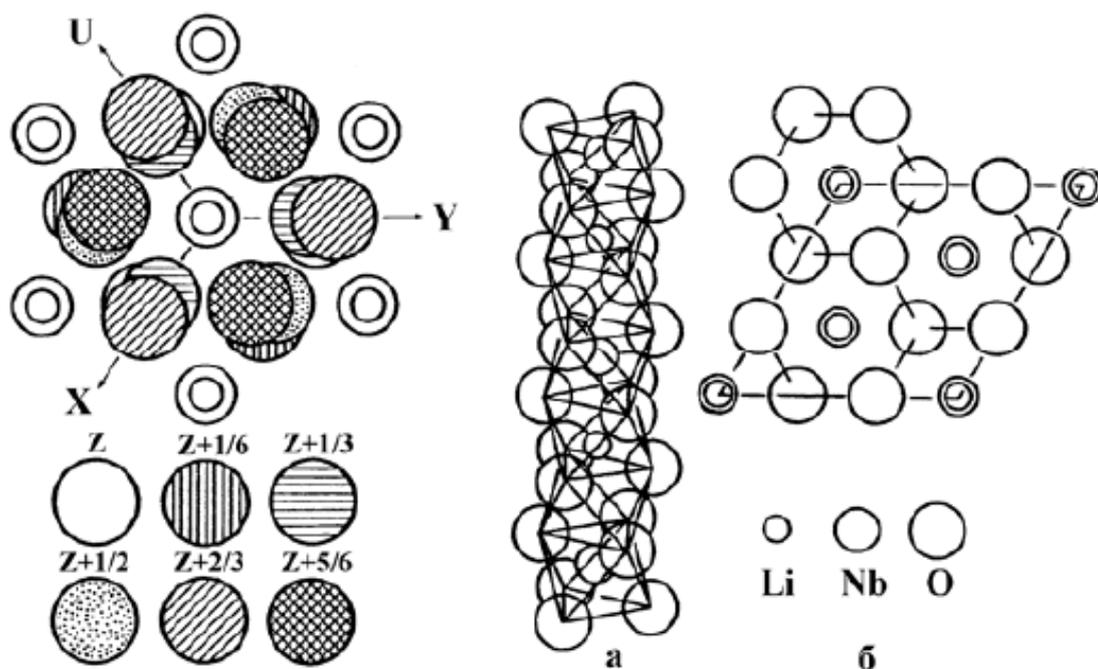


Рисунок 2 – Вид проекции кристаллической структуры ниобата лития на плоскость $[0001]$

Металлические связи Li-Nb ($3,010 \text{ \AA}^0$), параллельные оси c , соединяют атомы, которые образуют деформированные слои с межатомными расстояниями $3,054 \text{ \AA}^0$, нормальными к оси c . Между подобными атомами металлов расстояния составляют порядка $3,765 \text{ \AA}^0$, что является характерным для ковалентных связей. Таким образом, ниобат лития представляет собой соединение с неоднородной химической связью, которое относится к классу гетеродесмических кристаллических соединений.

Одной из основных особенностей кристаллов ниобата лития является существенная зависимость его физических характеристик, особенно оптических, от наличия и особенностей формирования многочисленных дефектов в различных подрешетках структуры, которые проявляются от момента приготовления шихты, до ростовых процессов и послеростовой обработки монокристаллов.

Монокристаллы ниобата лития характеризуются изоморфной дефектной структурой катионной подрешетки, что допускает внедрение в структуру разнообразных ионов. В формирование оптических характеристик высокосоввершенных

кристаллов особое значение играют дефекты, способствующие изменению отношения $R = \text{Li}/\text{Nb}$, либо процесс легирования кристаллов примесью. Даже при уровне концентрации примесных центров десятых и/или сотых долей процента в кристаллах могут значительно меняться диэлектрические и оптические свойства, например, лучевая прочность (лучевая стойкость), которая проявляется в виде наведенного изменения показателя преломления оптической среды под воздействием лазерного излучения [18, 19, 73, 183, 208, 242].

1.2 Выращивание монокристаллов ниобата лития и разновидности их составов

Одним из основных промышленных способов получения оксидных кристаллов ниобата лития (метаниобата и метатанталата лития) является метод Чохральского. Он представляет собой технологический процесс получения монокристаллов и их твердых растворов заданного состава направленной кристаллизацией путем вытягивания слитка со свободной боковой поверхностью вверх из тигля с расплавом [17]. Способ применяют к разнообразным соединениям (металлам, полупроводникам и диэлектрикам). Он имеет высокую производительность, обеспечивает относительно высокое качество монокристаллов и имеет широкое промышленное применение.

Для реализации метода Чохральского необходимо выполнить следующие условия:

- 1) обеспечить условия распределения примеси в кристалле:

$$C_S = kC_0(1 - g)^{k-1} \text{ (при } k < 1) \quad (1)$$

или

$$C_S = kC_0(1 - g)^{1-k} \text{ (при } k > 1) \quad (2)$$

Для реализации этого условия конвекционных токов и диффузии не достаточно, поэтому необходимо создать соосное вращение затравочного кристалла и/или тигля;

2) обеспечить оптимальный уровень перегрева расплава для обеспечения процесса удаления нежелательных примесей от фронта кристаллизации (чем выше температура расплава, тем выше столбик жидкости и затруднительнее оттеснение примеси);

3) снижать процесс диффузии нежелательной примеси внутри растущего кристалла путем создания градиента температур в области ростового узла (вблизи фронта кристаллизации кристалл имеет высокую температуру, близкую к температуре расплава, что определяет скорость диффузии в кристалл дополнительной примеси).

В методе Чохральского при выпуклом фронте кристаллизации (форма изотермы кристаллизации) примеси с $k < 1$ оттесняются к периферии поперечного сечения кристалла, а примеси с $k > 1$ – к центру. При вогнутом фронте кристаллизации реализуется обратная схема оттеснения примеси.

Форма кристалла (кристаллической були) в рассматриваемом методе не определяется формой контейнера для роста, как у метода Бриджмена [15, 74]. Она определяется влияниями кристаллографического фактора и теплового поля. Первый фактор определяет «выбор» кристалла граней, обладающих наименьшим значением энергий поверхности, а тепловой фактор стремится придать кристаллу форму круглого цилиндра. В результате это приводит к тому, что сечение кристалла может быть не круглым, а на поверхности выступают «насечки», которые являются гранями, ограничивающие растущий кристалл.

Традиционно в технологиях получения кристаллических материалов стремятся создать условия равномерного распределения примеси по объему кристалла. Самый простой способ компенсировать изменение состава расплава по мере роста кристалла – это создавать объем расплава в тигле значительно превышающий объем самого кристалла (порядка в 10 раз), что одновременно резко снижает производительность установки и увеличивает стоимость кристалла.

Значительно эффективнее (хотя и намного сложнее) реализовать контроль распределения примеси в процессе роста кристалла, используя зависимость распределения примеси от скорости или вращения растущего кристалла. Увеличение

скорости вращения кристалла приводит к выравниванию распределения примеси за счет перемешивания в расплаве. При уменьшении скорости роста (или ускорении вращения затравки) с возрастанием концентрации примеси в расплаве одновременно будет уменьшаться коэффициент ее распределения, и концентрация примеси по длине кристалла окажется одинаковой, при условии, что при окончании процесса выращивания кристалла в тигле останется достаточно большое количество расплава.

К достоинствам данного метода можно отнести следующие аспекты:

1) возможность наблюдать за растущим кристаллом и поверхностью расплава, что позволяет контролировать и управлять процессом роста и в любой момент его прекратить;

2) доступность свободной поверхности расплава, позволяющая реализовать различные модификации способа, связанные с добавками компонентов и/или примесей, а также их перемешивания;

3) низкая вероятность загрязнения растущего кристалла и его механических повреждений при охлаждении тигля, связанных с отсутствием непосредственного контакта кристалла и фронта кристаллизации с тиглем;

4) низкая вероятность образования побочных зародышей кристалла на периферии тигля, в связи с отсутствием соприкосновения фронта кристаллизации со стенками тигля.

К недостаткам метода Чохральского относятся следующие моменты:

1) в процессе роста кристалла изменяются тепловые потоки за счет уменьшения объема расплава, что приводит к нестабильности диаметра растущего кристалла;

2) несимметричность теплового поля может приводить к неравномерному распределению примеси по сечению кристалла;

3) выпуклый и вогнутый фронт кристаллизации приводит к возникновению дислокаций и плоскостей скольжения;

4) неравномерное распределение примеси по длине кристаллического слитка (особенно актуально для веществ с изоморфной структурой);

5) сложная и дорогостоящая оснастка ростовых установок (платиновые и/или иридиевые тигли, система, обеспечивающая вакуум в ростовой камере, подача инертного газа и т.д.).

Полученные методом Чохральского кристаллы ниобата лития могут иметь структурные дефекты, возникающие за счет имеющихся в исходных химических реактивах примесей, а также вследствие отличия стехиометрического состава от конгруэнтного. Из-за несбалансированного процесса отжига кристаллы ниобата лития могут быть термически напряжены и растрескиваться.

Стандартные технологические параметры выращивания монокристаллов ниобата лития имеют следующие характеристики [57]. Выращивание монокристаллов производится из платиновых тиглей диаметром и высотой 70 и 90 мм, с толщиной стенки 7 мм. Затравочные кристаллы 0^0 - и 90^0 -ориентации закрепляются платиновой проволокой на сапфировом стержне. Оптимальная скорость вращения затравки – 40 оборотов/мин, скорость вытягивания составляет 5,5 мм/час. Время охлаждения выращенного кристалла составляет 12–16 часов. Для снятия остаточных термических напряжений выращенные кристаллы отжигаются на воздухе в потоке O_2 при температуре 1050–1100 0C в течение 8–12 час.

При таком наборе технологических параметров получают бесцветные, оптически однородные монокристаллы $LiNbO_3$ диаметром 20–40 мм и длиной до 100 мм.

В базовых работах по исследованию ниобата лития [52, 57, 58, 71, 77] были сделаны основные акценты на технологию получения $LiNbO_3$:

1) растрескивание кристаллов наблюдается, как правило, при несоблюдении теплового режима выращивания;

2) многократное употребление одного и того же расплава с добавлением новых порций шихты является крайне нежелательным;

3) необходимо плавное снижение температуры выращенного кристалла вплоть до комнатной температуры, так как при низких температурах возникает опасность фазовых переходов LiNbO_3 .

При синтезе и выращивании монокристаллов ниобата лития возникает ряд особенностей, связанных с элементарными процессами, протекающими на фазовой границе, и переносом вещества и теплоты в объеме расплава и кристалла. В зависимости от распределения температур и концентраций компонентов в системе возникают три основных вида дефектов: искажение формы кристаллов и связанные с этим включения; неоднородное и неравновесное распределение примесей; внутренние напряжения и дислокации. Следствием перечисленных дефектов являются трещины, блочность, изменение оптических, электрических и других свойств кристаллов.

Для ниобата лития, как и для других оптических кристаллов, для каждого элемента примеси имеется предельная концентрация, при которой кристалл вырастет без заметных нарушений кристаллической структуры и изменения физических свойств. Исследования, проведенные в [52, 57, 58, 71] показали, что неконтролируемые примеси, попадающие в кристалл с шихтой, делятся на две группы: 1) Fe, Ca, Mg, Rb, K и 2) Cu, Mn, Al, Sn. Атомы первой группы имеют коэффициент распределения меньше 1, что приводит к тому, что по мере роста кристалл самоочищается по сравнению с расплавом. Содержание атомов второй группы (Cu, Mn, Al, Sn) намного меньше в кристалле, чем в расплаве.

Перемешивание расплава оказывает существенное влияние на распределение примеси внутри кристалла. При установившемся движении расплава в тигле имеет место спиральное распределение примесей, которые внедряются в растущий кристалл, образуя спиральные неоднородности. Такое распределение примесей в кристаллах LiNbO_3 подтверждается образованием доменной структуры в виде спиралей и концентрических колец [57, 77].

Неконтролируемая примесь (химически нечистая шихта) входит в кристаллическую решетку следующим образом:

1) некоторые катионы входят в кристаллическую решетку как изоморфные примеси;

2) некоторые катионы распределяются по дефектным местам решетки;

3) примеси могут образовывать химические соединения, входящие в кристаллы в виде коллоидных или микрокристаллических включений.

Ионы металлов, которые по радиусу значительно отличаются от радиусов Li^+ , Nb^{5+} и имеют отличную валентность, могут внедряться в кристалл как примеси, нарушающие структуру решетки. Если ион входит в решетку изоморфно, то он изменяет окраску кристалла на характерную для данного иона окраску в данном окружении основного вещества.

Примеси, содержащиеся в расплаве, влияют на кинетику роста кристалла, а именно на скорость кристаллизации и структурное совершенство получаемого образца. Существует возможность улучшения качества кристаллов в присутствии примесей. Известно [52], что при добавлении ионов свинца, стронция, кадмия к водным растворам щелочно-галогенидных соединений происходит дискретизация ступеней роста и, как следствие, резкое повышение однородности кристалла. Для ниобата лития в этом отношении большой интерес представляет легирование некоторыми металлами, например, В, Mg, Zn, Gd, Mo [110, 113, 127, 139, 141, 167, 194, 211, 212, 241], что значительно снижает эффективность генерации второй гармоники, вследствие невозможности выполнения условия фазового согласования в каждой точке кристалла. Вследствие зависимости оптических свойств ниобата лития от состава расплава высокосовершенные кристаллы могут быть получены при жестком и тщательном контроле условий роста. Причины изменения состава кристалла определяются следующими факторами: температурные флуктуации, преимущественного уменьшения концентрации некоторых составных частей расплава вследствие испарения, изменения скорости роста, изменения состава расплава при выращивании из неконгруэнтного состава. Изменения по составу кристалла имеют место быть как в радиальном, так и в вертикальном направлениях.

Известно, что кристаллы, выращенные из расплава обедненного литием, имеют более высокое оптическое качество, что является результатом принадлежности расплава к конгруэнтному составу вещества. Если проанализировать фазовую диаграмму (рис. 1 б), при условии, что поверхность кристалл-расплав находится в равновесии, а диффузия в твердой фазе отсутствует, то можно сделать вывод о том, что коэффициент распределения K (отношение концентраций $K = C_S/C_L$ Li в твердой фазе к концентрации в расплаве) близко к коэффициенту распределения K_0 в равновесии. В этом случае, значение K_0 для стехиометрического состава расплава меньше единицы, а для конгруэнтного – равен единице.

Если рассмотреть булю, выращенную из стехиометрического расплава, то по мере её роста происходит кристаллизация состава $C_S = K_0 C_L$. Литий оттесняется в твердой фазе и обогащает состав, таким образом, и расплав и твердая фаза обогащается Li, концентрация которого в расплаве увеличивается в процессе роста на величину [16, 47, 65]:

$$C_L = C_{L_0} (1 - g)^{k-1} \quad (3)$$

где:

C_{L_0} – первоначальная концентрация лития в расплаве;

g – фракция закристаллизовавшейся жидкой фазы;

Так как величина, как правило, $g > 0,1$ то уравнение (3) может принимать вид [16, 65]:

$$C_L - C_{L_0} = g C_{L_0} (1 - K) \quad (4)$$

Для кристаллической були с цилиндрической геометрией можно предполагается, что состав кристалла и расплава изменяется как линейная функция от длины кристалла. Таким образом, в кристалле имеет место линейное изменение дву-преломления, которое и наблюдалось Мидвинтером [14, 75, 192]. Приведенные выше рассуждения предполагают, что K остается постоянным в период роста, то есть не относится к выращиванию в перитектической и эвтектической точках, где K является динамическим параметром.

Не сложные расчеты, приведенные в [52] по максимальному значению параметра g , при котором кристалл, выращенный из расплава стехиометрического расплава, еще пригоден для генерации второй гармоники (ГВГ), показывают, что для эффективности ГВГ 80 %, $g < 1/100$ для $K = 0,98$; $\lambda = 1$ мкм; $l = 1$ см. Максимальная длина булы выращенного кристалла с такими параметрами составляет 0,43 см, при массе расплава в тигле 200 гр, поперечным сечением кристалла 1 см. Значительное изменение состава кристалла, выращенного из стехиометрического расплава, может происходить за счет температурных флуктуаций на границе соприкосновения расплава и кристалла. Для кристаллов выращенных из конгруэнтного расплава, величина флуктуаций состава за счет изменения температуры является минимальной.

Из фазовой диаграммы можно сделать вывод, что кристаллы, выращенные из расплава с избытком лития, будут иметь значительное изменение двупреломления вследствие увеличения величины (1 К). Эксперименты, проведенные в работах [111, 146] показали, что температура фазового согласования второй гармоники и двупреломление кристалла увеличиваются, когда состав кристалла приближается к стехиометрической точке [202]. Кристаллы, выращенные из расплава с избытком лития характеризуются значительным изменением двупреломления и короткую (3 мм) длину фазового согласования [121, 203, 245].

Для конгруэнтного расплава составы кристалла и расплава являются идентичными, что приводит к постоянству состава кристалла и двупреломления вдоль направления роста даже для длинных булы. Кроме того, состав такого кристалла будет значительно меньше зависеть от малых температурных флуктуаций и изменений скорости роста. Однако существенное влияние на изменение состава кристалла по компоненту Li^+ вдоль оси роста оказывает процесс испарения лития с поверхности расплава.

1.3 Особенности получения и исследования высокосовершенных оптических монокристаллов ниобата лития

В современном подходе синтеза высокоэффективных и высокосовершенных сегнетоэлектрических материалов ниобата лития можно выделить три основных направления: 1) синтез новых структур; 2) модифицирование уже существующих структур с целью получения материалов более высокого оптического качества, обладающих повышенной стойкостью к оптическому повреждению и 3) разработка новых технологических приемов и технологических методов получения высокосовершенных оптических материалов известных составов. Первое направление связано с получением сложных многокомпонентных соединений с различной степенью упорядочения структурных единиц. Вторым подходом, развиваемым группой российских ученых В.Т. Калининским, М.Н. Палатниковым, Н.В. Сидоровым (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН), основан на учете тонких особенностей структурного упорядочения, в котором материалы с качественно новыми характеристиками создаются на основе уже существующих технологий. Такой подход основан на контроле каждого этапа получения оптического материала от анализа состава шихты до анализа структурных особенностей катионной подрешетки реальных кристаллов ниобата лития различного химического состава (чистых (без примесей) и легированных В, Mg, Zn, Gd) [52, 79].

Ромбоэдрическая элементарная ячейка кристалла ниобата лития имеет пространственную группу $R3c$ и содержит две формульные единицы, как было отмечено выше. Принцип исследования для данного направления основан на том, что в спектрах комбинационного рассеяния и ИК-поглощения в ниобате лития активны $4A_1 + 9E$ фундаментальных колебания. Вследствие полярности в колебаниях происходит расщепление на продольные (LO) и поперечные (TO) колебания. Помимо этого, существуют $A_1 + E$ акустических и $5A_2$ оптических колебаний, которые при волновом векторе $k = 0$ не должны проявляться в спектрах КР и ИК-поглощения. Таким образом, в случае распространения фононов вдоль главных

кристаллографических осей, в спектрах комбинационного рассеяния с учетом расщепления продольных и поперечных колебаний, должно идентифицироваться 26 линий, соответствующих фундаментальным фононам. Для поликристаллических образцов возможно проявление только 13 линий, соответствующих фундаментальным фононам A_1 и E типов симметрии.

На рисунке 3 представлены спектры КР конгруэнтного ниобата лития в геометрии $X(ZZ)Y$ (активные фононы $A_1(TO)$ типа симметрии) и в геометрии $X(ZX)Y$ (активны фононы $E(TO)$ и $E(LO)$ типов симметрии). Из рисунка видно, что линии, отвечающие колебаниям E типа симметрии обладают меньшей интенсивностью и шириной спектральной линии по сравнению со спектральными линиями, соответствующих колебаниям A_1 типа симметрии. Что указывает на высокую степень анизотропии упругих постоянных кристалла и существенное разупорядочение кристаллической структуры в направлении полярной оси. В приведенных спектрах, на ряду, с основными линиями, были обнаружены дополнительные незначительные максимумы, не разрешенные для геометрии $X(ZZ)Y$ правилами отбора LO-TO расщепления. Для кристаллов конгруэнтного состава, легированных фоторефрактивными примесями, их интенсивность становится значительно больше. Присутствие ряда малоинтенсивных линий обнаруживается в спектрах поликристаллов различной степени упорядочения (на рисунках 3, 4 линии отмечены стрелками). Присутствие таких линий авторы [52, 79] объясняют проявлением тонких особенностей упорядочения структурных единиц в кристаллах ниобата лития.

По мнению авторов Н.В. Сидорова, М.Н. Палатникова и В.Т. Калининкова, по проявлению в спектрах, дефекты, которые определяют локальные нарушения трансляционной симметрии катионной и анионной подрешеток кристалла, можно классифицировать по двум категориям: хаотические и локализующиеся в определенном порядке. Хаотические дефекты существуют во всех кристаллах и не зависят от их химического состава и структурных особенностей. Незначительные возмущения структуры кристаллической решетки хаотическими дефектами приводят

лишь к уширению линий колебательного спектра. Если в структуре ниобата лития присутствуют только такие дефекты, то спектры фундаментальных колебаний нестехиометрических кристаллов будут по количеству линий идентичны спектрам высокосоввершенных кристаллов.

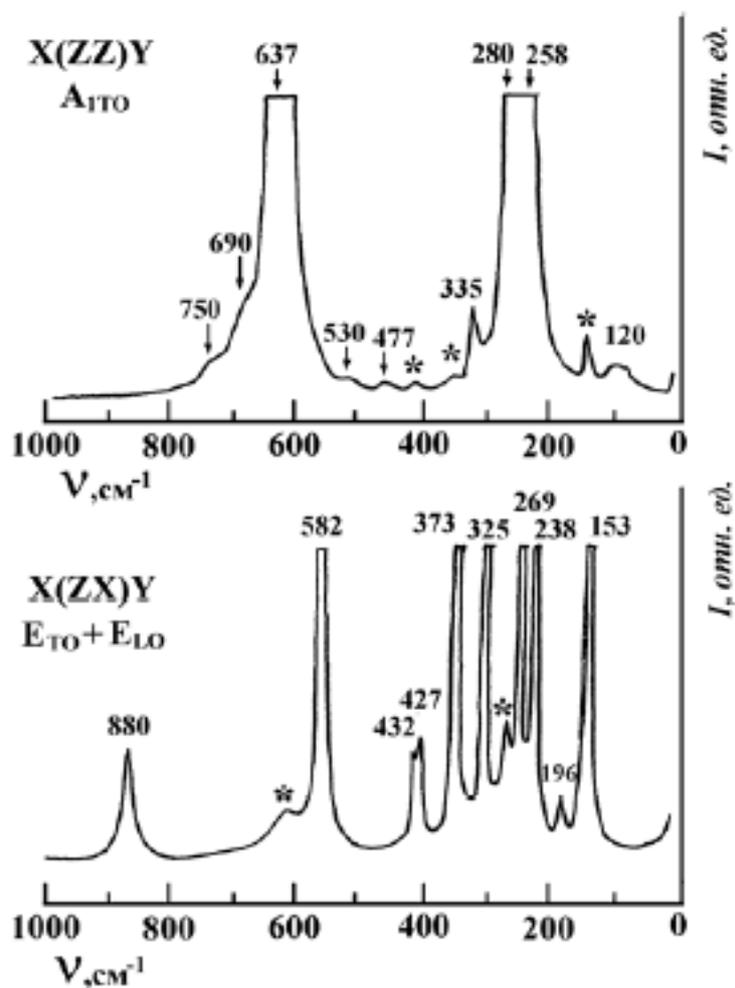


Рисунок 3 – Спектры КР монокристаллов ниобата лития конгруэнтного состава в геометрии X(ZZ)Y и X(ZX)Y при T = 77K [52]

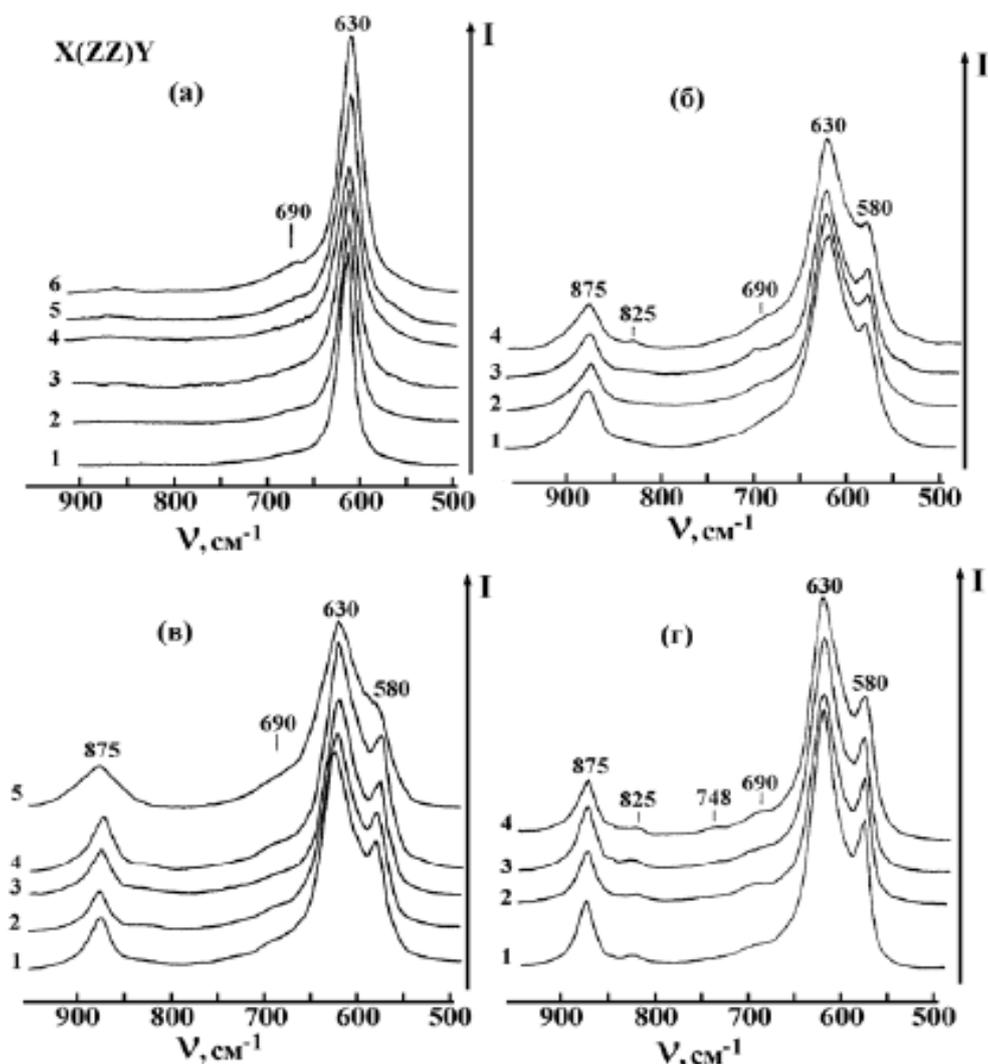


Рисунок 4 – Фрагменты спектров КР ($T=293$ К) ниобата лития в области частот колебаний кислородных октаэдров: а) монокристалл конгруэнтного состава; керамические образцы: б) – с содержанием $[\text{Li}_2\text{O}] = 47,5$ мол.%; в) конгруэнтного; г) – стехиометрического составов после выдержки в течение 6 ч при $T = 273$ К (1), 970 К (2), 1070 К (4), 1270 К (5), 1370 К (6) [77]

Как было отмечено выше, в реальных кристаллах ниобата лития без примесей с $R < 1$ в спектрах КР присутствуют дополнительные малоинтенсивные линии, не предусмотренные правилами отбора для пространственной группы $C_{3v}^6 (R3c)$. Частоты этих линий не зависят от химического состава кристалла и пространственной группы элементарной ячейки кристалла и являются постоянными. Существенным фактом является то, что дополнительные линии наблюдаются в основном в геометриях рассеяния, где проявляются фононы A_1 типа симметрии, соответствующие колебаниям ионов вдоль полярной оси кристалла. В тоже время

спектры, соответствующие колебаниям E-типа симметрии с высокой степенью точности совпадают со спектрами фундаментальных колебаний. Это указывает на особое значение упорядочения катионной подрешетки кристалла ниобата лития в формировании спектра КР. Таким образом, на спектры КР влияет изменение состава чистого нелегированного кристалла ниобата лития в пределах области гомогенности, в частности, ширина линий и их интенсивности проявляют сильную зависимость от R (см. Рис. 5).

Отсутствие значительных изменений в оптическом поглощении (окраска кристалла) при изменении R в пределах области гомогенности свидетельствует о том, что компенсации зарядов недостающих ионов Li^+ ($R < 1$) или ионов Nb^{5+} ($R > 1$) за счет образования центров окраски не происходит. Тем ни менее, существование эффекта фоторефракции означает присутствие в структуре значительного количества энергетических уровней, с которых электроны способны мигрировать под действием лазерного излучения по кристаллу с последующей локализацией на глубоких подуровнях захвата в запрещенной зоне. Одновременное увеличение плотности и объема элементарной ячейки при недостатке Li_2O ($R < 1$) говорит о том, что в кристаллах ниобата лития часть избыточных ионов Nb^{5+} локализуется в позициях ионов Li^+ , а также располагаться в других положениях элементарной ячейки. При этом, из условия электронейтральности, должно образовываться необходимое количество вакансий в литиевой позиции или ниобиевой подрешетках.

По мнению авторов [52, 77, 79], основными дефектами кристалла ниобата лития конгруэнтного состава являются избыточные ионы Nb^{5+} в позициях лития. Таким образом, сохранение зарядовой компенсации в этих кристаллах происходит за счет образования антиструктурных дефектов Nb_{Li} .

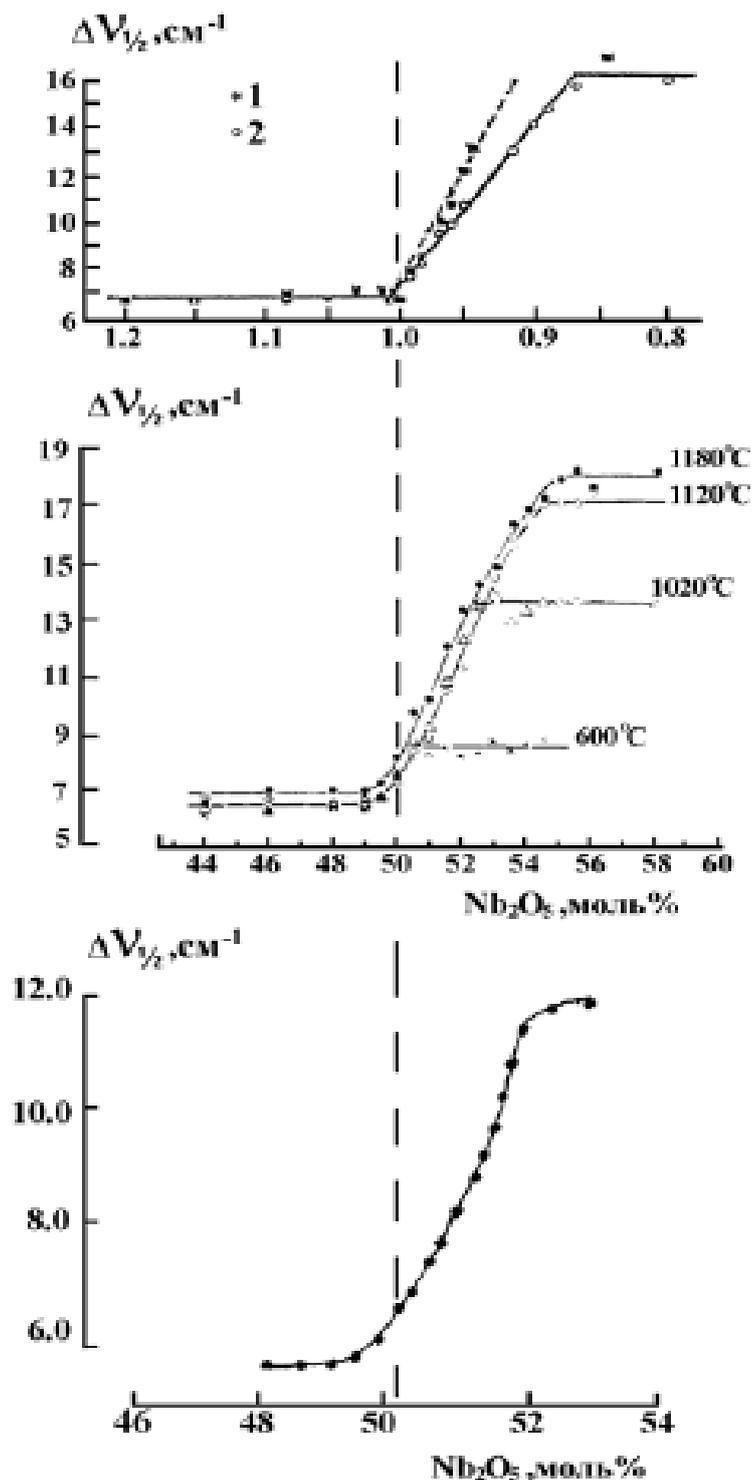


Рисунок 5 – Зависимость полуширины линии с частотой 152 см⁻¹ E (TO) (активные фононы поперечных колебаний E симметрии) от химического состава кристалла ниобата лития [52, 77]

Собственные и примесные дефекты в структуре ниобата лития влекут за собой существенные нарушения трансляционной инвариантности в катионной подрешетке вдоль полярной оси. При этом одноименные катионы одновременно могут находиться в кристаллографически неэквивалентных позициях. В катионной

подрешетке образуется неоднородность плотности кластерного типа в виде групп катионов и вакансий, протяженность которых может достигать значений 5–10 периодов трансляций, а их концентрация в номинально чистом кристалле может превышать 10^{20} см^{-3} .

Помимо вышесказанного в структуре ниобата лития вблизи собственных структурных дефектов Nb_{Li} могут образовываться сложные дефекты в виде кластеров, включающих в себя, помимо микровключений с ильменитной структурой, заряженные центры: Nb^{4+} , $\text{V}_{\text{Li}^{+}}$, $\text{V}_{\text{Nb}^{5+}}$, V_0 . Кроме того, в катионных решетках легированных кристаллов ниобата лития могут образовываться молекулярные комплексы, в которых величина и направление спонтанной поляризации сильно отличается от средних значений этих величин по кристаллу.

Кроме того, в процессе твердофазного высокотемпературного синтеза ниобата лития в смесях $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5 = 1:1$ наряду с ниобатом лития могут образовываться ниобаты других составов – Li_3NbO_4 и LiNb_3O_8 .

Свойства кристалла ниобата лития и степень его стехиометрии сильно зависят от температурного режима процесса отжига кристалла. Кристаллы LiNbO_3 с $R < 1$ при комнатной температуре метастабильны и при определенных условиях могут распадаться с выделением других фаз (Рис. 1). В зависимости от химического состава и термической обработки дефектная структура кристаллов ниобата лития может иметь различный характер и по-разному проявляться в спектрах КР.

При исследованиях спектров КР легированных кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава было обнаружено, что в области малых концентраций примесей В, Zn, Mg, Gd ширина линий уменьшается по сравнению с номинально чистым кристаллом конгруэнтного состава. Это свидетельствует о повышении степени структурного совершенства кристалла. При дальнейшем повышении концентрации примеси наблюдается уширение линий КР до значений, превышающих величины, характерные для чистого кристалла. Таким образом, существует некоторое пороговое значение концентрации примесных ионов, при которых происходит смена эффектов упорядочивания и разупорядочения кристаллической структуры ниобата лития. На рисунках 6–7 приведены примеры изменения спектров КР для кристаллов различного химического состава в спектральной области $50\text{--}150 \text{ см}^{-1}$ и $430\text{--}780 \text{ см}^{-1}$ соответственно.

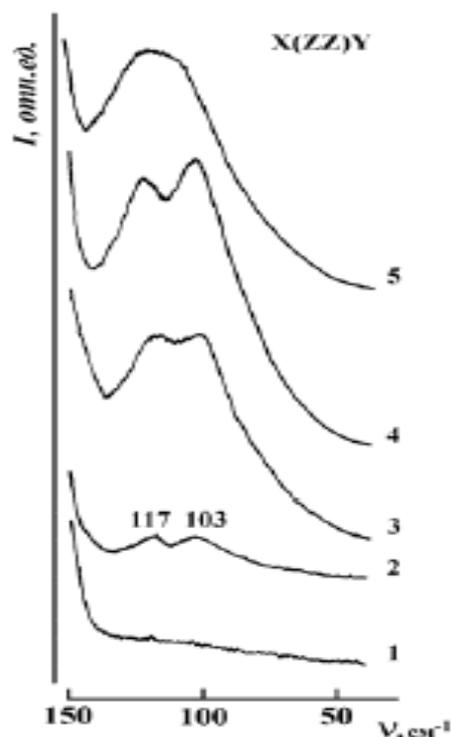


Рисунок 6 – Фрагмент спектров КР монокристаллов ниобата лития различного химического состава в области $50\text{--}150\text{ см}^{-1}$ при $T = 293\text{ К}$: 1 – стехиометрический состав; 2 – стехиометрический состав с примесью Gd^{3+} (0,001 масс. %); 3 – конгруэнтный состав; 4 – конгруэнтный состав, легированный Mg^{2+} (0,36 масс. %); 5 – конгруэнтный состав, легированный Gd^{3+} (0,25 масс. %) и Mg^{2+} (0,75 масс. %) [77, 79]

Третий подход основан на модификациях технологического процесса получения монокристаллов ниобата лития.

Одной из возможностей выращивания инконгруэнтно плавящихся кристаллов методом Чохральского (с сохранением основного преимущества метода – вытягивание монокристалла вверх со свободной поверхности расплава) является подпитка расплава составом, обогащенным или обедненным некоторым компонентом кристаллической матрицы, в зависимости от коэффициентов вхождения этого компонента в кристалл. Процесс подпитки расплава на фронте кристаллизации может быть осуществлен рядом некоторых технологических решений, на которых накладывается ряд ограничений за счет физико-химических процессов, происходящих в тигле во время роста кристалла. Рассмотрим подробнее некоторые из этих методов.

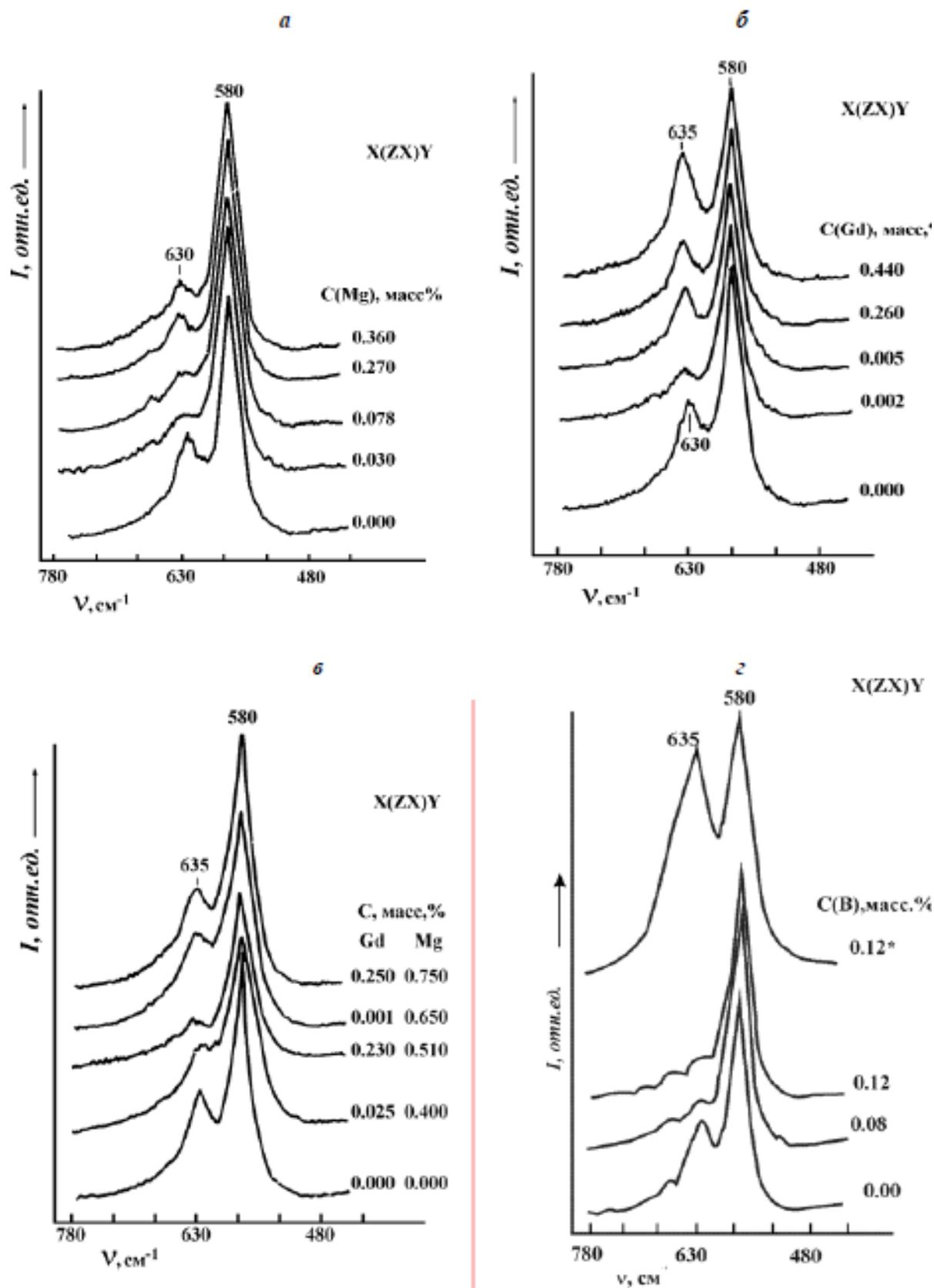


Рисунок 7 – Фрагмент спектров КР в области колебаний кислородных октаэдров монокристаллов ниобата лития конгруэнтного состава, легированных: а) Mg^{2+} ; б) Gd^{3+} ; в) $\text{Gd}+\text{Mg}$; г) B^{3+} (монокристалл легирован путем добавления оксида бора в шихту перед направлением) при температуре $T = 293\text{K}$ [77, 79]

1) Метод двойного тигля с подпиткой твердой фазой по Чохральскому [163, 196, 246].

Схема ростового узла приведена на рисунке 8. Стехиометрический обогащенный литием расплав (Li_2O 58–60 моль%) во внешнем тигле проникает в реактор благодаря некоторым отверстиям в нем. Однородная шихта непрерывно подается во внешний тигель с той же массовой скоростью, с которой растёт кристалл. Структура аппаратной части ростовой установки состоит из трёх частей: ростовой узел двойного тигля, система автоматической подачи шихты и установка по выращиванию кристаллов методом Чохральского.

Система автоматической подачи включает в себя: удерживающий контейнер, винтовой механизм, затворный механизм, платиновая трубка, пьезовибратор. Обоженная шихта ниобата лития (LN) помещается в удерживающий контейнер, на самом верху установки. Подача шихты со дна контейнера осуществлялась с помощью винтового механизма во внешний тигель через платиновую трубочку. Для предотвращения прилипания материала к стенкам, платиновая трубка подвергалась вибрации при помощи пьезовибратора. Уменьшение веса за одинаковые промежутки времени просчитывается и компенсируется с помощью затворного механизма, который подает шихту в контейнер из основного источника. Вся система подключается к компьютеру и настроена так, чтобы вес шихты в контейнере был постоянным. Скорость подачи шихты изменяется в интервале от 1 до 40 гр/ч.

В рассмотренном методе в качестве исходных материалов используются Li_2CO_3 и Nb_2O_5 , которые в определенной пропорции в виде шариков обжигаются и прессуются при температуре от $1000\text{ }^\circ\text{C}$ до $1150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 часов.

В начале ростового процесса первым идет процесс плавления обогащенной литием шихты в реакторе, уровень расплава в котором не изменяется до тех пор, пока не расплавится вся шихта во внешнем тигле. Платиновая перегородка (затворка), разделяющая внешний тигель и реактор убирается в тот момент, когда вся шихта во внешнем тигле полностью расплавляется.

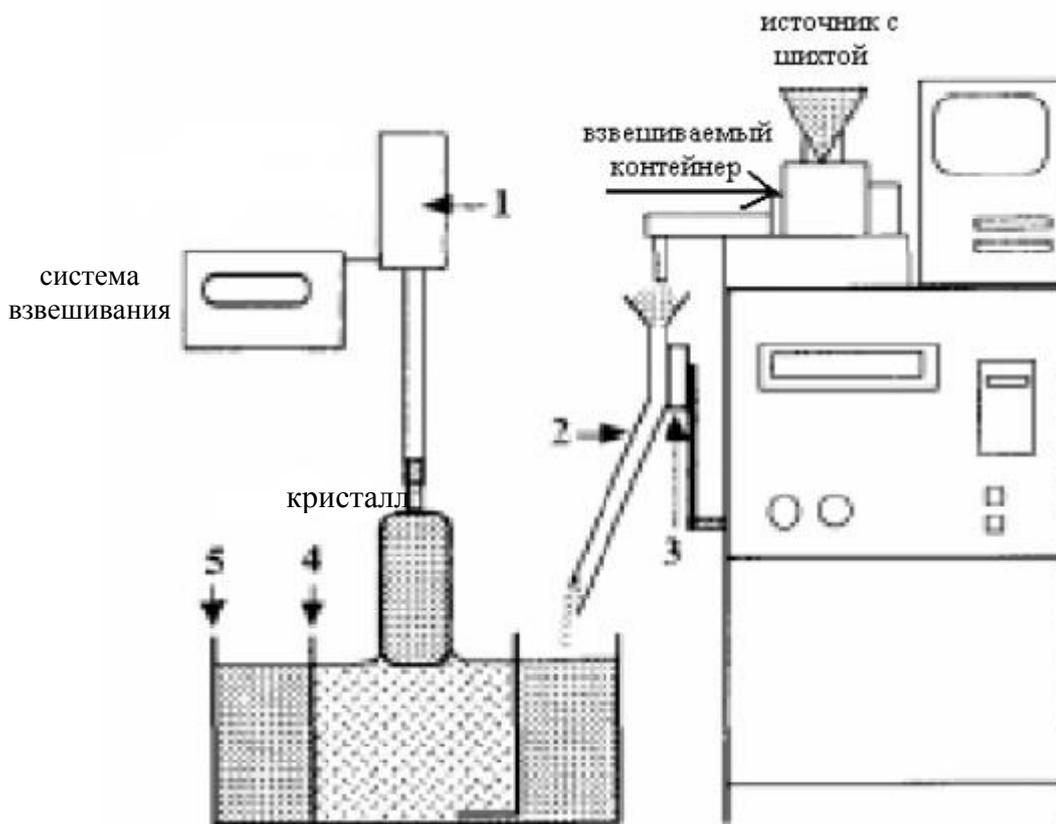


Рисунок 8 – Блок-схема ростовой установки метода двойного тигля с подпиткой твердой фазой по Чохральскому [163]: 1 – загрузочная клетка, соединённая с системой взвешивания, 2 – платиновая трубка, 3 – пьезовибратор, 4 – реактор, 5 – внешний тигель

При скорости вытягивания 1 мм/ч и скорости вращения 5–10 об/мин описанным методом был получен кристалл 37–40 мм диаметром, при этом, скорость подачи шихты составляла 6 гр/ч. Косвенные методы оценки состава кристалла определили значение $R = 0,992 \pm 0,006$, где $R = \text{Li/Nb}$.

Недостатки метода: сложная аппаратная часть для двойного тигля с подпиткой твердой фазой по Чохральскому (DCCz), к которой относится автоматическое устройство подачи шихты; из-за периодичности добавления шихты отклонения состава от выбранного значения составляют более 3 % от веса в интервале 10 минут; сложность технологического исполнения начальной загрузки компонент шихты в систему тиглей; наличие возможности диффузионных потоков расплава обогащённого литием из ректора в тигель в отсутствие платиновой перегородки (заслонки).

2) Метод двойного тигля с подпиткой расплавом по Чохральскому [132, 162, 198]. Развивая предыдущий метод, авторами работ [258, 259] была предложена модификация рассмотренного метода 1. Вместо шнекового механизма подачи шихты был предложен аппарат роста, в котором расплав непрерывно подается из тигля с расплавленной шихтой в реактор. Аппарат для выращивания кристалла состоит из трёх частей: двойной тигель, системы непрерывной подпитки и системы роста по Чохральскому. Система двойных тиглей состоит из тигля с расплавом, из которого осуществляется подпитка (внешний тигель, вторичный тигель), и тигля из которого производится рост кристалла (реактор). Два тигля сообщаются благодаря нескольким отверстиям. Система непрерывного снабжения включает платиновый поршень и механизм для его перемещения по вертикали. Во время роста кристалла поршень опускается и давит на расплав во вторичном тигле, проталкивая его в реактор. Скорость снижения поршня регулируется независимым механизмом снижения. Скорость регулируется и вычисляется в реальном времени в соответствие со скоростью изменения веса кристалла. Схема ростовой установки метода представлена на рисунке 9.

Диаметр выращенного кристалла контролируется автоматической системой по температуре расплава. Сравнивая с общим методом DCCz, данный метод исключает проблемы, связанные с подачей шихты, неоднородностью состава расплава, сложностями и высокой ценой на оборудование. Данную технику проталкивания расплава и подачи расплава называется (MPMS – Mould pushing melt supply). Для выращивания монокристаллов стехиометрического ниобата лития этим методом используется внешний тигель диаметром 150 мм и реактор диаметром 100 мм. Внешний диаметр и внутренний диаметр поршня 130 мм и 120 мм, соответственно. Содержание Li_2O в расплаве в реакторе удерживается на уровне 58 моль%, тогда как во вторичном тигле – на уровне 50 моль%. Диаметр выращиваемого кристалла в процессе роста остается неизменным, скорость снижения поршня равной скорости вытягивания кристалла. Скорость вращения оси-с затравки составляет 5–15 об/мин, а скорости снижения поршня и вытягивания кристалла соответствовали 0,5–1,5 мм/ч. Высота расплава в реакторе в течение всего процесса роста остается неизменной, благодаря подпитке из внешнего тигля.

Диаметр выращенного кристалла составляет 43 мм, высота 45 мм. Полученный кристалл, по мнению авторов работ [258, 259] был чистым, монокристаллическим, без включений и трещин, желтоватого цвета. Параметр R для данного кристалла составлял 0,996.

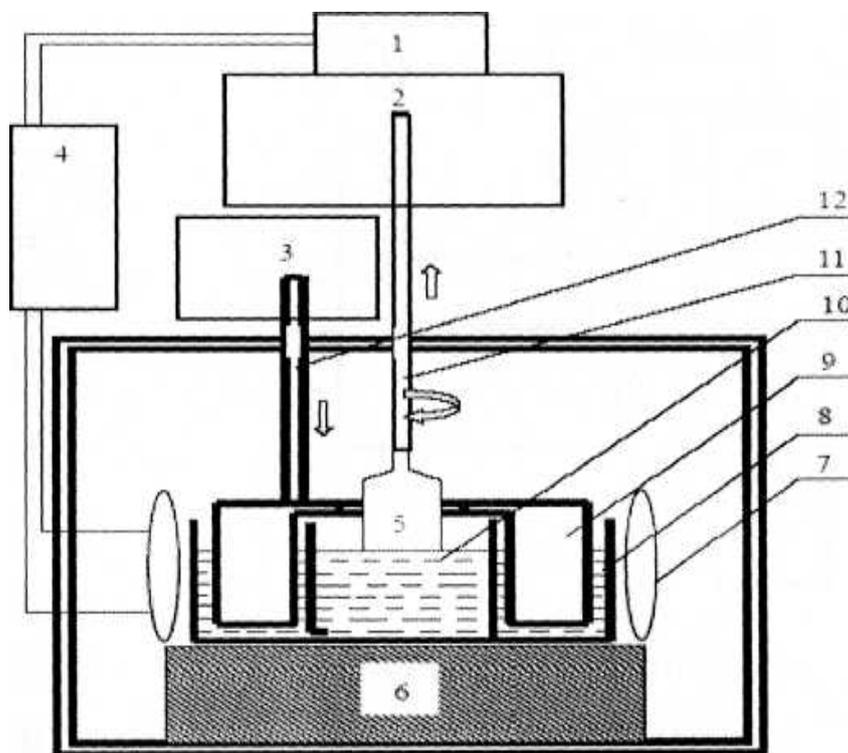


Рисунок 9 – Блок-схема ростовой установки по методу двойного тигля с подпиткой расплавом по Чохральскому [162]: 1 – автоматическая система взвешивания, 2 – механизм вытягивания и вращения, 3 – механизм для перемещения поршня, 4 – система контроля температуры, 5 – кристалл, 6 – изоляционный материал, 7 – нагревающий элемент, 8 – вторичный тигель, 9 – поршень, 10 – реактор, 11 – заправка, 12 – соединительный элемент для перемещения поршня

Основное достоинство метода MPMS, по сравнению с DCCz, заключается в том, что это действительно технология непрерывной подачи расплава, которая позволяет поддерживать постоянный состав в течение любого промежутка времени. Это избавляет от таких проблем, связанных с непосредственной подачей шихты, как катушки плохо расплавленной шихты и/или неравномерное распределение расплава во внешнем тигле. Похожий на общий метод DCCZ, он не только подходит для роста стехиометрических кристаллов LiNbO_3 , но также для роста других

кристаллов, которым требуется контроль над стехиометрией и, особенно для однородного легирования примесями.

К недостаткам данного метода относится процесс постоянного сообщения между собой тиглей. Это приводит к тому, что расплав может диффундировать как из внешнего тигля в реактор, так и наоборот, что вызывает изменения состава расплава в реакторе. Использование большого количества платины: платиновый поршень, больших размеров платиновые тигли, – приводит к значительному удорожанию установки. Температура в реакторе контролируется опосредованно, с помощью нагревающих элементов, что не даёт контроля над температурой у границы раздела в полной мере.

3) Метод зонной плавки в системе двойных тиглей по Чохральскому. В работах [147–149, 191, 236–238] был предложен метод, в котором отказались от использования платинового поршня, что значительно удешевило ростовую установку. Данный метод называется методом Чохральского, распределенный на зоны (ZLCz – Zone-levelling Czochralski). Впервые он был использован для роста околостехиометрического ниобата лития (SLN), легированного MgO. Кристалл, вытягиваемый из обогащенного литием расплава (состав расплава 58–60%) был околостехиометрическим по составу, твердая фаза находилась в тонком платиновом тигле, за счет которой происходила подпитка. Внутренний тигель использовался также для исключения скоплений пузырьков. Свободный от включений SLN кристалл был выращен с подпиткой MgO (1 моль%). Во время вытягивания кристалла из расплава, происходит непрерывная подпитка расплава за счёт расплавления твёрдой, уплотнённой стехиометрической шихты, находящейся снизу. Расплавление происходит благодаря подъему внешнего тигля. Состав расплава обогащенно-го литием такой же, какой использовался в методе DCCz при выращивании SLN кристалла.

В случае с подпиткой из твёрдой фазы, естественно, происходит образование пузырьков в расплаве. Для их исключения авторами был использован реактор с отверстиями в дне. Геометрия платинового тигля-реактора представляла собой диаметр 4 см, высоту 2 см и толщину стенок 0,1 мм. Восемь маленьких дырок (0,5

мм в диаметре) были проделаны на краю дна реактора, чтобы позволить расплаву протекать сквозь них. На рисунке 10 представлена схема ростовой установки методом ZLCz.

Для выращивания кристалла, как начальные материалы использовались следующие оксиды – Nb_2O_5 , Li_2CO_3 и MgO . На первом этапе компоненты были смешаны в соответствующих пропорциях, перетерты до гомогенизированного состояния и спрессованы. Спрессованная шихта прокаливалась при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. Стехиометрические блоки, полученные твердофазным синтезом, были установлены в платиновый тигель (длина 15,5 см, диаметр $d = 5$ см, толщина стенок 1 мм) и расплавлены с помощью индукционного нагревателя.

Далее, расплавленная зона со стехиометрической подпиткой была стабилизирована, путем направленного застывания, совмещенного с быстрым перемещением тигля (скорость >10 мм/ч), для устранения макро-сегрегации. Обогащенный литием блок (60 моль% Li_2O), размещался над материалом подпитки. После этого, внешний тигель опускается вниз и на его место помещается реактор. Зона расплава медленно расплавляется, путём подъема тигля вверх до тех пор, пока реактор не займет определённую позицию; зона расплава контролируется на уровне 40–45 мм. После стабилизации системы, затравка медленно помещается в расплав, чтобы начать рост кристалла. Во время роста кристалла, его диаметр контролировался автоматической системой по контролю над диаметром кристалла. После того, как диаметр кристалла, достигнет значение 15 мм, внешний тигель поднимается с заданной скоростью, чтобы подпитывать расплав. В стадии завершения, внешний тигель останавливается. Скорость вращения затравки составляет 6 об/мин, а скорость вытягивания 0,3–0,6 мм/ч. В зависимости от скорости вытягивания кристалла и его диаметра (20 мм или 22 мм) скорость подпитки меняется от 0,05 до 0,12 мм/ч. Для предохранения кристалла от растрескивания, в ростовом узле необходимо поддерживать определенную конфигурацию температуры, в которой градиент не должен превышать $20\text{ }^\circ\text{C}$. С помощью данной технологии авторами было выращено три SLN кристалла (от 20 до 22 мм в диаметре и от 50 до 100 мм в длину).

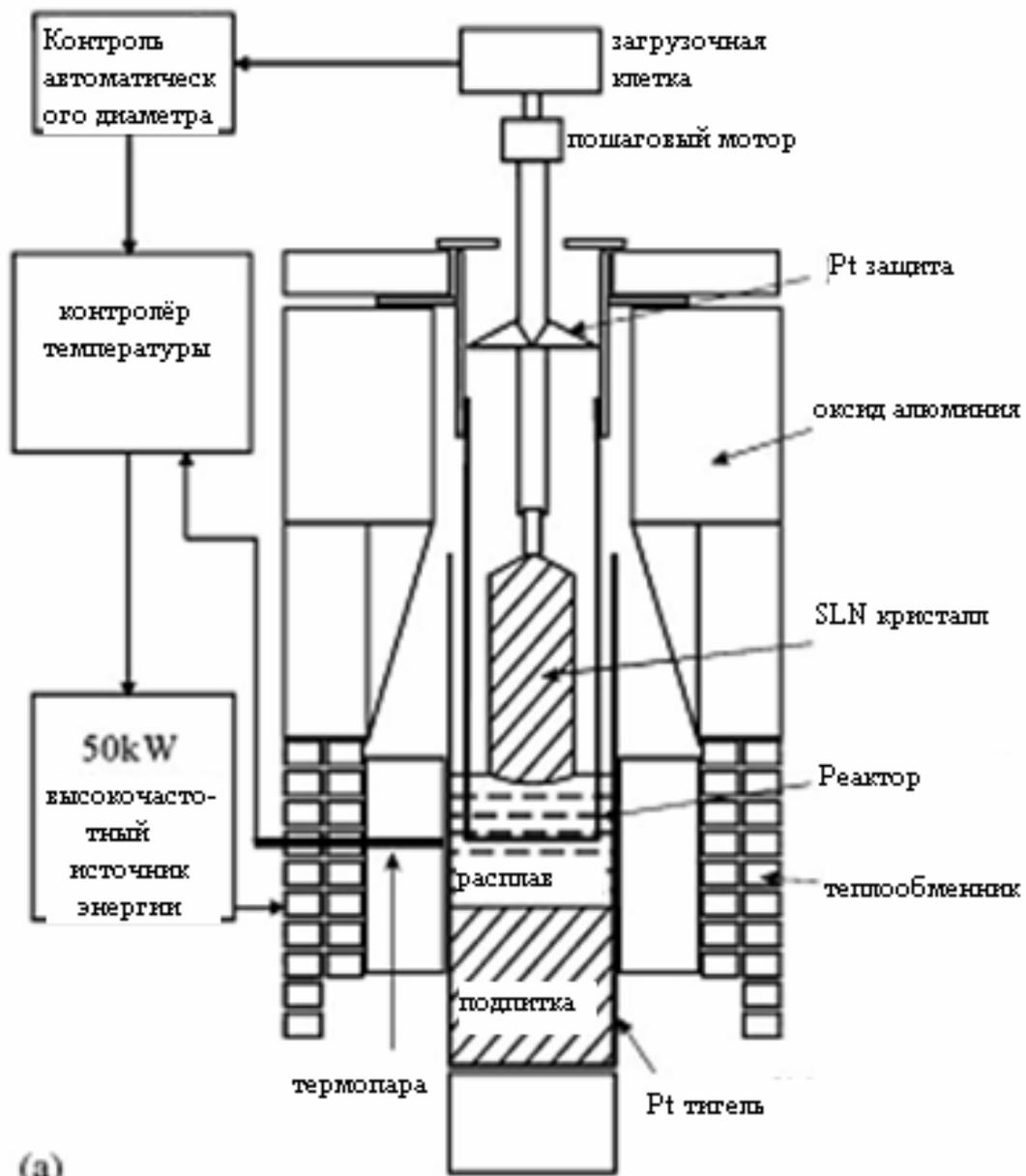


Рисунок 10 – Схема ростовой установки по методу Чохральского с распределением на зоны в двойном тигле

Главная задача, которая решена авторами в предложенном методе – это удержание состава и уровня расплава подпитки в стабильном состоянии. Предложенный метод требует точного создания стартовых составов расплава. Помимо этого, необходимо поддерживать массовые скорости подпитки равной массовой скорости кристаллизации, что в данном методе реализовано путем перемещения основного тигля. Учитывая, что отношение скоростей вытягивания кристалла и

подъема тигля примерно равно отношению квадратов диаметров кристалла и тигля, и колебания уровня расплава на фронте кристаллизации могут быть сопоставимы с элементарными приращениями положения тигля относительно реактора, то можно сделать вывод об определенных сложностях реализации данного метода. Также в данном методе существует вероятность диффузии между тиглями, что оказывает влияние на состав расплава в реакторе.

Все приведённые методы выращивания монокристаллов преследовали цель, получить стехиометрический монокристалл ниобата лития. Существуют и другие методы, например, метод твердофазного равновесия [122], в котором достижение стехиометрии происходит за счет твердофазной диффузии при повышенной температуре. Производительность данного метода невелика. Контроль состава расплава в каждом методе осуществлялся после роста кристалла.

Изучение поведения состава расплава перед и во время роста в методах с жидкостной подпиткой позволило бы контролировать состав кристалла во время его роста и получать однородные по составу кристаллы. Реализация условий для получения монокристаллов, инконгруэнтного плавления с постоянным составом по длине були, определяется тремя моментами: 1) созданием точных стартовых составов; 2) поддержанием массовой скорости подпитки; 3) поддержанием постоянного диаметра растущего кристалла. Все перечисленные условия – косвенные. Метода выращивания монокристаллов с жидкостной подпиткой и контролем температуры на фронте кристаллизации, а значит с контролем стартовых составов расплавов, в гораздо большей степени, чем в реализованных на сегодняшний день методах, нет.

Другой способ получения монокристаллов с заданным составом и контролируемым распределением примеси, заключается в вытягивание монокристалла из снабженного отверстием (или отверстиями) тигля-реактора, расположенного коаксиально внутри основного тигля [140, 255]. Исходные составы расплавов в основном тигле и тигле-реакторе задаются, при этом, по мере вытягивания кристалла, тигель-реактор перемещают относительно основного тигля с помощью ЭВМ со скоростью, определяемой в соответствии с формулой [62]:

$$V = \frac{(m-1) \frac{dm_c}{dt}}{\rho_l * S_{in} + \rho_l * S_0 \frac{dm_c}{dt}} \quad (5)$$

где:

V – скорость перемещения внутреннего тигля относительно внешнего;

$\mu = dm_f/dm_c$ – параметр подпитки;

m_c – масса кристалла;

m_f – масса расплава, который поступает из основного тигля в тигель-реактор через отверстия в тигле-реакторе;

t – время;

ρ_l – плотность расплава;

S_{in} – площадь поперечного сечения тигля-реактора;

S_0 – площадь поперечного сечения основного тигля.

В тигле-реакторе автоматически поддерживают состав, который необходим для проведения реакции на фронте кристаллизации, для получения монокристалла заданного или постоянного состава.

Основным недостатком этого способа является невозможность получения кристаллов с заданным или произвольным распределением примесных компонентов, из-за отсутствия возможности управления составом растущего монокристалла с несколькими легирующими компонентами.

Выводы к главе:

Проведенный анализ методов получения и контроля состава высокосовершенных монокристаллов ниобата лития показал, что существует ряд нерешенных задач:

1. Несмотря на то, что метод Чохральского имеет высокую производительность, обеспечивает высокое качество монокристаллов, имеет промышленное применение, он не способен обеспечить управление составом монокристаллического слитка по его длине. Хотя известный метод Чохральского позволяет получать монокристаллические слитки ниобата лития с некоторым концентрационным

профилем распределения примеси (возрастающим или убывающим), однако, такой концентрационный профиль будет неконтролируемым и однозначно определяется коэффициентом вхождения примеси в монокристалл ниобата лития.

2. Известные способы получения монокристаллов ниобата лития заданного состава (метод Чохральского с жидкостной подпиткой) имеют ряд недостатков:

- 1) скорость подпитки равна величине вытягивания монокристалла, что ограничивает возможность создание концентрационного профиля только для одного примесного компонента;
- 2) существенные колебание уровня расплава из-за изменения в скорости подсыпки твердого вещества (например, порошок карбоната лития);
- 3) наличие колебания температуры оказывает существенное влияние на оптическое качество кристаллов ниобата лития.

3. Способ получения монокристаллов ниобата лития из системы двойных коаксиальных тиглей, снабженных отверстием (отверстиями) [79] основным недостатком, который заключается в невозможности получения кристаллов ниобата лития с заданным или произвольным распределением примесных компонентов. Данный недостаток обусловлен отсутствием возможности управления составом растущего монокристалла ниобата лития с несколькими компонентами.

4. Для увеличения лучевой прочности (лучевой стойкости) кристаллы ниобата лития легируют нефоторефрактивными примесями Mg^{2+} , Zn^{3+} и Sc^{3+} , которые повышают данный параметр от нескольких раз (от 200 МВт/см² до 500 МВт/см²) до нескольких десятков раз (14 ГВт/см²) [182, 187]. Однако вопрос о механизмах дефектообразования и предельных концентрациях ионов нефоторефрактивной примеси, при которых кристаллы изменяют и/или сохраняют свои оптические свойства, не решен.

Глава 2. Физико-технологические процессы и моделирование визуализации этапов выращивания градиентно-активированных оптических кристаллов и способ их реализации

2.1 Моделирование процессов получения оптических градиентно-активированных монокристаллов ниобата лития инконгруэнтного плавления с заданным составом по длине роста кристалла

Основные результаты исследований автора по разработке физико-математической модели процесса получения градиентно-активированных кристаллов были опубликованы в работах [32–42].

Развитие методов выращивания монокристаллов с подпиткой делает более актуальным изучение диффузионных и конвективных процессов в тигле-реакторе, которые определяют динамику концентрационной релаксации в области смешивания двух составов – состава подпитки и реакционного состава [164]. Известные методы основываются на исследованиях и анализе кристаллов, полученных в результате некоторого технологического процесса. Такие методы отделены от эксперимента большим интервалом времени, необходимым для приготовления из слитка образцов, проведения исследований, измерений, их обработки и анализа. Такой традиционный подход является низкоэффективным. Помимо колоссальных временных затрат на подбор ростовых параметров и получение монокристалла удовлетворительного оптического качества, всегда остается нерешенным вопрос, связанный с отсутствием четкого научно-обоснованного понимания о степени оптимизации данного процесса.

При исследованиях расплава могут быть непосредственно определены разные параметры, такие как плотность, вязкость, константа поверхностного натяжения, теплопроводность и т.д. Каждый из указанных параметров является чувствительным к составу расплава. Однако не всегда между параметрами расплава и его составом имеется известная и однозначная связь. Наиболее простая связь наблюдается между составом расплава с температурой ликвидуса изучаемой системы.

Таким образом, одним из наиболее эффективных методов исследований, является метод, в котором релаксация состава может быть определена по релаксации температуры ликвидуса. Тем ни менее, известные методы определения этой температуры требуют дискретных процедур, они нарушат процесс релаксации и не дают возможности ее непрерывной записи. Требуется разработать такие условия проведения эксперимента, когда непрерывные изменения температуры были связаны через диаграмму состояния с непрерывно изменяющимся составом расплава. Такая возможность существует, если применять автоматическую систему контроля диаметра кристалла в процессе выращивания.

В рамках модели нестационарного массопереноса [6, 11, 12, 103] при нахождении соотношения между предельной скоростью вытягивания и высотой слоя расплава, при котором можно учитывать только быстрый процесс конвекции расплава и оттеснения примеси с фронта кристаллизации был разработан метод вытягивания с естественной скоростью кристаллизации. Схема ростового модуля установки для проведения экспериментов показана на рисунке 11, где отображены основные элементы. Суть разработанного экспериментального метода заключается в том, что при заданной высоте слоя расплава под фронтом кристаллизации, предельная скорость вытягивания лимитируется коэффициентом диффузии компонента. При выполнении этого соотношения избыточная примесь [55] будет успевать оттесняться с фронта кристаллизации вглубь расплава, увеличивая при этом свою среднюю концентрацию в расплаве.

Оттеснение примеси расплава приводит к изменению его состава во время вытягивания кристалла. И если разрабатывать алгоритм удержания заданной температуры на фронте кристаллизации, управляя скоростью вытягивания кристалла, то очень скоро эта скорость устремится к своему нулевому значению. Поэтому на базе традиционного метода Чохральского данный алгоритм реализовать не удастся.

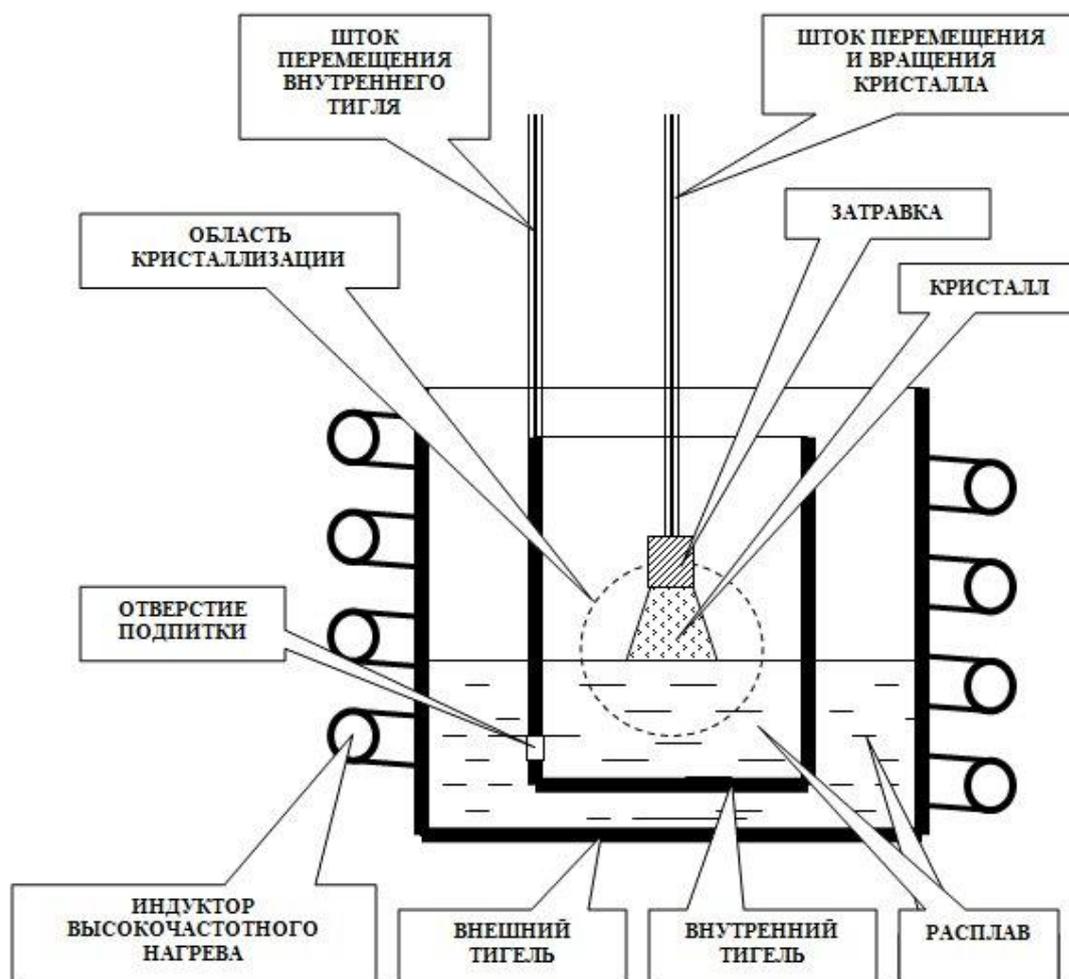


Рисунок 11 – Схема технологического модуля ростового узла по методу Чохральского с жидкостной подпиткой [82]

Для получения кристаллов с заданным составом предложен новый метод выращивания кристаллов с естественной скоростью кристаллизации на базе метода Чохральского с жидкостной подпиткой [1, 2, 29, 82, 137]. Главное преимущество методов с подпиткой, и метода Чохральского с жидкостной подпиткой в частности, – поддержание постоянного состава расплава интегрально в тигле, из которого производится вытягивание кристалла. Для этого в другой тигель (внешний) наплавляется расплав состава, обеспечивающий при заданной массовой скорости кристаллизации компенсацию избытка компонента в тигле, из которого производится вытягивание кристалла, путем поступления расплава этого состава при относительном перемещении двух тиглей. В ходе экспериментов относи-

тельное перемещение двух тиглей было реализовано как при неподвижном внешнем тигле и перемещающимся внутреннем [1, 82], так и наоборот [2, 29, 137].

В методе Чохральского с жидкостной подпиткой, как и в традиционном методе Чохральского вытягивание кристалла осуществляется из расплава при наперед заданной скорости вытягивания и формы кристалла. Модель по управлению ростовым процессом основывается на том, что по теоретической форме и заданной скорости вытягивания кристалла строится теоретическая зависимость прироста веса кристалла от времени $P_{\text{теоретич}}(t)$. Входной управляющий сигнал – это вес кристалла $P_{\text{эксперимент}}(t)$, который измерялся с помощью весового тензодатчика. На основе показаний весового датчика рассчитывается сигнал рассогласования $\varepsilon(t) = P_{\text{теоретич}}(t) - P_{\text{эксперимент}}(t)$. Автоматическое управление ростом состоит в том, чтобы реальная функция прироста веса кристалла как можно ближе совпадала с теоретической, рассчитанной на основании заданной формы кристалла. Это может быть достигнуто непрерывным регулированием температуры расплава (с увеличением температуры уменьшается скорость прироста веса кристалла и, наоборот, с уменьшением температуры, увеличивается скорость прироста кристалла). Регулирование температуры происходит за счет изменения электрической мощности нагревателя. Однако связь электрической мощности с температурой и приростом веса кристалла, является нелинейной функцией. Кроме того, изменение температуры и прирост веса кристалла имеют некоторую задержку по времени (реакция системы является инертной, по отношению к величине изменения мощности), относительно изменения мощности нагревателя. В этом случае необходимо применение пропорционально-интегрально-дифференциального регулятора (ПИД-регулятора) [1, 2]. Выходной сигнал ПИД-регулятора (рисунок 12), который подается на нагреватель (блок индуктора высокого нагрева (рисунок 11)), рассчитывался по формуле [1, 2, 29]:

$$F(t, \varepsilon) = K_0 * \varepsilon(t) + K_1 * \int_0^t \varepsilon(\tau) * d\tau + K_2 * \frac{d\varepsilon(t)}{dt} + K_3 * \frac{d^2\varepsilon(t)}{dt^2} + D \quad (6)$$

где:

$F(t, \varepsilon)$ – зависимость функции выходного сигнала ПИД-регулятора электрической мощности, подаваемой на индуктор высокого нагрева от времени и параметра рассогласования;

$\varepsilon = \varepsilon(t)$ – рассогласование между целевым и действительным значением регулируемого параметра за промежуток времени t ;

$\varepsilon = \varepsilon(\tau)$ – рассогласование между целевым и действительным значением регулируемого параметра в момент времени τ ;

K_0, K_1, K_2, K_3 – некоторые подборочные коэффициенты;

$D = D(t)$ – функция зависимости изменения диаметра кристалла от времени, которая подбирались экспериментально.

Техническое решение уравнения (6) позволяет в автоматическом режиме управления ростовым процессом поддерживать форму кристалла в соответствии с геометрическими параметрами, заданными перед ростом монокристалла.

Однако вопрос о поддержании постоянного инкогруэнтного состава кристалла по длине оставался не решенным и обеспечивался косвенно путем поддержания состава расплава во внутреннем тигле интегрально [132, 162, 163, 196, 198, 246, 258, 259]. Для решения данной задачи требуется разработать и реализовать новый способ управления составом кристалла во время его вытягивания (роста). Одним из ключевых решений данной задачи может выступать мониторинг температуры на фронте кристаллизации и использование данной температуры в качестве входного сигнала для функции управления вытягивания кристалла заданного состава.

Поэтому после выбора базового метода выращивания монокристалла (метод вытягивания с естественной скоростью кристаллизации по Чохральскому), была реализована схема двухступенчатого регулирования подводимой к внешнему тиглю электрической мощности (рисунок 12).

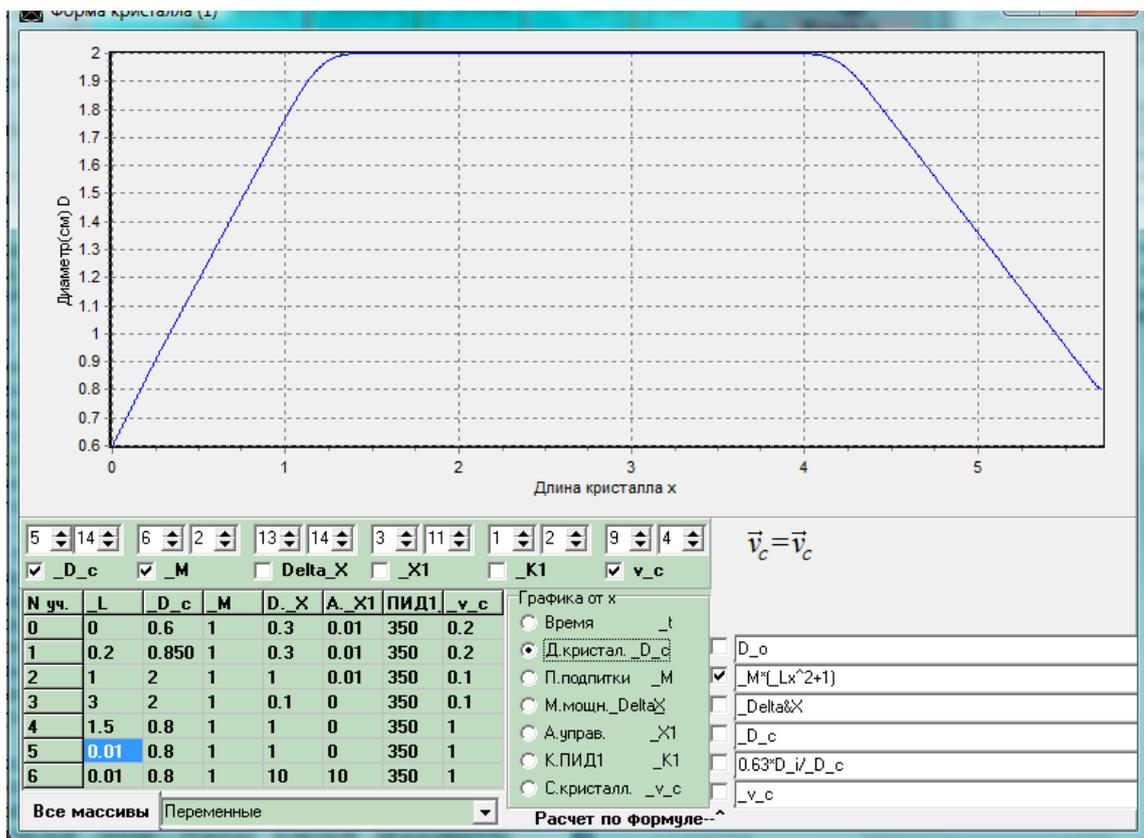


Рисунок 12 – Двухступенчатая схема управления мощностью нагревателя [2, 57]

В приведенной схеме блок нагревателя соответствует блоку индуктора высокого нагрева (рисунок 11). В реализации схемы рисунка 12 [1, 2, 29, 137] использовался аппаратный ПИД-регулятор совмещенный с датчиком мощности. Аппаратный ПИД-регулятор способен быстро реагировать и компенсировать изменения напряжения питания генератора нагрева. Теперь сигнал от программного регулятора подается не прямо на ключи управления генератором нагрева, а напрямую в аппаратный ПИД-регулятор.

На рисунке 13 показана трасса, которая подразумевает в общем случае и теоретически заданное изменение температуры, и теоретически заданное изменение веса кристалла со временем. Очевидно, что если состав кристалла подразумевается постоянным, то трасса температуры будет постоянной величиной от времени.

Реализация двухступенчатой схемы управления по подводимой мощности происходила в несколько этапов. В процессе проведения экспериментов разработана программная оболочка (рисунок 14–15) [2], обеспечивающая мониторинг экспериментально измеряемого сигнала термопары, его фильтрацию, сравнение с теоретически задаваемой температурой на фронте кристаллизации. Температура задавалась по фазовой диаграмме ниобата лития соответствующей температуре кристаллизации требуемого состава расплава.



$$\bar{m}_c = \frac{\pi \rho_S}{4} \int_0^x D_c^3 dx$$

Угол боковой поверхности кристалла
 $\alpha = \frac{\pi}{2} - \arctan\left(\frac{1}{2} \frac{dD_c}{dx}\right)$

$$\bar{\alpha} = \frac{\pi}{2} - \arctan\left(\frac{1}{2} \frac{dD_c}{dx}\right)$$

Мениск
 $\bar{m}_m = \rho_L \frac{\pi a}{4} D_c^3 \left(\sqrt{1 - \cos \bar{\alpha}} + \sin \bar{\alpha}\right)$

$$\bar{m}_s = (\rho_S - \rho_L) \frac{\pi D_c^3 p^2}{24} \left(1 + \frac{\cos \bar{\alpha}}{2}\right)^2 \left(3 - p \left(1 + \frac{\cos \bar{\alpha}}{2}\right)\right)$$

Трасса
 $\bar{m}_t = \bar{m}_c + \bar{m}_s + \rho_L a \frac{\pi D_c^3}{4} \sqrt{1 - \cos \bar{\alpha}}$

Модуляция мощности
 $\Delta X = \bar{X} \frac{3}{\Delta t} \left(1 - \frac{2}{D_c} \text{Sign}(\bar{m}_t - \bar{m}_s) \sqrt{\frac{|\bar{m}_t - \bar{m}_s|}{\bar{v}_c \rho_S \pi}}\right)$

Плотность кристалла (Г/куб.см)	rho S	4.62
Капиллярная постоянная (см)	a	0.31
Параметр выпуклости фронта	p	0.15
Удельный вес расплава (Г/куб.см)	rho L	3.95
Параметр усреднения модуляции мощности		10

Нендексированные переменные
rho_S - плотность кристалла
a - капиллярная постоянная
p - параметр выпуклости фронта
rho_L - плотность расплава

Индексированные переменные
D_c - Диаметр кристалла

Рисунок 13 – Внешний вид программной оболочки визуализации процесса выращивания кристаллов с указанием вида трассы изменения диаметра (массы) кристалла [2]

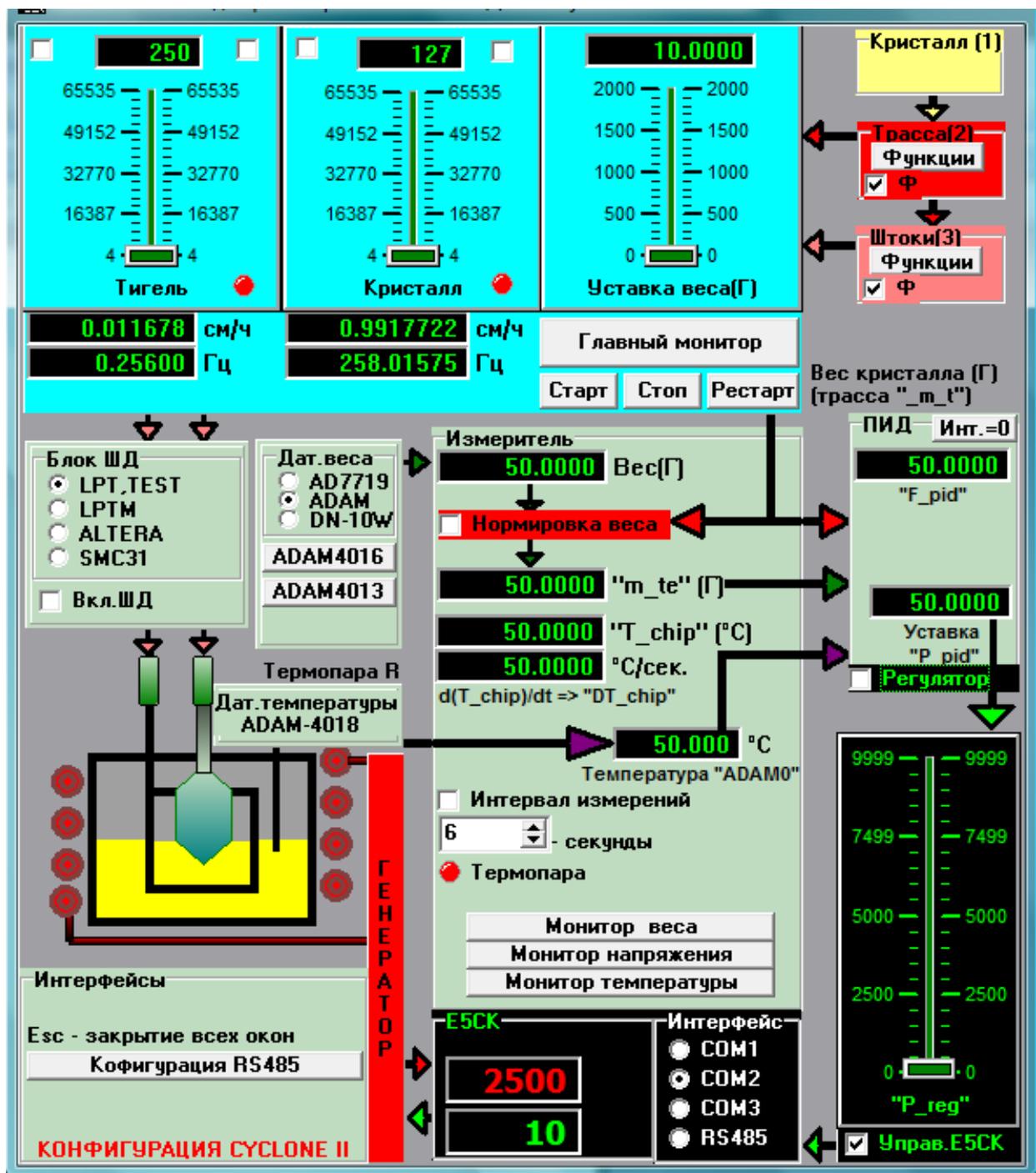


Рисунок 14 – Внешний вид программной оболочки процесса визуализации выращивания кристаллов [2]

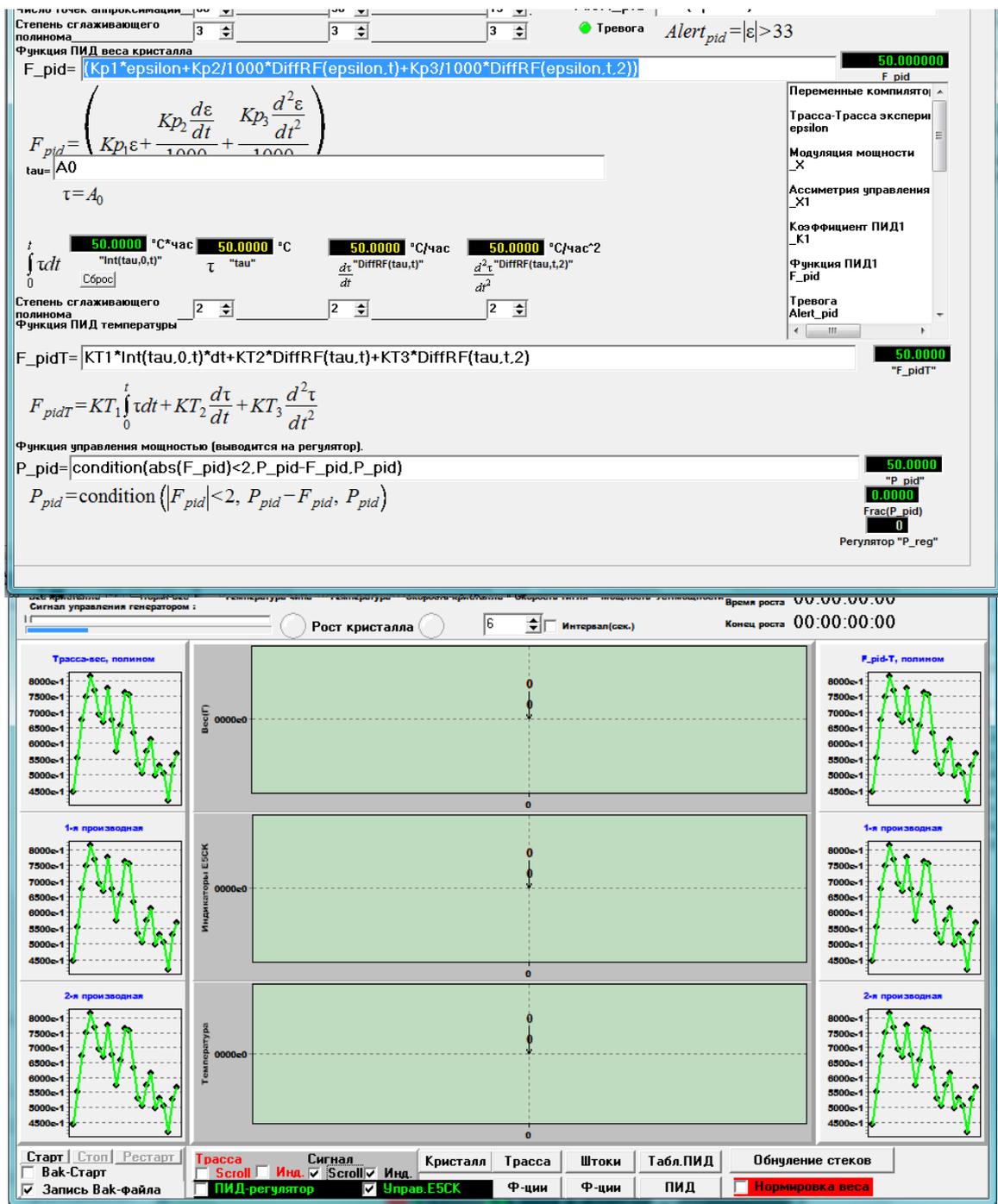


Рисунок 15 – Внешний вид программной оболочки процесса визуализации выращивания кристаллов [2]

Для визуализации и автоматизации ростового процесса необходимо задать теоретическую функцию изменения массы кристалла с течением времени $M(t)$. Для этого необходимо задать следующие параметры: форма кристалла, зависимость диаметра кристалла от времени роста, архимедову силу выталкивания части кристалла, находящегося в расплаве, а также действие сил поверхностного

натяжения расплава. Проведенные экспериментальные исследования [1, 2] показали, что с высокой степенью точности (более 98%) форма кристалла может быть представлена с помощью кусочно-линейной аппроксимации по шести участкам. На каждом участке может быть реализован алгоритм задания скорости кристаллизации кристалла V_c , параметр подпитки m , глубина модуляции электрической мощности X , асимметрия управления ΔX и множитель ПИД – регулятора k .

Зависимость диаметра кристалла от времени $D_c(t)$ может быть рассчитана по формуле:

$$D_c(t) = D_{n-1} + (D_n - D_{n-1}) * \frac{(t - t_n) * V_{c,n}}{L_n} \quad (7)$$

где:

D_n – диаметр кристалла в конце n -го участка,

t_n – время начала n -го участка ($t_1 = 0$),

$V_{c,n}$ – скорость вытягивания на n -том участке,

L_n – длина n -го участка.

Времена t_n ($n > 1$) могут быть определены по формуле:

$$t_n = \sum_{i=1}^{n-1} \frac{L_i}{V_{c,i}} \quad (8)$$

Номер участка является функцией времени t и может быть определен из условия:

$$t_{n(t)} \leq t \leq t_{n(t)+1} \quad (9)$$

Таким образом, используя формулы (7–9) при заданном времени t , можно определить текущий диаметр формируемого кристалла ниобата лития. Однако, как показала практика, желательно иметь более гладкую функцию $D_c(t)$. Это можно осуществить, применяя сглаживающие функции на границе между участками кристалла [1, 2, 82]:

$$D_c(t) = D_{n(t)-1} + \frac{1}{2} * (D_{n(t)} - D_{n(t)-1}) * \left\{ 1 + th \left[B * sh \left(-\frac{A * C}{2} + C * \frac{(t - t_{n(t)}) * V_{c,n(t)}}{L_{n(t)}} \right) \right] \right\} \quad (10)$$

где:

A, B, C – параметры, определяющие форму конуса кристалла;

th и sh – гиперболические тангенс и синус. Во время проведения эксперимента выбирали $A=0,98, B=0,75, C=5$.

Теперь имея $D_c(t)$ можно рассчитать $M_c(t)$ – зависимость массы растущего кристалла от времени:

$$M_c(t) = \rho_s * \frac{\pi}{4} * \int_0^t x * V_{c,n(t)} * D_c^2(x) * dx \quad (11)$$

где ρ_s – плотность кристалла.

Реальная зависимость от времени показания датчика веса кристалла $M(t)$ отличается от $M_c(t)$, рассчитанной по формуле (11) ввиду того, что на кристалл действуют силы поверхностного натяжения расплава и архимедова сила выталкивания. Измеряемая датчиком веса величина (трасса) имеет общий вид:

$$M(t) = M_c(t) + M_s(t) + M_m(t) \quad (12)$$

Угол «разрачивания» кристалла, представленный на рисунке 17:

$$\alpha(t) = \frac{\pi}{2} - arctg \left(\frac{1}{2 * V_{c,n(t)}} * \frac{dD_c(t)}{dt} \right) \quad (13)$$

$$M_m(t) = \rho_L * \frac{\pi * D_c(t) * a}{4} * (\sqrt{1 - \cos \alpha(t)} + \sin \alpha(t)) \quad (14)$$

Масса сегмента в расплаве:

$$M_s(t) = (\rho_s - \rho_L) * \frac{\pi * D_c^3(t) * p^2 * R^2(t)}{24} * (3 - p * R(t)) \quad (15)$$

$$R(t) = 1 + \frac{1}{2} * \cos(\alpha(t)) \quad (16)$$

где p – параметр выпуклости фронта $0,01 < p < 0,67$ – общий для всех участков.

Далее в программе строится массив $D_C[i]$ – зависимость диаметра кристалла от дискретного времени $i = \text{int}(t/\Delta t)$,

где:

t – время;

Δt – интервал измерения и управления.

Через интервал Δt происходит считывание сигналов от датчиков температуры, веса, мощности нагревателя. На основании $D_C[i]$ строится четыре массива, которые используются для формирования трассы (12).

Параметры m_b , $m_m(t)$, $\rho(t)$ и $m_s(t)$ необходимо определить каждый в отдельности для использования в формулах управления электрической мощностью, верхним и нижним штоками.

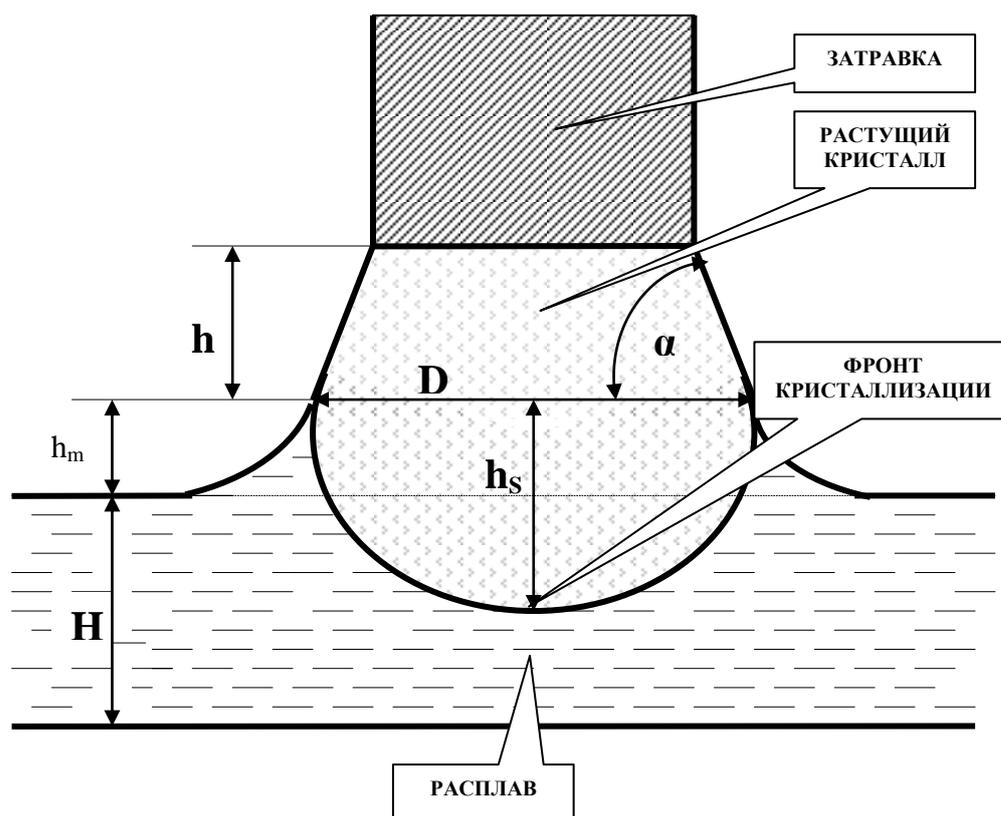


Рисунок 17 – Схема определения угла разрачивания кристалла (α), где h_m – высота мениска, h_s – высота сегмента

Скорость перемещения верхнего штока [1, 2, 29, 82]:

$$V_p(t) = V_c(t) - \frac{4}{\pi * \rho_L * D_0^2} * \frac{dm_{t0}(t)}{dt} + \frac{a * \sin\alpha(t)}{2 * \sqrt{1 - \cos\alpha(t)}} * \frac{d\alpha(t)}{dt} \quad (17)$$

Скорость перемещения нижнего штока [1, 2, 29, 82]:

$$V_t(t) = \frac{4}{\rho_L * \pi * D_i^2} * \left[(M(t) - 1) * \frac{dm_c(t)}{dt} - \frac{dm_m(t)}{dt} + \frac{\rho_L}{\rho_S} * \frac{dm_S(t)}{dt} \right] + \frac{4}{\rho_L * \pi * D_0^2} * \frac{dm_t(t)}{dt} \quad (18)$$

Принятые обозначения в (17), (18):

m – параметр подпитки;

$V_c = \text{const}$ – скорость кристаллизации;

ρ_S – плотность кристалла,

ρ_L – плотность расплава,

t – время,

L – длина участка,

C – параметр формы разрачивания конуса в пределах $0,01 < C < 100$, общий для всех участков,

a – капиллярная постоянная.

Другим нерешенным вопросом оставался контроль температуры на фронте кристаллизации. Для этого применялись термопары типа платина-платина-родиевая (ППР) (Pt100 % – Pt90%, Rh10 %). Конструктивно термопара крепилась на нижний шток и перемещалась вместе с ним. Горячий спай термопары подводился к растущему кристаллу. При обеспечении подпитки расплава во внутреннем тигле расплавом внешнего тигля, если массовая скорость подпитки равна массовой скорости кристаллизации, термопара остается на одном месте относительно фронта кристаллизации. Сигнал термопары заводился в промышленный измерительный модуль семейства «ADAM» с компенсацией холодного спая термопары и преобразованием аналогового сигнала в цифровой, который поступал в управляющую программную оболочку [29].

Однако мало поддерживать постоянной температуру на фронте кристаллизации, необходимо выдерживать геометрические параметры вытягиваемого из расплава кристалла. Поэтому дальнейшим совершенствованием схемы управления ростом кристаллов было создание еще одной ступени управления, в которой входным сигналом был сигнал, поступающий с весового датчика, а сигналом управления был сигнал, подаваемый на шаговые двигатели, ответственные за перемещение верхнего и нижнего штока. Перемещение верхнего штока отвечает перемещению кристалла (с коэффициентом падения общего уровня расплава во внешнем тигле при вытягивании), перемещение нижнего штока отвечает перемещению внутреннего тигля (или внешнего, в зависимости от того, какой вариант метода используется). Схема данного алгоритма приведена на рисунке 16.



Рисунок 16 – Трехступенчатая схема управления мощностью нагревателя [29]

Задача разработки и апробации способа выращивания монокристаллов ниобата лития с заданным постоянным составом основных компонент и с произвольно задаваемыми концентрационными профилями по длине монокристалла одного или нескольких примесных компонент была решена методом вытягивания монокристалла из снабженного отверстием или отверстиями тигля-реактора [82, 137, 140], расположенного внутри основного тигля. Перемещение тигля-реактора относительно основного тигля осуществляется с помощью ЭВМ со скоростью, которая задается уравнением [82]:

$$V_{m-p} = \frac{(\mu - 1) * V_{cr}}{\rho * S_i} + \frac{V_{cr}}{\rho * S_0} \quad (19)$$

где:

$$\mu = \frac{V_l}{V_{cr}},$$

μ – параметр подпитки;

V_l – массовая скорость расплава, поступающего из основного тигля в тигель-реактор;

V_{cr} – массовая скорость вытягивания кристалла;

S_i – площадь поперечного сечения тигля-реактора;

S_0 – площадь поперечного сечения основного тигля;

ρ – плотность расплава.

Концентрация основного компонента в тигле-реакторе и в основном тигле, задается, исходя из условия наличия помимо основных компонентов примесных. Температурный контроль состава расплава в тигле-реакторе и основном тигле проводится с помощью ЭВМ по основным компонентам путем сопоставления сигналов термопары, подведенной к фронту кристаллизации растущего кристалла. Резкий выброс на кривой изменения веса кристалла сопоставляется по фазовой диаграмме основных компонентов с составом расплава. При совпадении составов, теоретически рассчитанного и определяемого по температуре кристаллизации по диаграмме состояния, начинается вытягивание кристалла со скоростью V_{cr} , а тигель-реактор перемещается со скоростью V_{m-p} . Если составы расплава по основным компонентам в тигле-реакторе, которые определяются из экспериментальных данных и рассчитываются теоретически, не совпадают между собой, то определяется недостающая масса основного компонента, которая добавляется в тигель-реактор. В этом случае возможно два направления дальнейших действий.

Если экспериментально определенное значение температуры имеет величину больше, чем температура кристаллизации по диаграмме состояния теоретически рассчитанного состава, то производится расчет недостающей массы основного компонента, снижающего температуру кристаллизации расплава. Далее

наплавляется недостающая масса этого основного компонента в тигель-реактор и повторяется последовательность действий экспериментального температурного контроля до полного совпадения, рассчитанного теоретически и определенного экспериментально состава.

Если измеряемая температура меньше температуры кристаллизации теоретически рассчитанного состава, производят расчет массы досыпки недостающего основного компонента, повышающего температуру кристаллизации расплава. После наплавления массы недостающего компонента производится повторная процедура экспериментального контроля температуры и повторяется последовательность действий до полного совпадения рассчитанного теоретически и определенного экспериментально состава.

Разработанный способ синтеза и выращивания монокристаллов учитывает и контролирует начальные составы расплавов в основном тигле и тигле-реакторе. Создать точные исходные соотношения составов расплава перед ростом с помощью закладки в основной тигель и тигель-реактор синтезированной шихты необходимого состава в виде спрессованных гранул или порошка невозможно по причине наличия диффузии через отверстие или нескольких отверстий, что делает основной тигель и тигель-реактор сообщающимися сосудами и создает возможность перемешивания составов расплава.

В разработанном способе синтеза и выращивания кристаллов считаем, что в тигле-реакторе и в основном тигле имеются расплавы с различными массовыми концентрациями основного компонента. В этом случае, с учетом перемешивания расплавов за счет наличия отверстий в тигле-реакторе, значение массовой концентрации основного компонента в кристалле, равна:

$$n_c = \frac{dN_c}{dm_c} = k * \frac{N_i}{m_i} \quad (20)$$

где:

N_c – число частиц в кристалле;

m_c – масса кристалла;

N_i – число частиц во внутреннем тигле;

m_i – масса расплава в тигле-реакторе;

k – коэффициент вхождения компонента из расплава в кристалл.

Если за некоторый промежуток времени закристаллизовалась масса монокристалла dm_c , а за тот же промежуток времени в тигель-реактор из основного тигля через отверстия в тигле-реакторе поступила масса расплава m_f с концентрацией частиц n_o , и в случае полного перемешивания изменение числа частиц в кристалле равно:

$$dN_c = k * \frac{N_i}{m_i} dm_c = k * \frac{n_{i0} * m_{i0} - N_c + n_o * dm_c}{m_{i0} - m_c + m_f} \quad (21)$$

где:

n_{i0} – начальная массовая концентрация основного компонента в тигле-реакторе;

m_{i0} – начальная масса основного компонента в тигле-реакторе.

Тогда с учетом параметра подпитки μ :

$$dN_c = k * \frac{n_{i0} * m_{i0} - N_c + \mu * n_o * m_c}{m_{i0} + (\mu - 1) * m_c} \quad (22)$$

Изменение концентрации некоторого компонента в кристалле описывается выражением (22), как функция массы кристалла, начальной массы расплава во внутреннем тигле, составов расплава в тигле-реакторе и в основном тигле, а также параметра подпитки μ . Зависимость распределения концентрации примесных центров от длины кристалла будем называть концентрационным профилем.

В методе Чохральского значение μ равно 0, а в методе зонной плавки $\mu = 1$. В отличие от метода подпитки с двойным тиглем, в котором $\mu = 1$ (как в зонной плавке), в разработанном способе можно реализовать любые значения μ ($0 \leq \mu \leq 1$) путем выбора скорости движения тигля-реактора, который имеет отверстия. Также, в разработанном методе, становится возможным создать концентрационные профили по длине монокристалла с более чем одним примесным компонентом.

Таким образом, в разработанном способе выражение (22) принципиально может иметь не только вид постоянной функции, но и вид произвольно задаваем-

мой непрерывной функции зависимости концентрации примесного или примесных центров от длины кристалла.

Рассмотрим процесс выращивания оптических кристаллов ниобата лития с постоянным составом по длине кристаллической були. Наплавление в основной тигель и тигель-реактор, и синтез исходных составов в предлагаемом методе производится в несколько этапов. На первом этапе в основной тигель помещается синтезированная твердофазная шихта с концентрацией примеси n_0 . Затем разогревается основной тигель и получается расплав внутри него. С помощью перемещающего устройства внутрь основного тигля с расплавом помещается пустой тигель-реактор на заданную глубину. При этом из-за наличия отверстий в тигле-реакторе, он заполняется расплавом основного тигля. Для создания в тигле-реакторе исходной концентрации примеси n_{i0} , необходимой для заданного профиля в соответствии с (22), внутрь погруженного тигля-реактора с расплавом состава n_0 дополнительно помещается перетертая синтезированная твердофазная шихта состава $n_{i2} > n_{i0}$ в количестве, необходимом для создания в расплаве внутри тигля-реактора концентрации примеси n_{i0} . На основе химических формул соединения [57, 132, 163, 196, и др.] теоретически рассчитываем массу необходимой примеси состава n_{i2} . В тигель-реактор с нагретым расплавом помещаем шихту состава n_{i2} . Неравномерная кристаллизация или плавление расплава при остывании или разогреве расплава в тиглях делает невозможным помещение шихты состава n_{i2} в какой-либо из двух тиглей. Более того, это может привести к неизбежному перемешиванию расплавов между основным тиглем и тиглем-реактором через отверстия в тигле-реакторе и, как следствие, к невозможности создания в них исходных составов расплава. Поэтому с помощью специального подающего устройства поэтапно, разово или вручную [162, 165, 196, 246 и др.] производится добавление шихты состава n_{i2} в тигель-реактор с перегретым расплавом состава n_0 . Для устранения негативных эффектов влияющих на точность исходных составов, таких как улетучивание части перетертой твердофазной шихты состава n_{i2} из-за тепловых потоков, неравномерное перемешивание состава расплава n_{i0} , в тигле-реакторе, производится контроль температуры расплава на фронте кристаллиза-

ции. По фазовой диаграмме сопоставляются показания термопары реальному составу расплава в тигле-реакторе и принимается решение о дальнейшей подсыпке перетертой твердофазной шихты состава n_{i2} в тигель-реактор для синтезирования в нем расплава состава n_{i0} . После этого, в соответствие с формулами (19) и (22), включается механизм вытягивания монокристалла и механизм перемещения тигля-реактора для создания требуемого концентрационного профиля по длине слитка [82]. Эта совокупность признаков способа синтеза с температурным контролем состава в тигле-реакторе, способа вытягивания монокристалла и способа перемещения тигля-реактора обеспечивает возможность выращивать монокристаллы с произвольно заданными концентрационными профилями одного или нескольких легирующих компонент.

На рисунке 18 изображена блок-схема модифицированной экспериментальной установки по выращиванию градиентно-активированных монокристаллов ниобата лития с заданным изменением концентрационных профилей состава. Установка, включает в себя следующие элементы: основной тигель 1; индуктор 2; ЭВМ 3; контроллер электрической мощности 4; расплав 5, находящийся в основном тигле 1; вращающийся шток 6; датчик веса 7; водоохлаждаемый шток 8; контроллер перемещения 9 водоохлаждаемого штока 8; заправка с вытягиваемым кристаллом 10; термопару (ППР) 11; контроллер температуры 12; расплава – 13; отверстия – 14 в тигле-реакторе – 15; устройство перемещения – 16 нижнего штока – 17.

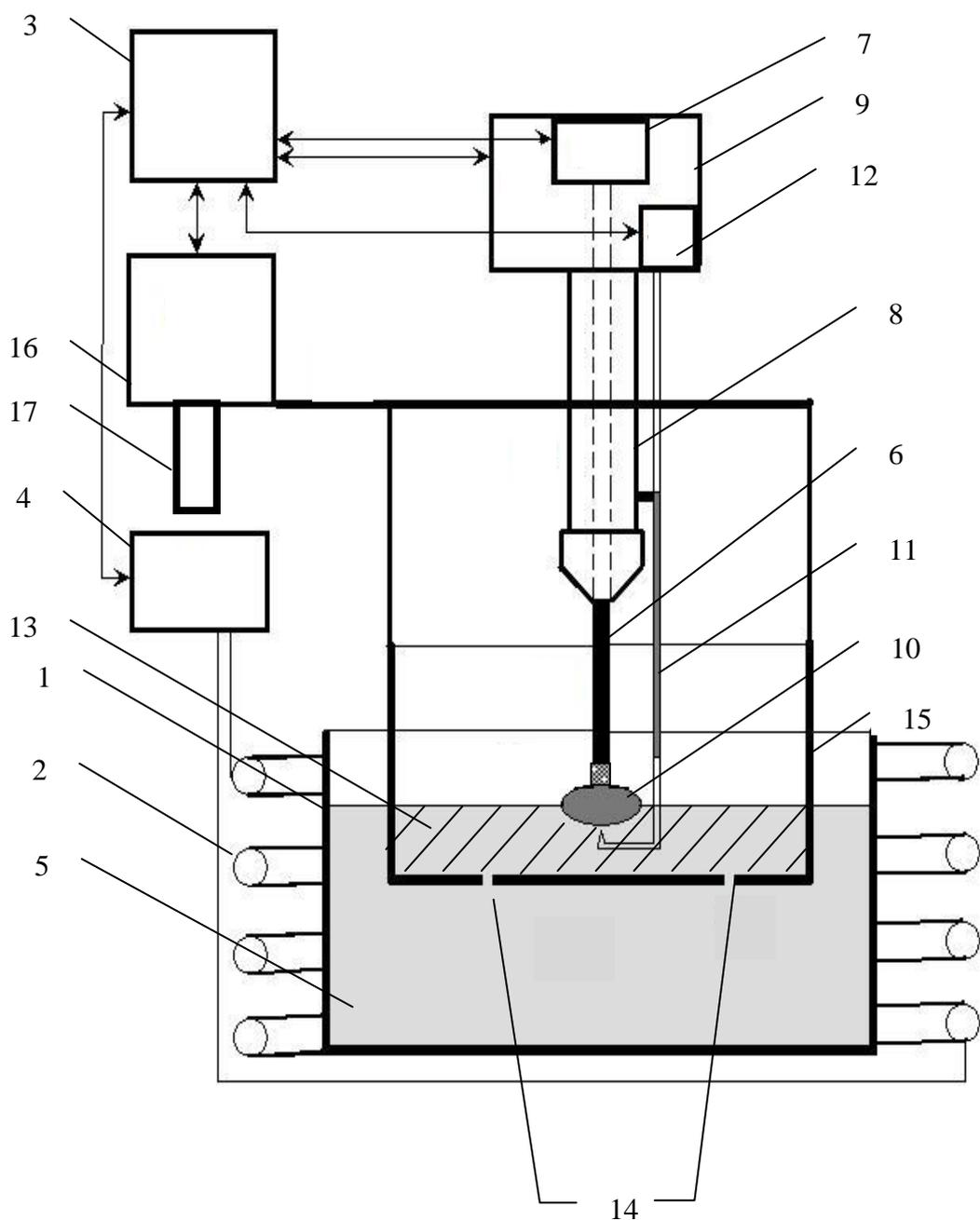


Рисунок 18 – Блок-схема экспериментальной установки по получению оптических градиентно-активированных кристаллов ниобата лития [82]

Разработанный способ выращивания кристаллов [82] был апробирован на получении кристаллических образцов ниобата лития с инконгруэнтным характером плавления [82, 137]. Стартовые составы перед ростом контролировали термопарой с пределами отклонений температуры в диапазоне $\pm 0,0025T C^0$ [37, 40]. Такой способ контроля обеспечивает макро соответствие состава расплава ниобата лития теоретически задаваемому составу кристалла.

Микро соответствие состава расплава контролируется экспериментально разработанным методом, суть которого состоит в следующем: имеются два состава расплава ниобата лития, один обогащен литием, другой нет. Составы взаимодействуют посредством отверстия во внутреннем тигле. В процессе динамического равновесия при вытягивании кристалла постоянного диаметра при заданной глубине слоя расплава во внутреннем тигле включается импульсное перемещение внутреннего тигля вниз. При донном перемещении во внутренний тигель затекает расплав состава обедненного литием. В этом случае будет происходить перемешивание расплавов, и устанавливаться некая новая температура. Если при этом поддерживать постоянный диаметр кристалла, то этот процесс смешивания расплавов будет отображаться кривой изменения температуры под фронтом кристаллизации (см. рисунок 24).

Для проведения ростового эксперимента и выращивания градиентно-активированных кристаллов были использованы платиновые тигли диаметром 8 см и 5,2 см. Выбор размеров используемых тиглей определялся из условий размеры (диаметра) индуктора и геометрии термостабилизирующей конструкции, выполненной из тугоплавкой керамики [57, 82]. Для осуществления процесса подпитки внутри тигля диаметром 8 см помещался тигель-реактор диаметром 5,2 см с отверстием, через которое и осуществлялось перетекание расплава (подпитка) посредством перемещения тигля-реактора в вертикальном направлении по отношению к основному (внешнему) тиглю по мере вытягивания кристалла. Для предотвращения диффузионного перемешивания составов в тигле-реакторе к отверстию был присоединен канал.

Одним из наиболее важных вопросов в предложенном методе выращивания градиентно-активированных кристаллов ниобата лития является необходимость учета концентрационной релаксации расплава на фронте кристаллизации и возможность оперативного контроля составов. Для решения указанных задач был проведен эксперимент, схема которого представлена на рисунке 19 (а) [29, 82]. К верхнему водоохлаждаемому штоку (1), который не вращается, крепится термопара (2), одетая в тугоплавкую керамическую соломку. Вращающийся внутрен-

ний верхний шток (3) проходит внутри водоохлаждаемого штока и действует на датчик веса (4). Затравкодержатель (5), в виде платиновой проволоки крепится на вращающийся верхний шток. Горячий спай термопары (6), согнутый буквой П, подводится снизу к затравкодержателю на расстояние 3 мм. Верхний шток целиком опускается, горячий спай термопары погружается в расплав (7), запускается процесс разрастания кристалла на вращающуюся платиновую проволоку. При управлении мощностью в ручном режиме, на проволоке разрастается кристалл (8) диаметром от 3 до 5 мм. После этого на постоянном уровне мощности производится вытягивание монокристалла. Показания термопары корректируются на температуру её холодных концов. Измерение веса растущего монокристалла ниобата лития и температуры под фронтом кристаллизации производится во время вытягивания монокристалла (Рис. 19 а). Момент вмерзания термопары в растущий монокристалл характеризуется резким скачком значений на кривой веса (рисунок 19 (б)). В этот момент показания термопары сопоставляется с составом кристалла в соответствии с фазовой диаграммой системы $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ [58, 179].

Если определенный состав по экспериментальным показаниям термопары не совпадает с теоретически рассчитанным, то производится коррекция состава путем добавления карбоната лития в реактор. Пример определения состава разрастающегося кристалла на затравкодержателе по отношению к составам в тигле-реакторе и основном тигле приведен на кривой ликвидуса диаграммы состояния ниобата лития рисунка 19 (в). Полученный результат показывает, что составы расплавов в тиглях имеют различное значение, а состав кристалла ниобата лития соотносится как некоторое среднее между ними. Таким образом, контролировался состав и в тигле, и в реакторе во время ростовых экспериментов.

При выращивании кристалла ниобата лития постоянного состава в процессе вытягивания кристаллического образца на затравкодержателе из тигля-реактора, обладающего заданной глубиной слоя расплава и погруженного изначально на заданную глубину в основной тигель, включается процесс перемещения внутреннего тигля-реактора вниз. В этом случае в тигель-реактор начинает через канал-отверстие затекать расплав из основного тигля, обедненный литием. Происходит

перемешивание расплавов, которое сопровождается изменением температуры. В условиях получения кристалла ниобата лития постоянного диаметра, на кривой $D_c(t)$, которая отображается в программной оболочке, изображенной на рисунке 13, будет отображаться кривая изменения температуры под фронтом кристаллизации, характерный вид которой представлен на рисунке 20.

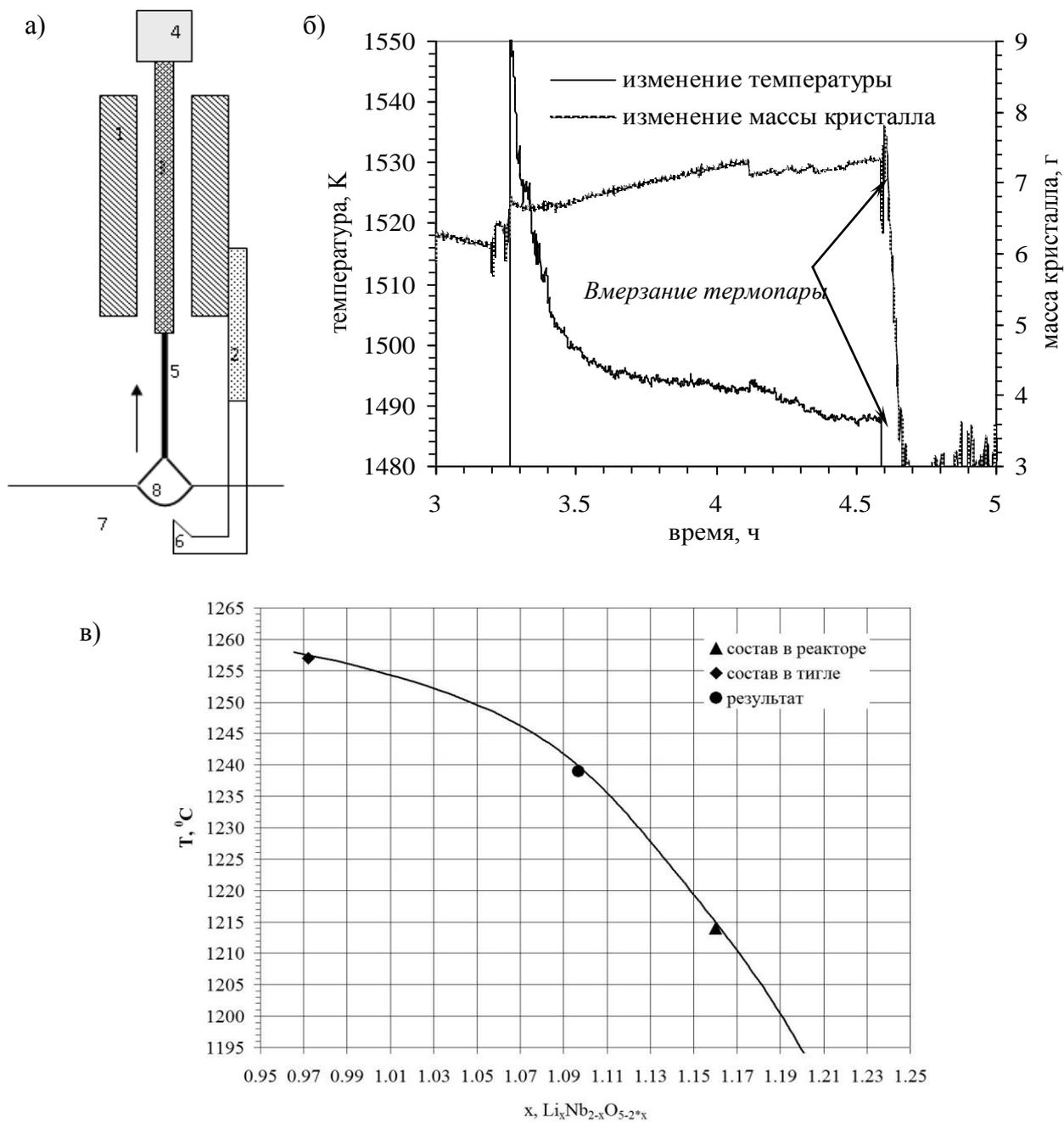


Рисунок 19 – Схема модифицированного ростового узла для контроля составов (а) по показаниям термопары; зависимость показаний термопары от времени (б) и результат проведенного эксперимента по контролю составов в тиглях и в растущем кристалле (в) [29]

Вид кривой на вкладке рисунка 20 является характерным для релаксационных процессов, связанных с диффузией [164] и имеет решение уравнения Фика, которое аппроксимируется выражением (23):

$$\Delta T = T_1 * \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - T_2 * \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (23)$$

где:

ΔT – температурный интервал в котором происходит процесс концентрационной релаксации расплавов из основного тигля и тигля-реактора;

T_1 – температура расплава обедненного литием в основном тигле;

T_2 – температура расплава обогащенного литием в тигле-реакторе;

τ_1, τ_2 – времена, при которых температура, а значит и состав на фронте кристаллизации изменяются в e раз;

t – время продолжения процесса концентрационной релаксации.

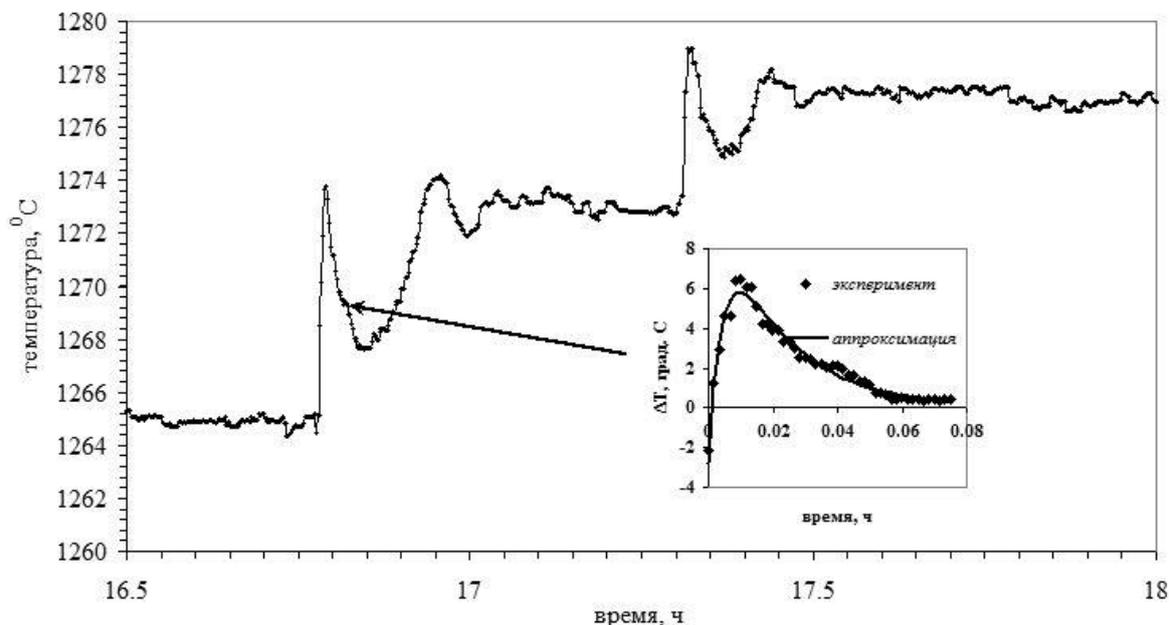


Рисунок 20 – Зависимость изменения температуры с течением времени на фронте кристаллизации; характерная кривая концентрационной релаксации (на вкладке)

Первое слагаемое в выражении (23) описывает процесс достижения состава, обедненного литием фронтом кристаллизации. Температура под фронтом кристаллизации при этом повышается, что соответствует фазовой диаграмме системы $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ [179], по которой температура кривой ликвидуса выше при изменении состава от точки стехиометрии к точке, соответствующей конгруэнтному плавлению. Наряду с доставкой избыточного ниобия к фронту кристаллизации идет процесс его отвода от фронта кристаллизации вглубь внутреннего тигля, который описывается вторым слагаемым в выражении (23).

Характеристические времена τ_1 и τ_2 зависят от стартовых составов во внутреннем и внешнем тигле, от объема расплава во внутреннем тигле (Таблица 4) и позволяют оценить время, необходимое для установления концентрационного равновесия при выращивании монокристаллов ниобата лития по составу, отличающегося от конгруэнтного. Данное время является критической величиной, позволяющей говорить о предельной массовой скорости вытягивания монокристалла заданного состава в методе Чохральского с жидкостной подпиткой. В таблице 4 приведены рассчитанные значения характеристических времен τ_1 и τ_2 полученные для различных составов расплавов в основном (внешнем) тигле и тигле-реакторе (внутренний тигель), а также различной глубины расплава во внутреннем тигле.

Таблица 4 – Времена релаксации расплава ниобата лития во внутреннем тигле

Глубина расплава во внутреннем тигле, см	1,0	1,2
Состав расплава:		
внутренний тигель	$\text{Li}_{1,16}\text{Nb}_{0,84}\text{O}_{2,6}$	$\text{Li}_{1,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_{2,8}$
внешний тигель	$\text{Li}_{0,97}\text{Nb}_{1,03}\text{O}_{3,06}$	$\text{Li}_{0,97}\text{Nb}_{1,03}\text{O}_{3,06}$
τ_1 , с	98	123
τ_2 , с	17	14

Разработанная экспериментальная методика изучения концентрационной релаксации, позволила получить критическое значение массовой скорости кристаллизации для установления равновесия на фронте кристаллизации. Для примера были выбраны составы: во внутреннем тигле – $\text{Li}_{1,16}\text{Nb}_{0,84}\text{O}_{2,68}$; во внешнем тигле – $\text{Li}_{0,97}\text{Nb}_{1,03}\text{O}_{3,06}$. Для данных составов критическое значение массовой ско-

рости составило 2 г/ч при объеме расплава во внутреннем тигле 40 г. Погрешность в точности совпадения теоретических расчетов и экспериментальных данных не превышает 3 %.

Рассчитанные параметры концентрационной релаксации при выращивании кристаллов с инконгруэнтным характером плавления методом Чохральского с жидкостной подпиткой позволили оценить, с точностью более 97 %, критические (с точки зрения достижения динамического равновесия на фронте кристаллизации) значения массовой скорости кристаллизации. Определенный параметр массовой скорости кристаллизации представляет собой функцию зависимости составов расплавов во внутреннем и внешнем тигле от объема расплава во внутреннем тигле. На основании полученных результатов с учетом разработанных и реализованных деталей процесса вытягивания и исследования критических параметров, определяющих границы применения метода выращивания кристаллов с естественной скоростью кристаллизации предложена наиболее оптимальная (с точки зрения эффективности и воспроизводимости) методика выращивания. Следует еще раз подчеркнуть, что суть методики – применение двух контуров управления: температурный сигнал является входящим для регулятора подводимой к тиглю электрической мощности, весовой сигнал является входным для регулятора поддержания постоянного диаметра кристалла путем изменения скорости его вытягивания. Перед началом роста монокристаллического образца задается его форма и на ее основе рассчитывается график функции зависимости веса (массы) кристалла от его длины (трасса) $m=M(x)$. График $m=M(x)$ представляет собой массив данных в программе управления ростом (Рис. 13). Затравка опускается в расплав тигля-реактора и в программе устанавливается параметр температуры кристаллизации (Рис. 14), которая поддерживается постоянной с помощью термопары и ПИД-регулятора с погрешностью, не превышающей $\pm 1\text{C}^0$.

Автоматически устанавливается скорость вытягивания, соответствующая естественной скорости кристаллизации. Постоянство состава расплава во внутреннем тигле, из которого вытягивается кристалл, поддерживается с помощью системы подпитки из внешнего тигля.

Скорость вытягивания V рассчитывается на основании данных о положении кристалла x и текущего веса кристалла m по формуле

$$V = K * (X(m) - x) \quad (24)$$

где:

K – коэффициент пропорциональности, подбираемый экспериментально для обеспечения максимально плавного режима вытягивания кристалла;

x – текущее положение кристалла (координата);

$X(m)$ – изменение положения кристаллической були с увеличением массы кристалла.

Фото модифицированной установки по выращиванию градиентно-активированных монокристаллов ниобата лития приведена на рисунке 21. При ее реализации использовались модули фирм OMRON и Advantech.

Экспериментально известно о существовании фазового перехода в ниобате лития при температуре около $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [50, 58]. Для предотвращения возможных фазовых переходов в данной области температур в монокристалле ниобата лития создавались условия нулевого температурного градиента, который выдерживался определенное время. Экспериментально установлено, что оптимальная длительность процесса отжига монокристаллов ниобата лития составляет от 14 до 21 часа (Рис. 22–23), а длительность выдерживания нулевого градиента температур в области $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет 1–2 часа. На рисунке 23 приведен полученный экспериментальный график зависимости оптимальной динамики процесса отжига кристаллов ниобата лития от времени.

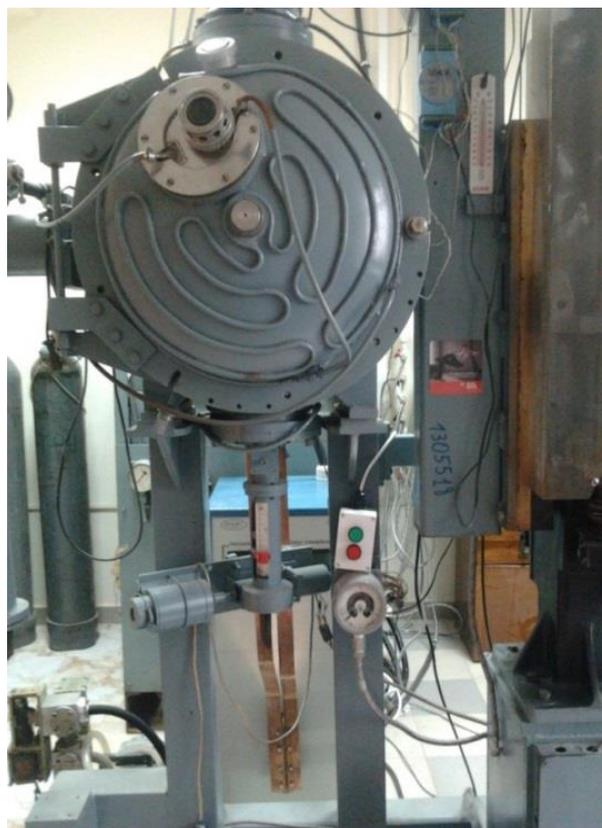


Рисунок 21 – Фото модифицированной установки по выращиванию кристаллов ниобата лития: автоматизация процесса управления верхним, нижним штоками, а также автоматическое управление электрической мощностью, подаваемой на нагреватель

Во время настройки оборудования и отладки программ, были учтены следующие особенности проведения экспериментов: 1) на этапе формирования конуса расширения монокристалла ниобата лития (процесс формирования мениска и положение фронта кристаллизации) температура на фронте кристаллизации имеет наклон в сторону понижения температуры, что объясняется погружением термопары в начальный момент времени в расплав на большую глубину, чем это необходимо во время вытягивания градиентно-активированного монокристалла ниобата лития с постоянным диаметром; 2) на этапе «разрачивания» конуса кристалла, его граница подходит к горячему концу термопары, которая показывает температуру, соответствующую температуре на фронте кристаллизации; 3) на этапе выхода на постоянный диаметр кристалла в показаниях напряжения на термопаре наблюдается резкий скачок, по которому юстировался горячий спай относительно начального положения уровня расплава во внутреннем тигле. На рисунке 24 (а)

представлена временная зависимость трассы массы кристалла (вес кристалла) ниобата лития за весь ростовой процесс. На рисунке 24 (б) отображена зависимость параметров ростового процесса при выходе кристалла ниобата лития на постоянный диаметр (небольшой временной участок всей трассы рисунка (а)).

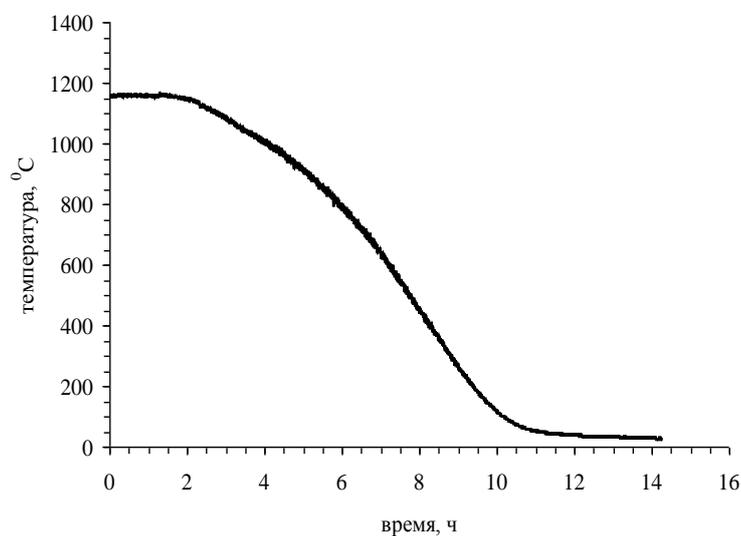


Рисунок 22 – Стандартная зависимость динамики изменения температуры отжига кристалла ниобата лития от времени [47, 49, 50, 107, 216, 218]

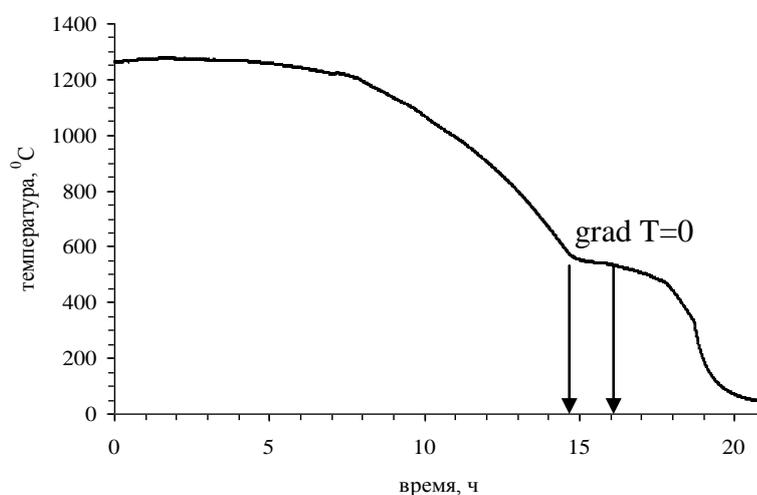


Рисунок 23 – Экспериментально полученная зависимость оптимальной динамики изменения температуры отжига кристалла с областью нулевого градиента в районе 500 C⁰ от времени [62, 82, 140]

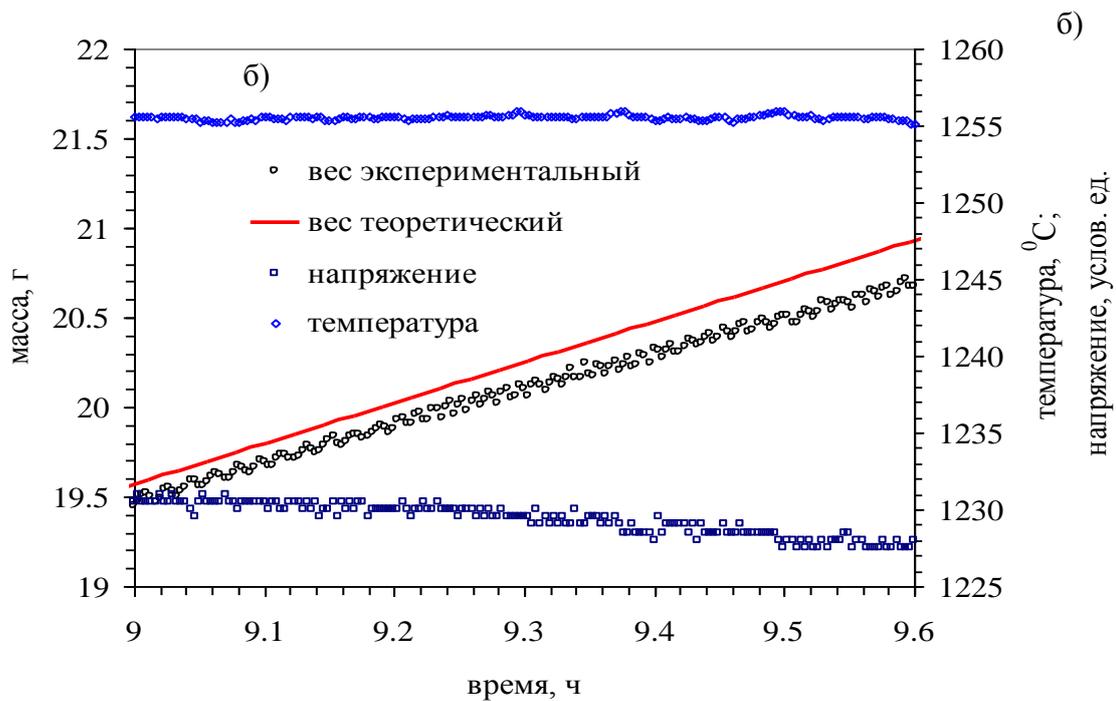
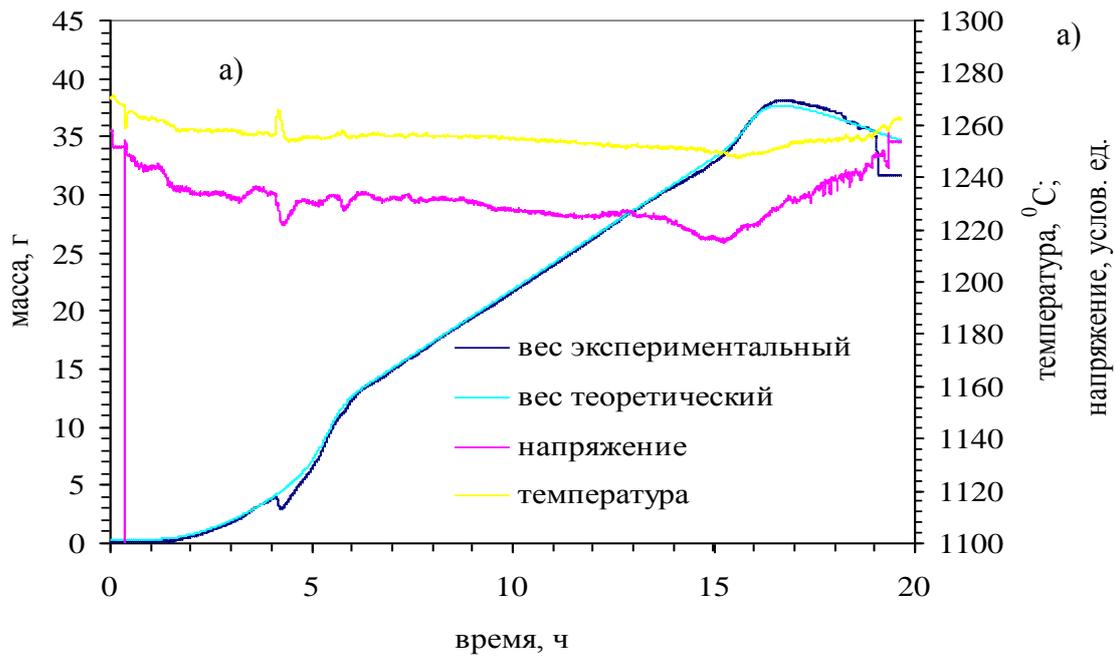


Рисунок 24 – Зависимость кривых изменения веса кристалла, температуры на фронте кристаллизации и подводимой к тиглю мощности во время роста: а) графики изменения параметров во время всего ростового процесса; б) графики изменения параметров после выхода кристалла на постоянный диаметр

2.2 Выращивание около стехиометрических оптических кристаллов ниобата лития постоянного состава и контроль их состава

Стехиометрический ниобат лития, по сравнению с кристаллами конгруэнтного состава, является наиболее технически востребованным в качестве платформы для разработки различных оптоэлектронных и фотонных элементов и устройств. Это связано с тем, что в стехиометрическом составе кристаллы имеют наиболее упорядоченную структуру, что приводит к более высоким физическим параметрам нелинейности и лучевой стойкости к опорному лазерному излучению [77].

Большинство из предлагаемых на сегодняшний день методов синтеза и выращивания стехиометрического ниобата лития направлено на поддержание постоянного состава на фронте кристаллизации с сохранением основного преимущества метода Чохральского – вытягивание монокристалла вверх со свободной поверхности расплава. Одной из возможностей удержания постоянного состава кристалла является подпитка расплава на фронте кристаллизации составом, обогащенным или обедненным неким компонентом (в зависимости от коэффициентов вхождения компонента из расплава в кристалл) [132, 162, 163, 196, 198, 237, 246, 258, 259]. Подпитка расплава на фронте кристаллизации может быть осуществлена целым рядом технических решений, на которые накладывается ряд ограниченный физико-химическими процессами, происходящими в тигле во время роста кристалла.

Для получения градиентно-активированных кристаллов ниобата лития использовался разработанный нами способ, описанный в п. 2.1. Вид функции, описывающий изменение концентрации компоненты(ов) кристалла вдоль оси роста имеет вид аналитического решения уравнения (22). На рисунке 25 представлены расчётные теоретические зависимости изменения диаметра кристаллов и зависимости изменения массы кристаллов, задаваемые до начала ростового процесса (Рис. 25 (1)), а также зависимость изменения концентрации компонента(ов) вдоль оси роста кристалла(ов) (Рис. 25 (2)).

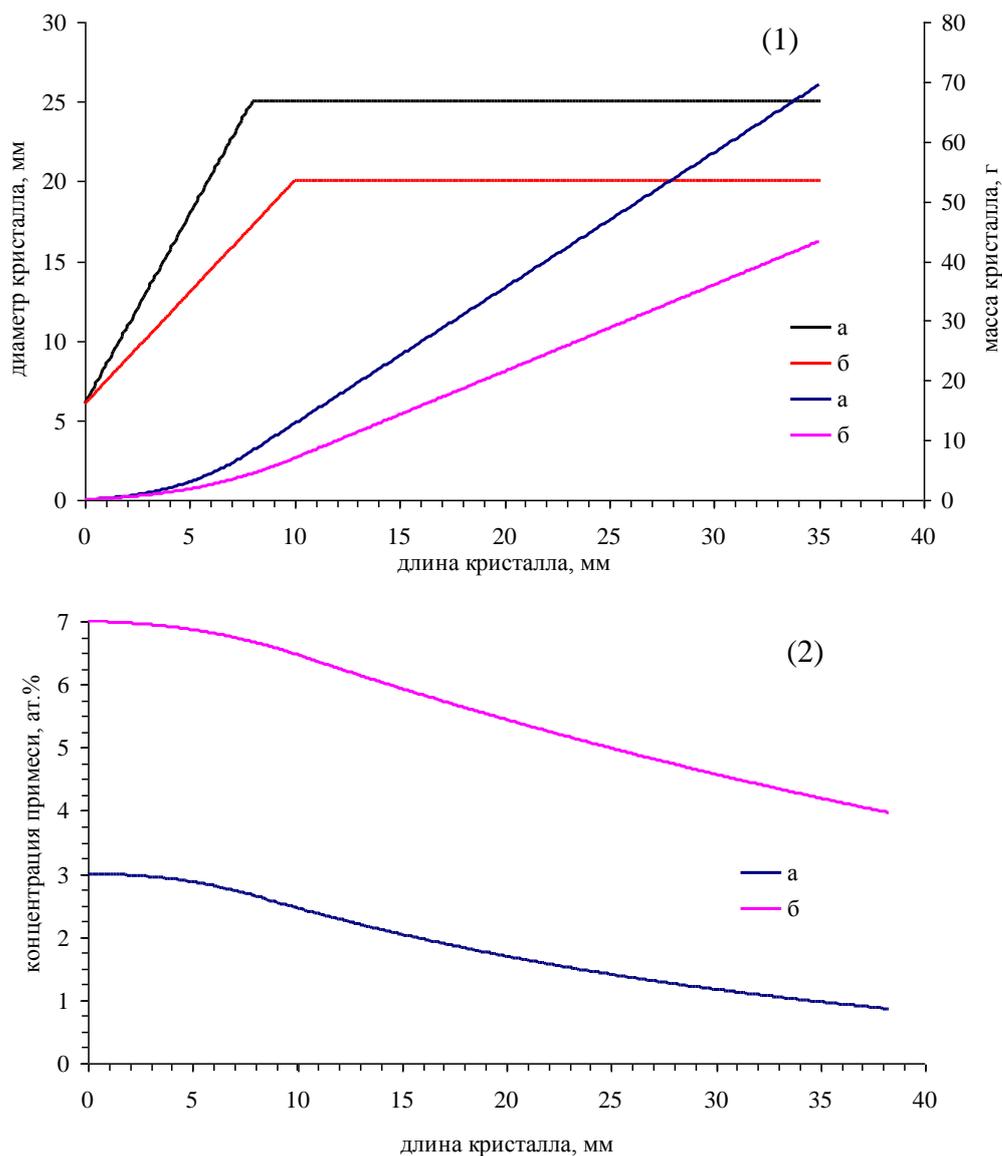


Рисунок 25 – Изменение диаметра кристалла ниобата лития, массы кристалла (1) и концентрационных профилей примеси вдоль длины кристалла в зависимости от параметров ростового процесса (для кристалла *a* и *б*) (2) [82, 137]

Исходные данные для кристаллов *a* и *б* представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Параметры ростового процесса

	n_{i0} , ат. %	m_{i0} , Г	n_o , ат. %	k	μ
кристалл <i>a</i>	3	60,9	0	1	1
кристалл <i>б</i>	7	83,8	0	1	1

Путем подбора параметров n_{i0} , m_{i0} , n_o , μ в уравнении (22) возможна реализация частного случая – равномерное легирование примесью (компонента кристаллической матрицы) по длине монокристалла, даже при условии, что $k \neq 1$. Для обеспечения постоянства состава растущего кристалла, исходя из диаграммы состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ [179], требуемого стехиометрического состава кристалла и диаметров растущего кристалла и реактора выбирался начальный состав расплава и массовая скорость жидкостной подпитки. Состав расплава для выращивания около стехиометрических монокристаллов ниобата лития в тигле-реакторе был выбран в соответствие с $R = 1,38$, при этом, состав расплава в основном тигле удовлетворял условию $R = 1$, где

$$R = \frac{v(\text{Li}_2\text{O}), \text{мол.}\%}{v(\text{Nb}_2\text{O}_5), \text{мол.}\%} \quad (25)$$

Синтез шихты в систему тиглей производилось в два этапа. На первом этапе в пустой тигель наплавлялась шихта стехиометрического ниобата лития. Она представляла собой шихту конгруэнтного ниобата лития ($R = 0,946$) перетертую с необходимым количеством карбоната лития. Производился контроль термопарой температуры кристаллизации. При необходимости производилась коррекция состава с помощью подсыпания необходимого количества карбоната лития. После этого выключали нагрев тигля. На втором этапе на нижний шток крепился реактор. Тигель разогревался, и реактор погружался в расплав ниобата лития на заданную расчётную глубину (глава 2, п.1). Глубина расплава в тигле измерялась с помощью специального щупа. Зная объем расплава в тигле-реакторе, рассчитывалась масса карбоната лития, необходимая для создания в реакторе требуемого состава $R = 1,38$. С помощью описанной выше методики (глава 2, п. 1) производился контроль температуры кристаллизации при помощи термопары, и при необходимости, производилась коррекция состава путем добавления карбоната лития в реактор. После этого производили вытягивание монокристалла из синтезированного расплава методом Чохральского с подпиткой [82].

Эксперименты по исследованию стартовых составов оказались следующие: при наплавлении состава $R = 0,946$ (конгруэнтного) в тигель и последующем контроле температуры кристаллизации с помощью предложенной методики ошибка при определении состава по температуре кристаллизации превышала $1\text{ }^{\circ}\text{C}$. В рассматриваемой методике определении состава зависит от наклонов ликвидуса и солидуса фазовой диаграммы [52, 57, 77], а также от точности определения температуры кристаллизации в эксперименте. Погрешность измерения температуры кристаллизации состава в разработанной экспериментальной методике не превышала $1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Наклон кривых ликвидуса и солидуса на участке фазовой диаграммы вблизи конгруэнтной точки выражен слабо – при изменении состава расплава в пределах $R = 0,95 \div 1,00$ температура кристаллизации изменяется в пределах $T = 1257 \div 1255\text{ }^{\circ}\text{C}$. При приближении к составу расплава $R = 1,38$, из которого растет стехиометрический кристалл ниобата лития, температура кристаллизации изменяется в пределах от $T = 1227\text{ }^{\circ}\text{C} \div 1214\text{ }^{\circ}\text{C}$, при изменении $R = 1,30 \div 1,38$, и точность определения состава расплава, соответственно, увеличивается.

Это особенно важно, так как основная ошибка при синтезе расплава (наплавлении) возникает при добавлении карбоната лития в виде порошка в расплав реактора. При этом из реактора может улететь часть расплава или перетекать во внешний тигель в системе сообщающихся сосудов двух тиглей, и вызывать смещение состава расплава в реакторе. Другой причиной, по которой необходим контроль состава в реакторе, являются восходящие воздушные потоки, которые способны подхватывать часть карбоната лития и также приводить к смещению состава расплава при его добавлении. Добавлять карбонат лития в застывший расплав не эффективно, так как он обладает сравнительно низкой температурой разложения ($T \sim 727\text{ }^{\circ}\text{C}$), по сравнению с температурой кристаллизации ниобата лития конгруэнтного состава расплава ($T = 1257\text{ }^{\circ}\text{C}$). Получившийся оксид лития в свободном состоянии может взаимодействовать с тиглем и атмосферой и переходить в гидроксид.

На рисунке 26 (а, б) представлены неактивированные монокристаллы стехиометрического ниобата лития, выращенные способом Чохральского с жидкост-

ной подпиткой [82], в соответствии с параметрами, задаваемыми таблицей 5 и рисунком 25.



Рисунок 26 – Фото монокристаллов неактивированного ниобата лития около стехиометрического состава

Для проверки универсальности методики синтеза и выращивания кристаллов постоянного около стехиометрического состава были получены кристаллы большего диаметра (~ 5 см), фото представлено на рисунке 27.



Рисунок 27 – Фото монокристалла ниобата лития около стехиометрического состава диаметром ~5 см

Произведенный контроль стартовых составов в тигле-реакторе после подсыпания карбоната лития в виде порошка показал, что порядка 20 вес.% карбоната лития не попадает в реактор, либо происходит перемешивание расплавов в реакторе и тигле за счет диффузии. Экспериментально полученные результаты по оценке погрешности в точности определения стартовых составов в основном тигле и тигле-реакторе, показали, что необходимо вводить некоторый корректирующий массовый коэффициент для карбоната лития (порядка 15–20 вес.%), который добавляют в процессе создания обогащенного литием состава в тигле-реакторе.

Для оценки точности определения стартовых составов расплава и влияния диффузионных процессов за время роста кристалла нами были использованы и другие косвенные методы. Один из них – исследование спектров комбинационного рассеяния (КР) выращенного кристалла. Измерения проводились на дифракционном спектрометре ДФС-12 после возбуждения излучением лазера на парах меди с длиной волны 510,6 нм.

В области низкочастотных колебаний по имеющимся литературным данным [70, 78, 80], в спектре конгруэнтных кристаллов наблюдается широкая линия с частотой $\sim 120 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которой почти на два порядка меньше интенсивности дублета, соответствующего полностью симметричным фундаментальным колебаниям ионов Nb^{5+} и Li^+ ($254\text{--}274 \text{ см}^{-1}$). В спектре КР высокоупорядоченных кристаллов стехиометрического состава линия в области 120 см^{-1} вообще отсутствует [52, 57, 58, 71, 77, 80]. Этот факт служил методом качественной оценки конгруэнтного состава монокристаллов ниобата лития. В спектрах КР выращенного нами монокристалла ниобата лития полоса на 120 см^{-1} отсутствует (Рис. 28 а, б). Это свидетельствует об околостехиометрическом составе монокристалла и полностью соответствует литературным данным [52, 57, 58, 71, 77, 80]. Полуширина линии в спектре КР расположенной в диапазоне частот $850\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ и соответствующая валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода $\text{Nb}_1\text{-O-Nb}_2$ при приближении к стехиометрическому составу становится существенно меньше, чем в конгруэнтных образцах.

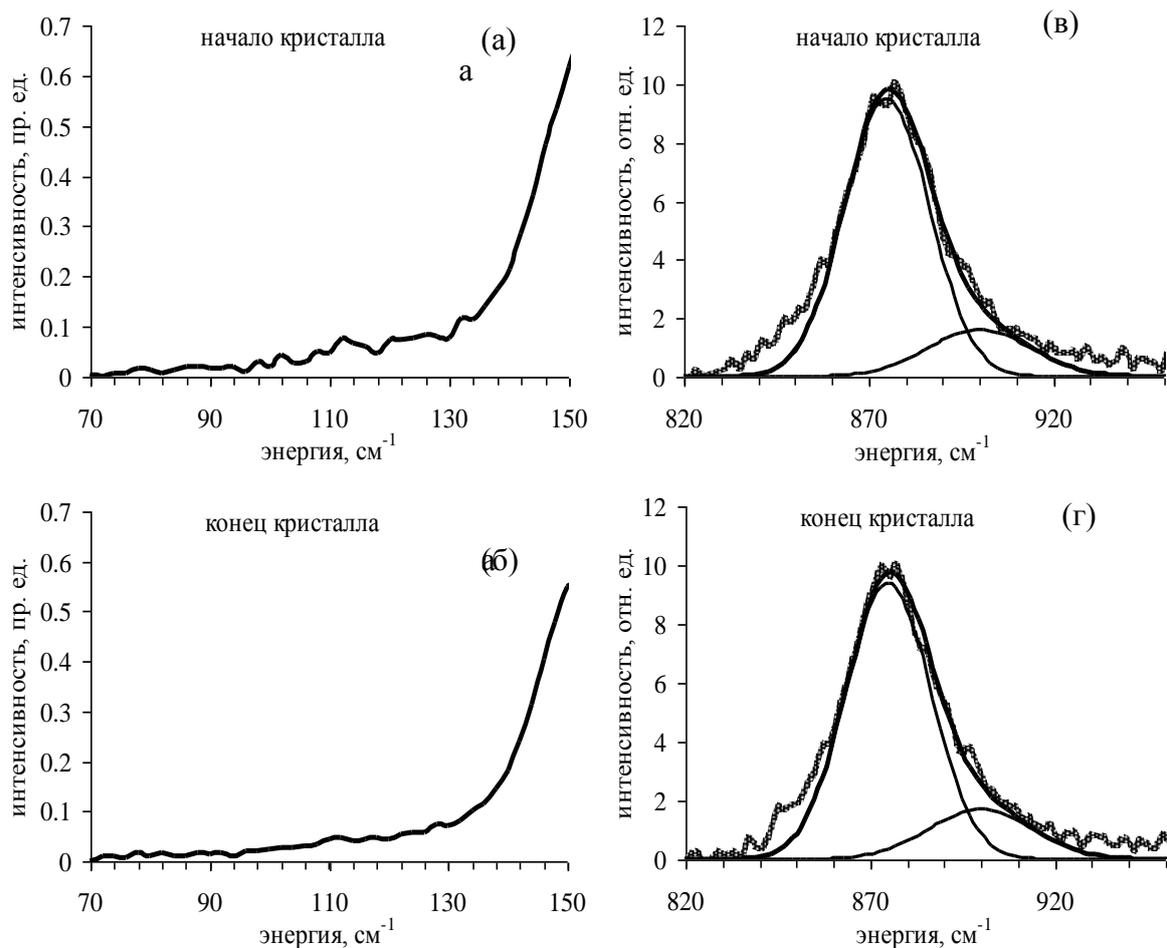


Рисунок 28 – Спектры комбинационного рассеяния кристалла ниобата лития около стехиометрического состава в спектральной области около 120 см^{-1} (а, б) и 870 см^{-1} (в, г)

Спектры КР, измеренные на образцах из начальной и конечной части кристалла в диапазоне частот, соответствующих области валентных мостиковых колебаний кислорода, и их разложение на гауссианы представлены на рисунке 28 (в, г). Полуширины спектральных компонентов, положение и интенсивности гауссианов представлены в таблице 6.

Видно, что существенного изменения в параметрах разложения спектров КР образцов из начальной и конечной части кристалла не наблюдается. Это дает основание утверждать, что состав кристалла в начальной и конечной части кристалла одинаковый по R.

Таблица 6 – Спектральные параметры компонентов разложения спектра КР

	Начальная часть кристалла		Конечная часть кристалла	
	1-я полоса	2-я полоса	1-я полоса	2-я полоса
Интенсивность полосы I, отн. ед.	9,5	1,6	9,4	1,7
Положение максимума $\hbar\omega$, см^{-1}	875	900	875	900
Полуширина полосы Δ , см^{-1}	27	33	27	33

Еще один из наиболее доступных и простых способов косвенной оценки состава выращенных кристаллов – это исследование спектров колебания ОН-групп в инфракрасной области спектра от 3400 см^{-1} до 3600 см^{-1} . Наличие водорода в структуре кристаллической решетки ниобата лития может быть объяснено с позиции способа зарядовой компенсации в процессе роста, либо результатом восстановительной атмосферы ростового процесса. Промежуточный протон образует химическую связь с ближайшим ионом кислорода и образует дефектный центр, идентифицирующийся в ИК области появлением полос поглощения ОН-колебаний. Исследования показывают [161, 204, 250], что валентные колебания ОН-групп расположены в плоскости перпендикулярной оси роста c . В ИК-спектре ниобата лития конгруэнтного состава наблюдается одна сложная неоднородно уширенная полоса с максимумом в области 3480 см^{-1} (Рис. 29). При увеличении отношения $\text{Li}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ вид спектров поглощения изменяется, при этом, интенсивность полосы в области 3480 см^{-1} уменьшается, а интенсивность полосы с максимумом 3466 см^{-1} увеличивается, и в предельном случае, когда $\text{Li}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5 = 1$, в ИК спектре присутствует только полоса 3465 см^{-1} [121, 148, 204]. Изменение спектров колебаний ОН-групп в ИК-области объясняется с позиции упорядочивания дефектной структуры кристалла при переходе от конгруэнтного состава кристалла к стехиометрическому. В стехиометрическом составе могут присутствовать только дефекты, связанные с литиевыми вакансиями, поэтому наличие един-

ственной спектральной полосы может быть связано с Li – OH-дефектом. При смещении кристалла в сторону конгруэнтного состава, наряду с дефектами, связанными с литиевыми вакансиями, возникают катионные нарушения в виде Nb_{Li} (ниобий в литиевой позиции), кислородные вакансии и т.д. Развитая дефектная структура конгруэнтного состава ниобата лития определяет наличие широкой неоднородно уширенной полосы.

На рисунках 29 и 30 (а, б) представлены типовые спектры колебаний OH-групп в кристаллах различного состава, а в таблице 7 – параметры разложения ИК спектров OH-колебаний в кристаллах ниобата лития различного состава.

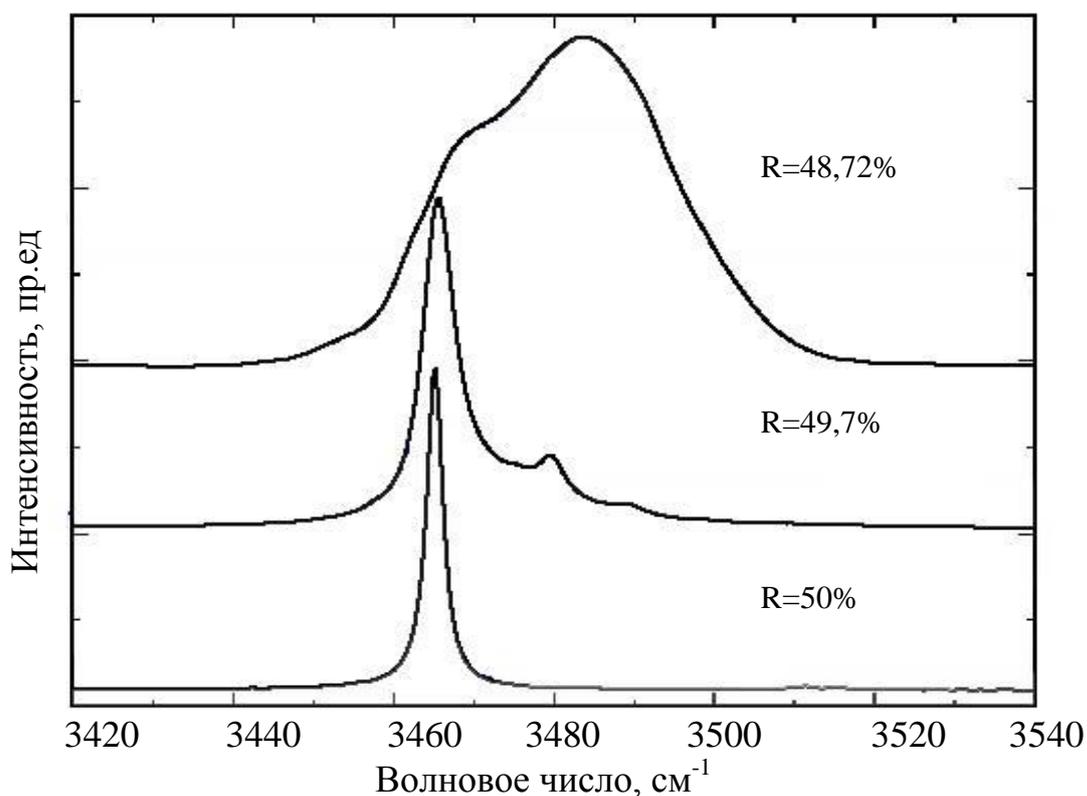


Рисунок 29 – ИК спектры колебаний OH-групп в зависимости от состава ниобата лития $R=Li_2O/(Li_2O+Nb_2O_5)$ [35]

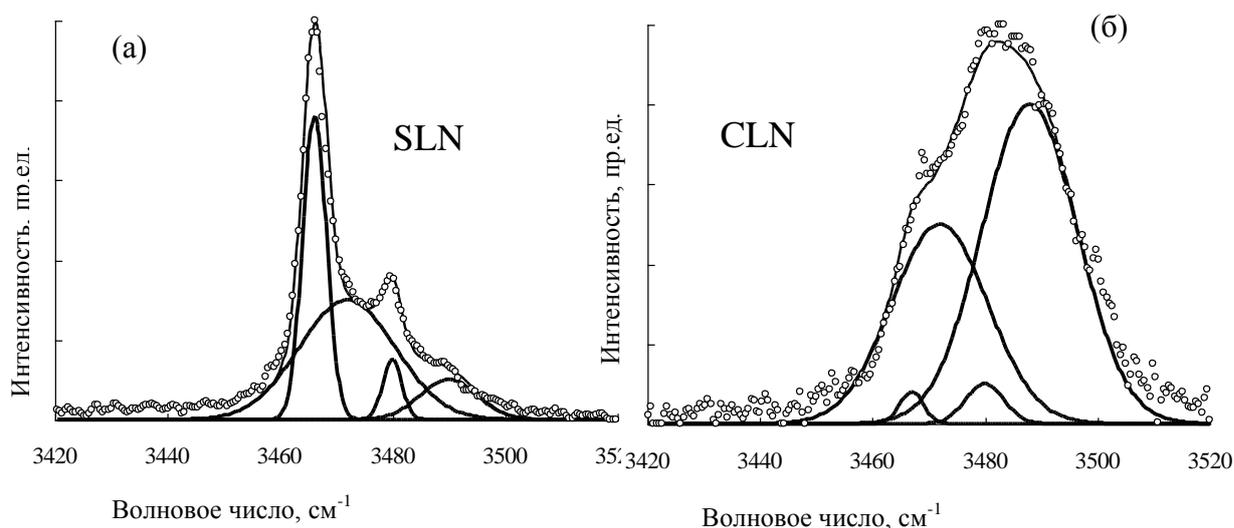


Рисунок 30 – ИК спектры колебания ОН-групп выращенных кристаллов стехиометрического состава (а) и конгруэнтного (б) с разложением сложных спектров поглощения на компоненты [35]

Таблица 7 – Параметры разложения ИК спектров ОН-колебаний на четыре гауссовых полосы в кристаллах ниобата лития различного состава [35].

Состав кристалла, $R = \text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O} + \text{Nb}_2\text{O}_5)$, %	48,72	49,7	50	49	49,5
Интенсивность I_1 , произ. ед.	0,12	0,80	1	0,12	0,76
Положение максимума $1/\lambda_{\text{max}}$, cm^{-1}	3466	3466	3466	3466	3466
Полуширина $\Delta\omega_1$, cm^{-1}	5	5	3	5	5
Интенсивность I_2 , произ. ед.	0,02	0,07	0	0,1	0,15
Положение максимума $1/\lambda_{\text{max}}$, cm^{-1}	3480	3480	3480	3480	3480
Полуширина $\Delta\omega_2$, cm^{-1}	5	4	0	5	4
Интенсивность I_3 , произ. ед.	0,5	0,17	0	0,49	0,3
Положение максимума $1/\lambda_{\text{max}}$, cm^{-1}	3472	3472	3472	3472	3472
Полуширина $\Delta\omega_3$, cm^{-1}	22	20	0	20	20
Интенсивность I_4 , произ. ед.	0,8	0,02	0	0,85	0,1

Положение максимума $1/\lambda_{\max}$, см^{-1}	3488	3488	3488	3488	3488
Полуширина $\Delta\omega_4$, см^{-1}	22	20	0	20	20
$\int k_i(\nu) d\nu / \int k(\nu) d\nu$	0,020	0,543	1,000	0,022	0,328

Параметр $R = \text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O} + \text{Nb}_2\text{O}_5)$ определялся по формуле:

$$R = \left(1 - \int \frac{k_i(\nu)d\nu}{k(\nu)d\nu}\right) * 100\% \quad (26)$$

где:

$k_i(\nu)d\nu$ – интенсивность i -ой спектральной компоненты в спектре поглощения;

$k(\nu)d\nu$ – интегральная интенсивность всего ИК-спектра поглощения ОН-колебаний.

С учетом поправочного весового коэффициента добавки карбоната лития в реактор и точности определения температур кристаллизации стартовых составов в основном тигле и тигле-реакторе предложенная методика позволяет с погрешностью порядка 1 % определять состав кристалла. Таким образом, предложенная методика позволяет оперативно контролировать составы в тигле-реакторе и основном тигле.

2.3 Получение градиентно-активированных оптических кристаллов LiNbO_3 с концентрационными профилями примесей Cr^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} и Mg^{2+}

Традиционно изучение влияния состава кристалла и степени его легирования на свойства оптических центров производится с помощью выращивания концентрационной серии монокристаллов. Данный метод очень широко используется, и прекрасно себя зарекомендовал. Он позволяет оценить спектрально-люминесцентные и кинетические параметры систем взаимодействующих и не взаимодействующих оптических центров при их различных концентрациях и выяснить влияние на оптические свойства различных соактиваторов [48, 53, 64]. Недостатком выращивания концентрационных серий монокристаллов является огром-

ная длительность по времени и колоссальные энергозатраты. Немаловажным недостатком исследований традиционных однородно легированных кристаллов ниобата лития является невозможность проведения анализа данных, связанных с изучением непрерывного изменения дефектной структуры, влиянием различных примесей на свойства оптических центров, пороговых концентраций различных примесей, при которых изменяются оптические свойства кристаллов ниобата лития. Это дало толчок к развитию методов направленных на получение монокристаллов ниобата лития с заданным градиентом концентрации одного или нескольких компонентов. Под градиентом концентрации будем понимать некоторый концентрационный профиль, вид которого описывается плавно меняющейся функцией зависимости концентрации примесных центров от продольной координаты кристалла ниобата лития.

Апробация разработанного метода получения градиентно-активированных кристаллов ниобата лития производилась на кристаллах околостехиометрического состава. В качестве оптической примеси был выбран ион трехвалентного хрома [166, 175, 177, 219], а в качестве элемента, влияющего на фоторефрактивные свойства, был выбран ион магния [131, 252]. Ионы Cr^{3+} обладают $3d^3$ электронной конфигурацией и следующим набором энергетических термов: ^4F , ^4P , ^2H , ^2P , ^2G , ^2F , $^2\text{D}'$ и $^2\text{D}''$, где терм ^4F является основным. Спектрально-люминесцентные свойства Cr^{3+} в кристаллах определяются схемой расположения штарковских подуровней основного терма $^4\text{F}_{3/2}$: $^4\text{A}_2$, ^2E , $^2\text{T}_1$ и $^4\text{T}_2$. Взаимное расположение штарковских подуровней определяется величиной поля лигандов, а также локальной симметрией оптического центра. Как показывают исследования, проведенные в работах [42–44, 46, 76, 160, 214, 227] спектрально-люминесцентные и кинетические свойства оптических центров Cr^{3+} имеют непосредственную зависимость от состава матриц и их дефектной структуры. Данные особенности оптических центров Cr^{3+} послужили основанием для их выбора в качестве одного из примесных центров с целью изучения динамики спектрально-люминесцентных свойств и дефектной структуры градиентно-активированных оптических кристаллов ниобата лития.

Выбор ионов Mg^{2+} основывался на том, что в данном атоме отсутствуют собственные разрешенные оптические переходы и это не создает трудностей в идентификации оптических спектров ионов Cr^{3+} . Традиционно ион Mg^{2+} [52, 57, 77, 79, 147, 148, 191] в кристаллах ниобата лития играет роль нефоторефрактивной примеси и благодаря своему эффективному радиусу может занимать две кристаллографические позиции ионов Li^+ и Nb^{5+} .

При синтезе и выращивании градиентно-активированных оптических кристаллов с двойным легированием $LiNbO_3:Cr,Mg$ в расплав с сохранением соотношения основных оксидов лития и ниобия добавляли оксиды хрома, а также магния (данная добавка по массе незначительная и розовая, и не может приводить к сколь существенному колебанию уровней расплава в системе тиглей и изменению отношения R в них). Концентрация примеси хрома была выбрана таким образом, чтобы, во-первых, избежать нелинейных оптических эффектов, возникающих в высококонцентрированных средах, когда расстояние между соседними ионами Cr^{3+} соизмеримо с постоянной кристаллической решетки основной матрицы, а во-вторых, получать оптические спектры достаточной интенсивности. Таким образом, концентрация Cr^{3+} составляла 0,05 ат.%. Для поддержания концентрации хрома на постоянном уровне 0,05 ат.% учитывался его коэффициент вхождения в кристалл ниобата лития, при этом, во внутренний тигель хрома вводили в 1,8 раза меньше 0,028 ат.%, а во внешний тигель хром вводили в количестве 0,05 ат.%.

Выбор концентрации примеси ионов Mg^{2+} предполагался таким образом, чтобы в оклостехиометрическом ниобате лития магний занимал и литиевые и ниобиевые позиции, а также имел место некоторый концентрационный профиль Mg^{2+} . Таким образом, начальная концентрация магния составляла 3 ат.% и вводилась только во внутренний тигель-реактор. Вид расплава в тигле и тигле-реакторе перед ростом приведен на рисунке 31 (а) [32, 115, 137]. Монокристаллы вытягивали на затравку, ориентированную вдоль оси c , диаметр кристалла составлял 2,5 см, скорость вытягивания 0,1 см/час, скорость вращения кристалла 15 об./мин. Диаметр кристалла градиентно-активированного ниобата лития определялся геометрией выбранных для ростового эксперимента тиглей.

Изменение концентрации магния вдоль оси роста кристалла приведено на рисунке 31 (б).

Полученный разработанным способом градиентно-активированный монокристалл с магнием характеризуется сменой окраски с красной на, зеленую (рисунок 32). На рисунке 32 затравка расположена в левой части кристалла. После распиловки выращенного кристалла вдоль оси c из центральной части монокристалла была изготовлена и отполирована пластина толщиной 2 мм и шириной около 2,5 см.

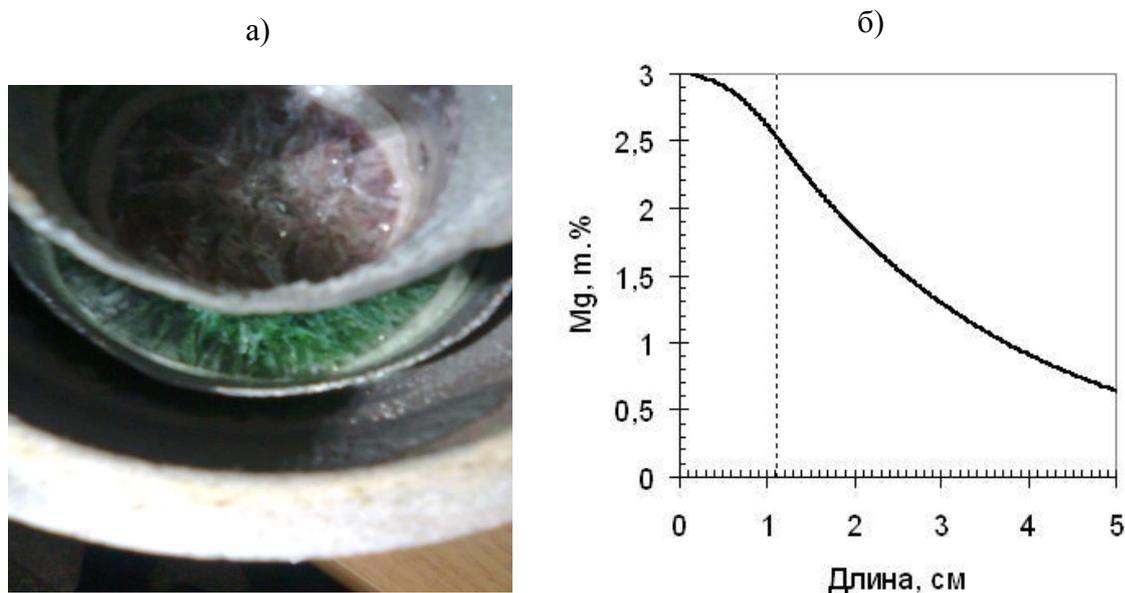


Рисунок 31 – Фото ростового узла после наплавления стартовых составов около стехиометрического ниобата лития (а) с теоретически заданным градиентом концентрации магния (б)

Обращает на себя внимание, что смена окраски вдоль кристалла в его центральной части происходит с довольно резкой границей раздела цветов, которая имеет кривизну в сторону расплава (Рис. 32). Кроме того, красная окраска радиально неоднородная – вблизи поверхности кристалла окраска имеет более глубокий оттенок. В зеленой области вблизи боковой поверхности кристалла наблюдаются «хвосты» красной окраски, исходящие из областей более интенсивно окрашенных и протяженные до 1,0 см в зеленую область вдоль направления вытягивания.

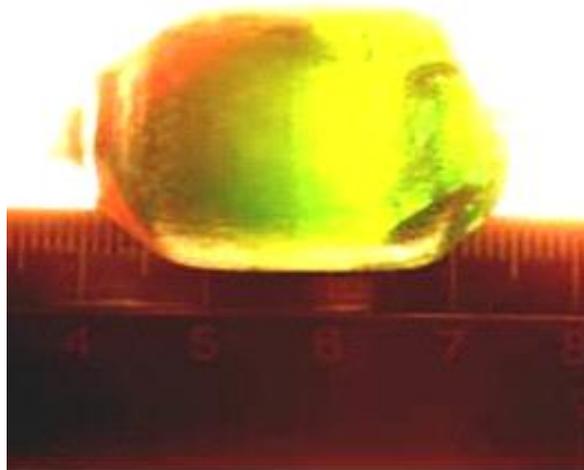


Рисунок 32 – Фото выращенного градиентно-активированного кристалла LiNbO_3 с концентрационным профилем Mg^{2+} и постоянной концентрацией Cr^{3+}

Следует заключить, что перемешивание расплава сильно затруднено в области боковой поверхности мениска. Поскольку коэффициент вхождения хрома больше значения, равного единице, магния – сравнимого с единицей, а лития – много меньше единицы, то можно предположить, что в периферийной области мениска скапливается избыточный литий и количество дефектов, связанных с литиевыми вакансиями значительно меньше.

Аналогичным способом был синтезирован и выращен монокристалл около-стехиометрического ниобата лития с рекордной начальной концентрацией магния (7 ат.%), которая уменьшалась вдоль концентрационного профиля до 3 ат.%, а также незначительно изменяющейся концентрацией хрома (от 0,036 ат.% до 0,034 ат.%), профиль изменения концентрации магния по длине кристалла и его внешний вид показаны на рисунке 33 (а, б).

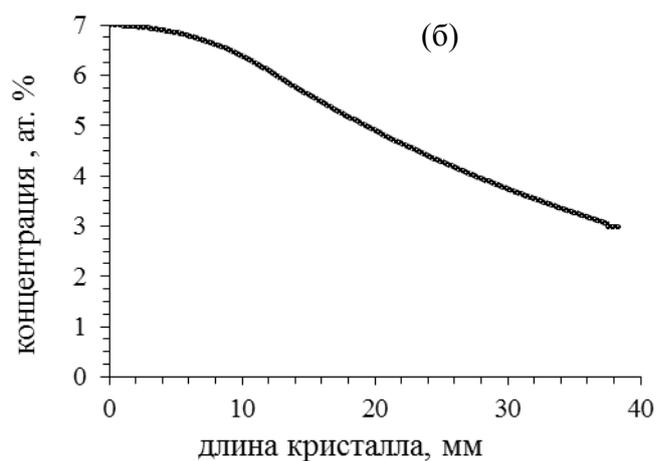


Рисунок 33 – Фото выращенного градиентно-активированного кристалла около стехиометрического ниобата лития (а) и вид концентрационного профиля примеси Mg^{2+} в выращенном кристалле (б)



Рисунок 34 – Фото отполированной пластинки градиентно-активированного кристалла $LiNbO_3:Cr,Mg$ с рекордной концентрацией магния

Кристалл, представленный на рисунках 33–34, не имеет явного изменения в окраски. Однако при детальном рассмотрении для него характерен градиент тона окраски (переход от более насыщенной окраски к менее ярко выраженной).

Состав и отношение стехиометрии по параметру R выращенных кристаллов определялся по методикам, описанным выше – положение и структура ИК-спектров ОН-колебаний, и КР-спектры. Все кристаллы с высокой точностью (ме-

нее 5 % погрешность отклонения) соответствовали заданным составам до процесса ростовых экспериментов.

По разработанной методике были получены серии монокристаллических образцов конгруэнтного состава с изменением концентрации одной или нескольких примесей.

Монокристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ конгруэнтного состава вытягивали на затравку, ориентированную вдоль оси c , диаметр кристалла составлял 2 см, скорость вытягивания 0,1 см/ч, скорость вращения 15 об./мин. Примесь Yb^{3+} вводили только в реактор в количестве 1 ат.%, примесь Er^{3+} вводили в реактор и в тигель-реактор в количестве 0,02 ат.% и 0,5 ат.% соответственно. Монокристалл характеризовался сменой окраски со слегка коричневой на розовую. На рисунке 35 (а) представлен ростовой узел после синтеза стартовых составов околостехиометрического ниобата лития. Задаваемые в процессе ростового эксперимента изменения концентраций оптических примесей по длине кристаллической були показаны на рисунке 35 (б).

На рисунке 36 представлен выращенный конгруэнтный кристалл ниобата лития с концентрационным профилем иттербия и эрбия. Ось z совпадает с осью роста кристалла c .

Аналогичным способом был получен градиентно-активированный кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ конгруэнтного состава. На рисунке 37 представлено фото кристаллической були и вид концентрационного профиля оптического иона Er^{3+} . Оценку соответствия составов по параметру R выращенных кристаллов составам, задаваемым перед ростовыми экспериментами, проводили при помощи косвенных методов анализа ИК спектров колебаний ОН-групп, а также и спектров КР. Методика анализа ИК спектров ОН-колебаний приведена в п. 2.2.

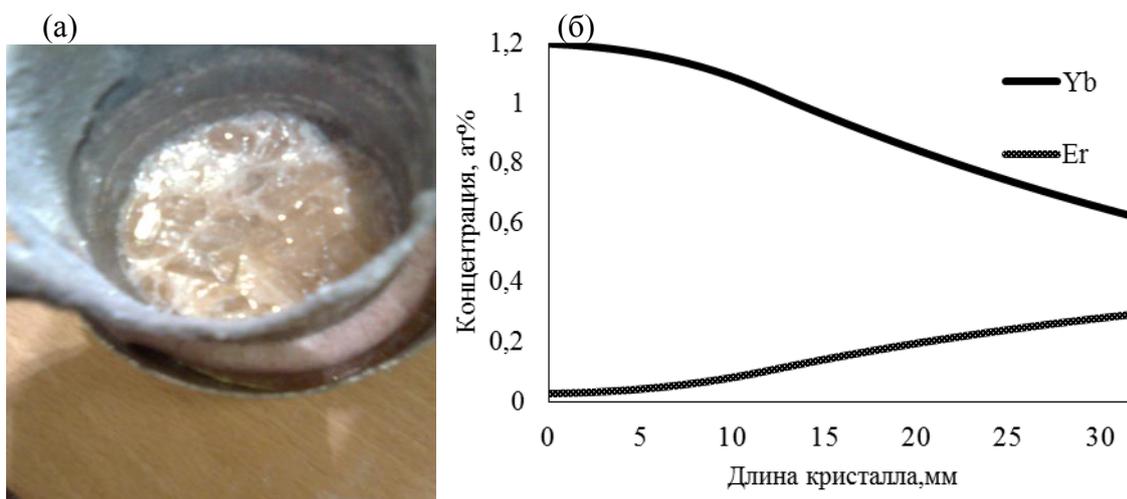


Рисунок 35 – Фото ростового узла после наплавления стартовых составов конгруэнтного ниобата лития с Yb^{3+} и Er^{3+} (а) и вид концентрационных профилей оптических центров, задаваемых до начала ростового эксперимента (б)

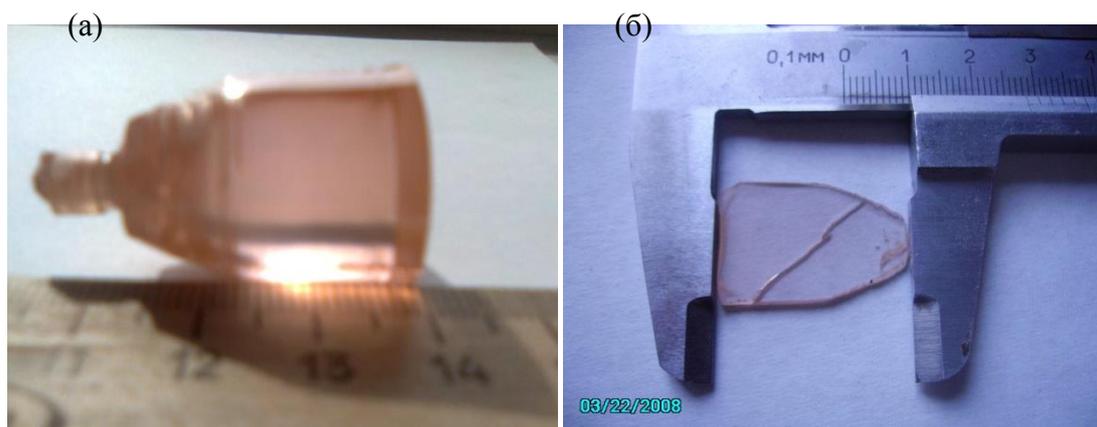


Рисунок 36 – Фото полученного градиентно-активированного кристалла с двойным концентрационным профилем оптических центров (а) и отполированная пластинка выращенного монокристалла (z-срез) (б)

Оценка распределения оптических центров ионов переходных металлов и редкоземельных элементов в соответствии с заданными теоретическими концентрационными профилями осуществлялась приемами оптической спектроскопии.

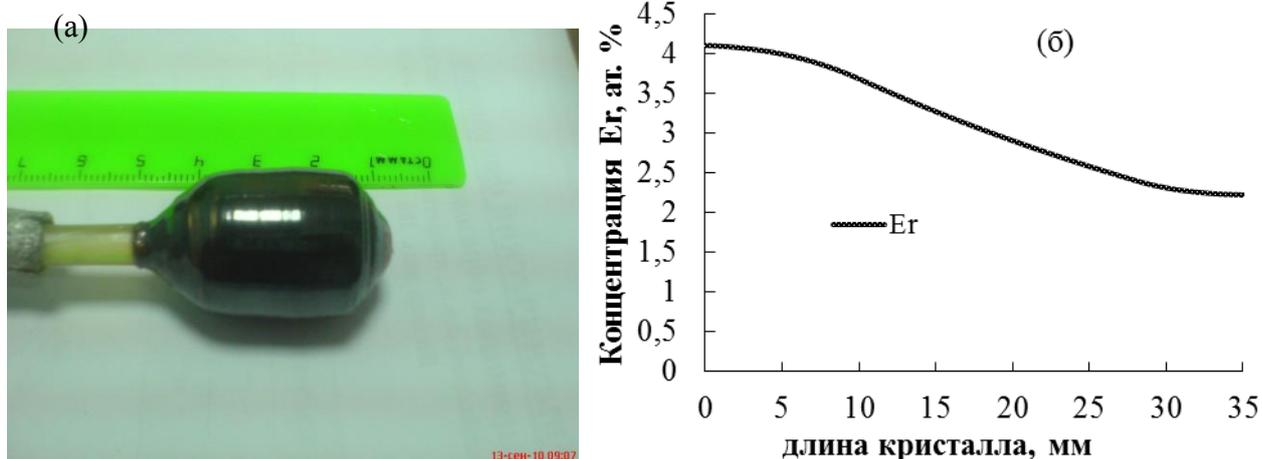


Рисунок 37 – Фото полученного градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ конгруэнтного состава (а) и вид концентрационного профиля оптического иона Er^{3+} , задаваемого до момента ростового эксперимента (б)

Для подтверждения концентрационного профиля оптической примеси, т.е. неоднородного распределения концентрации оптических центров вдоль оси роста кристалла (относительно рисунок 38 ось c расположена параллельно оси X) измерения спектров проводились вдоль оси X , при фиксированных значениях координат кристалла относительно оси Y , в точках, лежащих на прямой ab с шагом 1–2 мм.

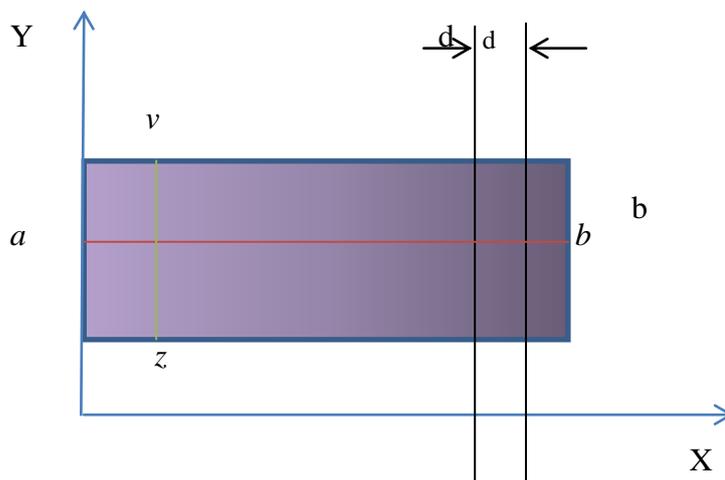


Рисунок 38 – Схема изменения координаты кристаллического образца, в которых проводились спектрально-люминесцентные исследования, относительно входной щели монохроматора (d)

Для подтверждения однородности вхождения оптической примеси по сечению кристалла координата X пластинки фиксировалась, но при этом изменялась

координата Y . Таким образом, координаты, в которых производились измерения спектров, располагались на прямой zV и параллельных ей. Все серии спектральных исследований происходили при одинаковых условиях (температура, интенсивность освещения образца, геометрия оптической схемы, ширина входной и выходной щелей, приемник излучения). Количественная оценка вхождения примесей оптических ионов Cr^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} и Mg^{2+} , распределение концентраций примеси вдоль градиентно-активированных кристаллов ниобата лития проводили методом лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии. Результаты исследований по определению концентрации примесей совпадают с точностью 2,5 % при использовании различных методик исследований.

Рассмотрим несколько подробнее результаты по оценке двойных концентрационных профилей монокристалла $LiNbO_3:Yb,Er$, которые являются типичными в данном исследовании. Оценка проводилась путем измерения интегральной интенсивности переходов ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} и ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ ионов Er^{3+} . Для этого из центральной части выращенного градиентно-активированного кристалла ниобата лития изготовлялась полированная пластина толщиной 2 мм. На пластине были измерены спектры поглощения оптических центров вдоль длины образцов с шагом 1-2 мм. Таким образом, вся поверхность кристаллов вдоль оси роста была просканирована в нескольких спектральных диапазонах. На рисунке 39 приведены спектры поглощения оптических центров монокристалла $LiNbO_3:Yb,Er$. Изменение интегральных интенсивностей переходов ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} и ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ ионов Er^{3+} по длине монокристаллической пластины с погрешностью менее 5 % коррелируют с задаваемым при выращивании изменением концентрации вдоль слитка (рисунки 40–41). Небольшое расхождение может быть объяснено изменениями в способах доставки активаторного компонента к фронту кристаллизации. Очевидно при некоторых условиях (превышения массовой скорости кристаллизации выше порогового значения) наблюдается смена в способе доставки компонента от отверстия во внутреннем тигле к фронту кристаллизации.

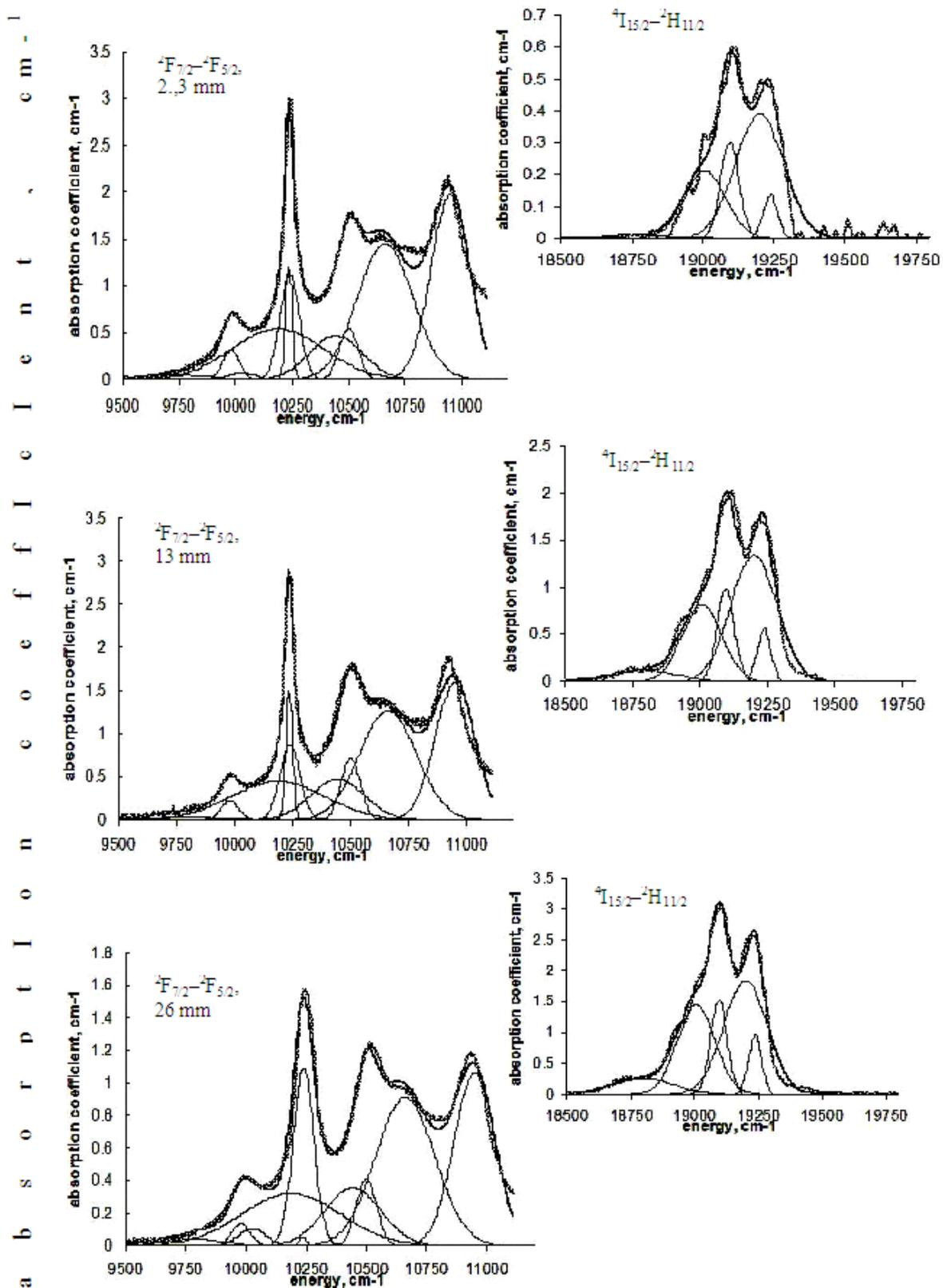


Рисунок 39 – Неполяризованные спектры поглощения кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ вдоль кристаллической пластинки. Слева – спектры поглощения иттербия, справа – эрбия [137]

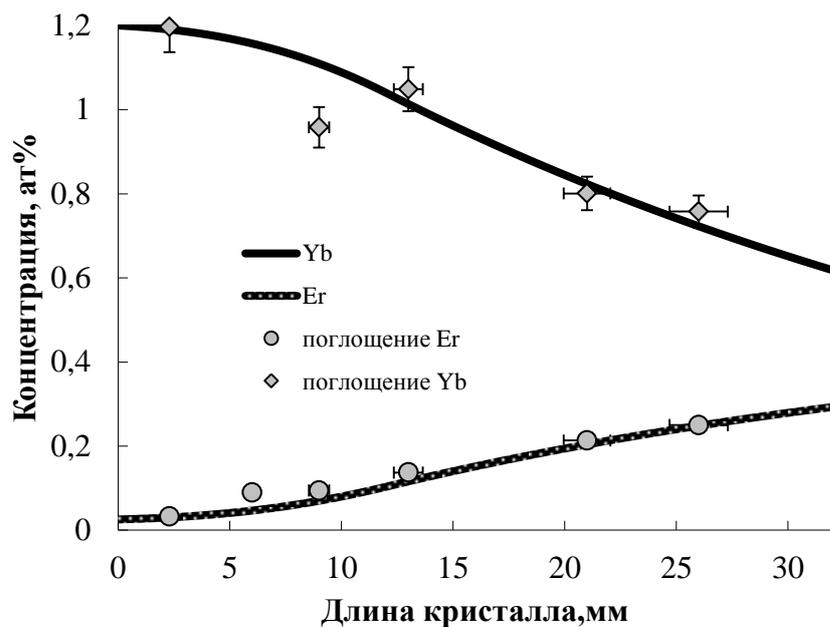


Рисунок 40 – Зависимость изменения интегральных интенсивностей спектров поглощения оптических центров (маркеры) от координат кристалла и их корреляция с концентрационными профилями в градиентно-активированном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$

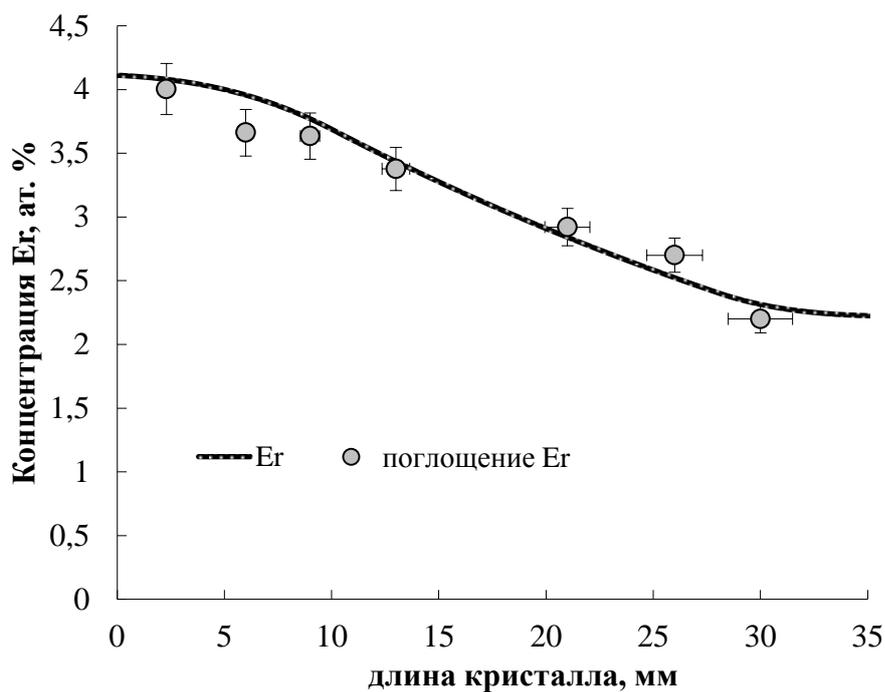


Рисунок 41 – Зависимость изменения интегральных интенсивностей спектров поглощения оптических центров (маркеры) от координат кристалла и их корреляция с концентрационным профилем в градиентно-активированном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$

Выводы к главе 2:

1. Разработаны физико-технологические основы нового способа синтеза и выращивания, оптических градиентно-активированных кристаллов ниобата лития с продольным распределением концентрации примесных центров с заданной функциональной сложностью. Отличительной характеристикой разработанного способа является контроль состава основных компонентов, а также примесных компонентов в процессе выращивания монокристалла методом температурного контроля состава расплава в тигле-реакторе и основном тигле перед началом роста процесса путем сопоставления показаний термопары, подведенной к фронту кристаллизации растущего кристалла и сигнала датчика веса растущего кристалла. В момент резкого скачка в показаниях на кривой изменения веса кристалла производят сопоставление значений с теоретическим составом расплава по фазовой диаграмме основных компонентов. Если определенный и теоретический составы совпадают, то начинают процесс вытягивания кристалла со скоростью V_{cr} , а реактор перемещают со скоростью, рассчитанной по формуле:

$$V_{т-р} = \frac{(\mu - 1) \cdot V_{cr}}{\rho \cdot S_i} + \frac{V_{cr}}{\rho \cdot S_0},$$

где:

$\mu = V_l/V_{cr}$ – параметр подпитки;

V_l – массовая скорость расплава, поступающего из основного тигля в тигель-реактор;

V_{cr} – массовая скорость вытягивания кристалла;

S_i – площадь поперечного сечения тигля-реактора;

S_0 – площадь поперечного сечения основного тигля;

ρ – плотность расплава.

Если определенный и теоретически рассчитанный составы расплава по основным компонентам в тигле-реакторе не совпадают, то рассчитывают недостающую массу основного компонента, которую добавляют в тигель-реактор, после чего производят температурный контроль с повторением процедуры до полного

совпадения определенного и теоретически рассчитанного состава расплава. На основе заданного распределения примесных компонент по длине кристалла в тигель-реактор и основной тигель добавляют примесные компоненты в разных массовых соотношениях и задают параметр подпитки.

2. Разработана модель процесса выращивания градиентно-активированных кристаллов ниобата лития, которая основана на автоматическом управлении основных параметров ростового процесса (скорость подпитки расплава в тигле-реакторе, скорость роста кристалла ниобата лития, температура на фронте кристаллизации). Реализована двухступенчатая схема управления подводимой электрической мощности к индуктору высокочастотного нагрева модернизированной ростовой установки по получению градиентно-активированных кристаллов ниобата лития, которая позволила стабилизировать температуру на фронте кристаллизации с точностью не менее $\pm 0,5$ °C в интервале от 1200 °C до 1500 °C.

3. Разработана методика контроля составов во время ростового процесса градиентно-активированных монокристаллов ниобата лития, которая реализована в два этапа. Первый этап заключается в контроле составов расплавов в основном тигле и тигле-реакторе (макро соответствие составов), второй этап позволяет по параметрам концентрационной релаксации расплавов (микросоответствие) в системе сообщающихся двойных коаксиальных тиглей определять критическое значение массовой скорости кристаллизации для установления равновесия на фронте кристаллизации.

Установлены процессы и параметры, которые вносят основную погрешность в определении составов расплавов в тиглях и кристалла ниобата лития:

1) добавление в тигель-реактор перетертого порошка Li_2CO_3 (для создания расплава обогащённого литием), сопровождается процессом улетучивания порошка при соприкосновении с горячей поверхностью расплава;

2) в процессе добавления в расплав Li_2CO_3 происходит разложение соединения с образованием вещества Li_2O , которое вступает в реакцию с тиглем;

3) происходит процесс диффузии обогащённого Li^+ расплава из тигля-реактора в основной тигель.

Проведенные исследования позволили сделать количественную оценку по корректирующему массовому коэффициенту досыпки Li_2CO_3 , который учитывал все перечисленные процессы и составил 20 % от массы навески вещества. Это позволило повысить точность методики определения составов выращенных кристаллов R относительно заданных параметров до ростового процесса. В разработанной методике погрешность оценки составов кристаллов ниобата лития составила $\Delta R = 1-2\%$. Для окологехиометрических кристаллов состава $R = 0,97$, $\Delta R = \pm 0,0194$; для конгруэнтных составов $R = 0,94$, $\Delta R = 0,0141$.

4. Проведены ростовые эксперименты по получению оптических градиентно-активированных кристаллов ниобата лития различного состава и диаметра:

1) LiNbO_3 ($R = 0,97 \pm 0,0194$) постоянного состава по длине кристаллического слитка, диаметром $d = 4,5$ см;

2) LiNbO_3 ($R = 0,97 \pm 0,0194$) с постоянной концентрацией ионов Cr^{3+} 0,05 ат.% и концентрационным профилем ионов Mg^{2+} , в котором концентрация Mg^{3+} плавно изменялась от величины 3 ат.% до 1 ат.%, диаметр кристалл $d = 2$ см;

3) LiNbO_3 ($R=0,97 \pm 0,0194$) с незначительным концентрационным профилем ионов Cr^{3+} , концентрация которых изменялась от 0,038 ат.% до 0,00356 ат.% и концентрационным профилем ионов Mg^{2+} , в котором концентрация Mg^{3+} плавно изменялась от рекордной величины 7 ат.% до 3 ат.%, диаметр кристалл $d = 2$ см;

4) LiNbO_3 ($R = 0,94 \pm 0,0141$) с двойным концентрационным профилем ионов Yb^{3+} , в котором концентрация плавно изменялась от 1,2 ат.% до 0,6 ат.% и концентрационным профилем ионов Er^{3+} , в котором концентрация изменялась от 0,02 ат.% до 0,22 ат.%, диаметр кристалла $d = 2$ см;

5) LiNbO_3 ($R = 0,94 \pm 0,0141$) с концентрационным профилем ионов Er^{3+} , в котором концентрация изменялась от 4,2 ат.% до 2,2 ат.%, диаметр кристалла $d = 2$ см.

5. Разработаны методики оценки распределения концентрационных профилей оптических центров в градиентно-активированных кристаллах ниобата лития на основании оптической спектроскопии. Проведено сопоставление полученных результатов с традиционными методами оценки состава исследуемых образцов

(метод лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии), которые с погрешностью, не превышающей 2,5 % , подтвердили наличие заданных концентрационных профилей оптических центров и совпали с результатами исследований.

Глава 3. Разработка специализированных методов исследования закономерностей формирования дефектной структуры оптических градиентно-активированных кристаллов ниобата лития в зависимости от содержания нефоторефрактивных примесей

3.1 Метод определения центрального состава градиентно-активированных кристаллов ниобата лития с двойным легированием ионами Cr^{3+} и Mg^{2+}

Основные результаты автора по разработке методов и исследований процессов формирования дефектных структур градиентно-активированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$, Mg представлены в работах [5, 26, 33, 87, 90, 93, 100, 226].

Наиболее информативным и значимым в исследовательских целях и отработке спектрально-люминесцентных методик является ион трехвалентного хрома. Он относится к классу переходных металлов и его валентное состояние « 3^+ » является устойчивым. Оптические электроны иона Cr^{3+} имеют конфигурацию $3d^3$ и следующий набор энергетических термов: ${}^4\text{F}$, ${}^4\text{P}$, ${}^2\text{H}$, ${}^2\text{P}$, ${}^2\text{G}$, ${}^2\text{F}$, ${}^2\text{D}'$, ${}^2\text{D}''$, где терм ${}^4\text{F}$ является основным. За счет того, $3d^3$ электроны трехвалентного хрома находятся на внешних электронных оболочках атома, его спектральные свойства очень сильно зависят от структуры и свойств кристалла – матрицы. Возникает новый объект – примесный центр, или примесный комплекс, который помимо оптического иона Cr^{3+} включает в себя ближайшее окружение, находящееся в первой и второй координационной сфере. Чем развитее кристаллическая структура вещества, чем выше степень ее изоморфности, тем разнообразнее центральный состав кристалла, его дефектная структура и, наконец, спектрально-кинетические свойства кристаллической матрицы с примесью Cr^{3+} .

Определяющими в спектрально-кинетических свойствах вещества являются параметры кристаллического поля матрицы и локальная симметрия оптического центра. Известны соединения с примесью Cr^{3+} , в которых величина кристаллического поля изменяется от сильного, до слабого. Это служит определяющим фак-

тором для взаимного расположения энергетических состояний и уровней в оптическом центре. Зависимости расположений энергетических уровней от величины кристаллического поля были рассчитаны для различных электронных конфигураций в работах Танабе-Сугано [231, 232]. Сильным кристаллическим полем характеризуются кристаллы рубинов $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$, шпинели $\text{MgO}:\text{Cr}$ и некоторых гранатов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}$. Спектрально такие матрицы характеризуются узкими электронными переходами между уровнями ${}^2\text{E}$ и ${}^4\text{A}_2$ в области 630 нм [53, 54, 243]. В таких кристаллах схема расположения шарковских компонент основного терма ${}^4\text{F}_{3/2}$ иона Cr^{3+} такова, что электронно-колебательный уровень ${}^4\text{T}_2$ расположен выше электронного уровня ${}^2\text{E}$. Спектры поглощения таких примесных ионов состоят из интенсивных узких линий на фоне широких полос. Спектры люминесценции представляют собой узкую линию, обусловленную переходом электронов с уровня ${}^2\text{E}$ на основное состояние и слабоинтенсивные электронно-колебательные повторения. По мере уменьшения величины кристаллического поля электронно-колебательный уровень ${}^4\text{T}_2$ опускается до значений энергии уровня ${}^2\text{E}$ (среднее кристаллическое поле) и ниже – слабое кристаллическое поле. К кристаллам со средним кристаллическим полем относятся знаменитые бериллийсодержащие кристаллы и изоморфных гранатов, для которых характерный спектр излучения представляет собой широкую электронно-колебательную полосу с неярко выраженной узкой полосой электронного перехода [8, 20, 45, 46, 108, 176, 200, 201]. Чем слабее кристаллическое поле матрицы, тем ярче выражен стоксов сдвиг полосы излучения в ИК область. Такая особенность является на сегодняшний день определяющим параметром в выборе кристаллической матрицы для эффективной лазерной среды.

Кристаллы ниобата лития относятся к классу гетеродесмических соединений со слабым кристаллическим полем и развитой изоморфной структурой. Такой набор свойств гарантирует активированному кристаллу ионами переходного металла трехвалентного хрома большое разнообразие типов оптических центров, так как ближайшее окружение Cr^{3+} не является стабильным и состав первой и второй координационной сферы не постоянен [35, 97].

В данной работе в качестве материала для апробации оптических методов определения центрального состава выбраны кристаллы градиентно-активированного ниобата лития с примесью трехвалентного хрома и концентрационными профилями ионов Mg^{2+} .

В кристаллах с низкой локальной симметрией примесного иона энергетические уровни испытывают снятие вырождения. Это приводит к увеличению количества компонент в спектрах, и их структура сильно усложняется. Сложность расшифровки структуры спектров зависит от степени перекрывания элементарных спектральных полос. Один из методов разделения компонент в спектрах был разработан Аленцевым – Фоком [104]. Однако для сильного перекрывающихся между собой спектральных полос данный метод неприменим, так не разделение на компоненты в спектре не привязаны к основополагающим понятиям люминесценции и радиационного времени жизни. Для расшифровки сложной структуры спектра поглощения Cr^{3+} в гетеродесмических кристаллах была предложена методика [62, 97], позволяющая определять положение центров тяжести и ширины элементарных полос поглощения, по следующим этапам:

- 1) восстановление самой длинноволновой компоненты в поляризованных спектрах поглощения из спектра люминесценции;
- 2) определение остальных компонент спектра поглощения.

Форма полосы люминесценции и положение центра тяжести описывается в рамках приближения Франка-Кондона Гауссовой функцией. Процедура подгонки производится при помощи программы ЭВМ, определяющей среднеквадратическое отклонение теоретического спектра от экспериментального спектра. Допустимые погрешности отклонений не превышают 5–10 %. Для восстановления длинноволновой компоненты в спектре поглощения используется формула Мак-Камбера [190]:

$$\sigma_{abs} = \sigma_{em} * \exp\left(\frac{\hbar\omega - \hbar\Omega_0}{2kT}\right) \quad (27)$$

где:

σ_{abs} и σ_{em} – сечения поглощения и люминесценции соответственно;

$\hbar\omega$ – произвольное значение энергии перехода в спектральном диапазоне;

$\hbar\Omega_0$ – энергия бесфононного перехода;

k – константа Больцмана;

T – термодинамическая температура.

После определения положения и формы длинноволновой компоненты спектра поглощения, получают положение, полуширину и интенсивность оставшихся компонент спектра путем минимизации отклонения суммарного контура по всем элементарным полосам и экспериментального контура.

Для получения экспериментальных спектров поглощения использовалась стандартная оптическая схема, приведенная на рисунке 42. Она состояла из монохроматора МДР-204, осветителя с лампой накаливания и германиевого приемника. Перед входной щелью устанавливали пластину в специальной подвижке, которая при помощи шагового двигателя перемещала монокристалл для его сканирования в произвольных координатах вдоль длины кристаллической пластинки. Минимальная величина шага сканирования составляла 0,1 мм. Шаговым двигателем, двигателем развертки спектра и считыванием данных управляла ЭВМ. Для исключения спектров высших порядков опорного сигнала применяли стандартные светофильтры для оптического и ближнего ИК спектрального диапазонов.



Рисунок 42 – Схема установки получения экспериментальных спектров поглощения

На рисунках 43–44 представлена динамика изменения спектров поглощения (в сигма-поляризации) ионов Cr^{3+} в градиентно-активированных кристаллах

LiNbO_3 , которые были измерены в произвольных продольных координатах кристалла, отличающихся различным содержанием магния (концентрационный профиль Mg^{2+} и фото кристалла для которого были получены спектры, приведены на рисунках 31 б, 32 (гл. 2, п.2.2)). Полученные экспериментальные результаты отличаются от стандартных спектров поглощения кристаллов [119, 124, 153, 157, 180, 234], так как имеют ярко выраженную зависимость формы спектральных линий от координаты кристаллической пластинки, а следовательно и от концентрации ионов Mg^{2+} . Максимальному изменению в спектрах поглощения подвержена спектральная полоса ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$.

В спектрах поглощения в области полосы ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ для некоторых координат кристалла, в области координат более 12 мм (зеленая окраска) наблюдается полоса 15510 см^{-1} , а в области красной окраски (координата менее 12 мм) данная полоса исчезает, и появляются две полосы 15100 и 13900 см^{-1} , перекрывающиеся в сложный контур. Детализация изменения состава полосы показана на рисунке 43.

Общая интенсивность поглощения, в том числе, в области R-линии около 13720 см^{-1} при переходе в красную часть образца снижается. В тригональном поле, свойственном как литиевой, так и ниобиевой позиции хрома, состояние ${}^4\text{T}_2$ расщепляется на две компоненты, которые и наблюдаются для красной области кристалла. Вторая компонента в спектрах для зеленой области кристалла скрыта в области перекрывания полос переходов ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ и ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$. В области перехода ${}^4\text{T}_2$ здесь наблюдаются такие же изменения, как и в спектрах смешанной поляризации. Положения элементарных составляющих определяются более точно, поскольку обработке подвергнут весь спектр целиком (рисунок 44). В таблице 8 приведены положения максимумов (длины волн) и полуширины элементарных спектральных полос поглощения хрома в кристаллографических позициях Cr_{Li} , характерных для кристаллов зеленой окраски и кристаллографической позиции Cr_{Nb} для красной окраски кристаллов.

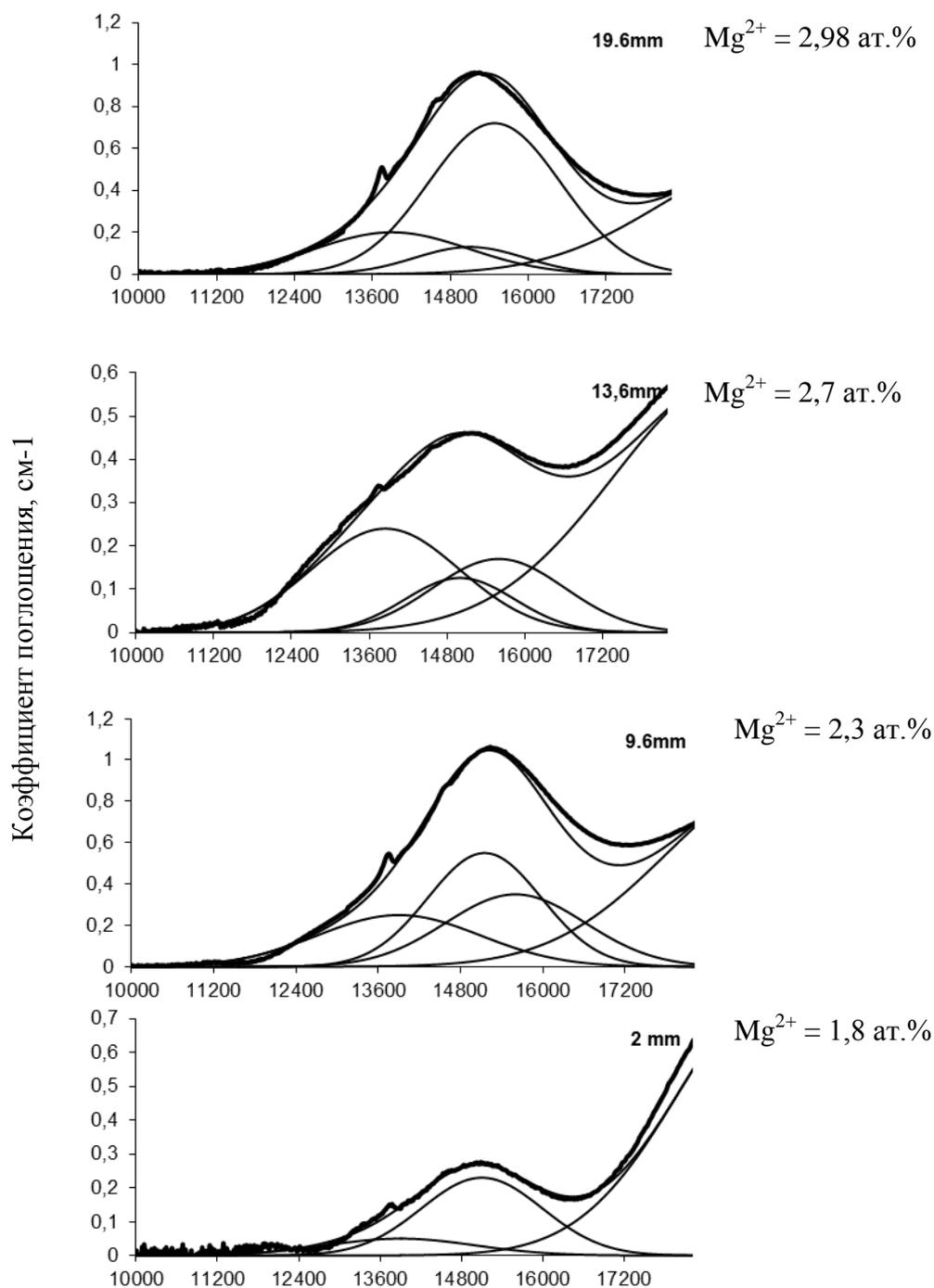


Рисунок 43 – Зависимость динамики изменения спектральной полосы поглощения ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ при изменении координаты кристалла и состава $LiNbO_3:Cr,Mg$ (по концентрации магния)

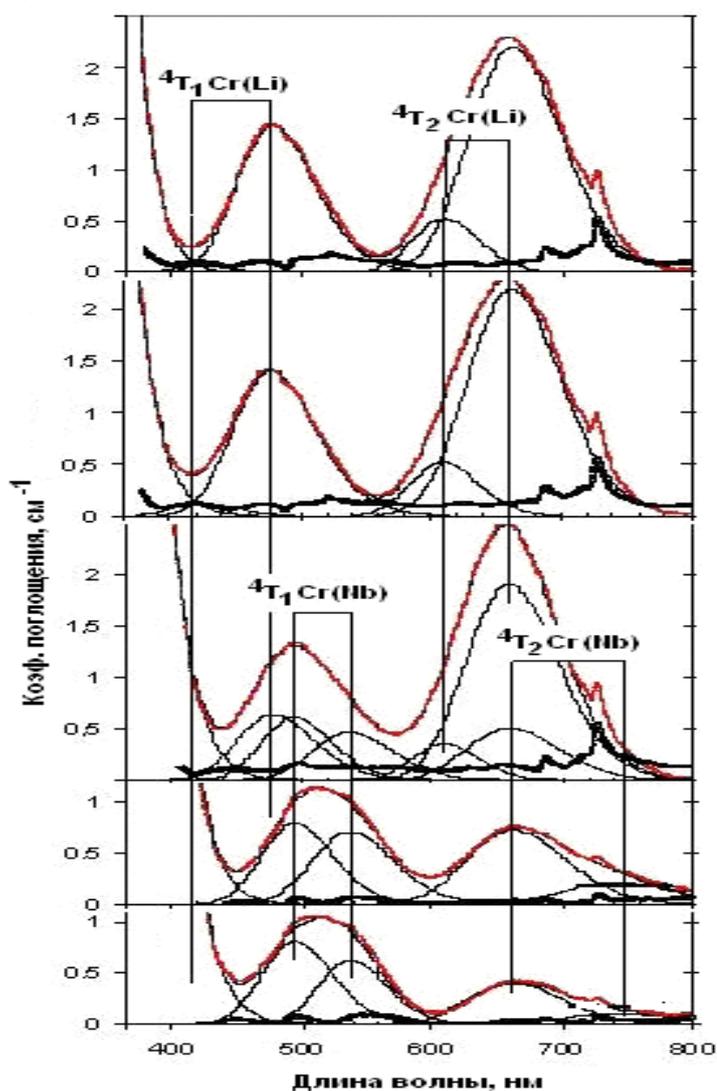


Рисунок 44 – Зависимость динамики изменения спектров поглощения хрома с ростом концентрации магния (сверху вниз) в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$

Таблица 8 – Параметры элементарных составляющих (гауссиан) в спектрах поглощения ионов хрома в кристаллографических позициях Cr_{Li} и Cr_{Nb} кристаллов ниобата лития с хромом и магнием

	Cr_{Li}			
	$4T_1$		$4T_2$	
λ_{max} , нм	426	478	610	662
λ_{max} , cm^{-1}	23500	20900	16400	15100
$\Delta\lambda$, cm^{-1}	3000	3200	1600	1900
	Cr_{Nb}			
	$4T_1$		$4T_2$	
λ_{max} , нм	498	541	662	735
λ_{max} , cm^{-1}	20100	18500	15100	13600
$\Delta\lambda$, cm^{-1}	2600	2100	1600	1600

Полученные данные позволяют проанализировать концентрационную кинетику влияния примеси Mg^{2+} на оптические свойства ниобата лития с Cr^{3+} .

Исследованиям центрального состава кристаллов ниобата лития с различными концентрациями Cr^{3+} и нефоторефрактивными примесями (примесями, которые меняют свойства кристалла в сторону повышения его лучевой стойкости) Mg^{2+} , Zn^{2+} посвящено большое количество работ, основополагающие из которых представлены в списке литературы [119, 124, 153, 157, 180, 234].

Экспериментальные результаты, представленные по трансформации спектров поглощения в данной работе, являются одним из показателей критерия наличия в градиентно-активированных кристаллах нескольких оптических центров ионов хрома. Идентификация оптических центров проводится различными методами: ЭПР – спектроскопией; исследованиями спектров поглощения ОН-групп в ИК области; исследованиями спектрально-люминесцентных свойств различных центров хрома при различных температурах и давлениях [143, 156, 209].

При различных концентрациях примесных центров Cr^{3+} и Mg^{2+} , Zn^{2+} различают до 5 различных оптических центров хрома, однако, основными центрами являются центры Cr^{3+} в позиции Nb (Cr_{Nb}), так называемые «красные центры» и Cr в позиции Li (Cr_{Li}) – «зеленые центры» [188].

Исследования центрального состава традиционно легированных кристаллов ниобата лития с примесью хрома и магния показали, что при концентрациях магния до 2 ат.% исследуемые образцы обладают зеленой окраской. При увеличении концентрации магния до 4–5 ат.% (при одинаковой концентрации ионов трехвалентного хрома), кристаллические образцы приобретают ярко малиновую окраску. Смена окраски в кристаллах происходит примерно при тех же концентрациях ионов Mg^{2+} , при которых существенно увеличивается фоторефрактивная стойкость неактивированных ионами Cr^{3+} кристаллов ниобата лития [77]. Такая тенденция в изменениях физических свойств кристаллов ниобата лития является косвенным подтверждением связи оптических (спектрально-люминесцентных) свойств центров Cr^{3+} с центровым составом кристаллов и их лучевой стойкостью.

Резкая граница изменения окраски кристалла ниобата лития (Рис. 31, 32 (гл. 2, п.2.2)) может служить основой предположения о пороговом характере смены доминирующих типов оптических центров хрома. Для подтверждения предположения используем результаты, полученные при изучении трансформации спектров поглощения и люминесценции ионов Cr^{3+} в градиентно-активированном кристалле и результаты, приведенные в таблице 8. Используем для количественной оценки содержания центров Cr_{Nb} и Cr_{Li} ионов хрома в зависимости от координаты (состава) кристалла следующий прием. Каждый оптический центр хрома вносит собственный вклад в спектр поглощения, таким образом, оценив количественно вклад каждого центра в общий спектр поглощения, мы сможем определить тенденцию изменения центрального состава.

На рисунке 45 представлены зависимости динамики вкладов интенсивностей поглощения центров Cr_{Nb} и Cr_{Li} в интегральный спектр поглощения (сигма-поляризация) от координаты (состава) исследуемого образца.

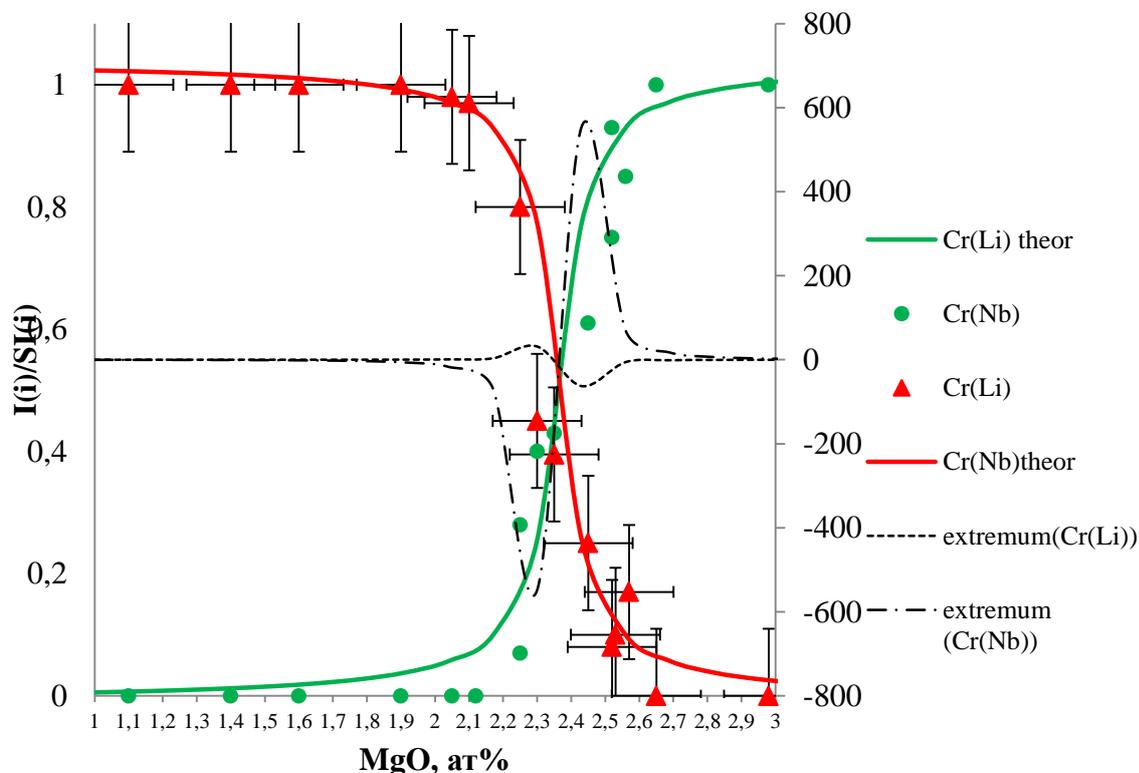


Рисунок 45 – Зависимость динамики изменения интенсивностей полос поглощения центров Cr_{Li} и Cr_{Nb} от координаты кристаллической пластинки $\text{LiNbO}_3:\text{Cr,Mg}$ и концентрации магния

Каждая точка на графике представляет собой отношение интенсивности полосы 15510 cm^{-1} центров Cr_{Li} (кружки) и суммы интенсивностей полос 15100 и 13900 cm^{-1} центров Cr_{Nb} (треугольники) в спектре поглощения к сумме интенсивностей всех наблюдаемых полос поглощения в спектрах х-среза кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$ для каждой точки измерения. Как видно из представленных результатов обработки экспериментальных данных, передислокация ионов Cr^{3+} в Cr_{Nb} и/или Cr_{Li} позиции носит пороговый характер и зависит от координаты кристалла или концентрации Mg^{2+} .

Для более точного анализа концентрационной кинетики влияния примеси Mg^{2+} на оптические свойства градиентно-активированных кристаллов, воспользуемся математическими функциями, описывающими динамику изменения интенсивностей полос поглощения, оптических центров. Выражение (28) описывает динамику изменения интенсивностей полос поглощения центров Cr_{Li} ; для Cr_{Nb} – выражением (29):

$$y(x) = y_0 * \left(\left(-\arctg \left(a(x - x_0) + \frac{\pi}{2} \right) * \frac{1}{\pi} \right) + b \right) \quad (28)$$

$$y(x) = y_0 * \left(\left(\arctg \left(a(x - x_0) + \frac{\pi}{2} \right) * \frac{1}{\pi} \right) + b \right) \quad (29)$$

где:

y_0 – максимальная амплитуда интенсивности;

x_0 – координата передислокации центров Cr;

a, b – некоторые константы.

Как видно из рисунка 45 теоретические функции с высокой степенью точности (отклонение менее 5 %) описывают экспериментально полученные результаты. Это позволяет определить концентрационную перестройку центрального состава исследуемого образца. Ширина концентрационного коридора перестройки дефектной структуры в кристалле определялась по экстремумам второй производной (по точкам перегиба на кривых Cr_{Li} и Cr_{Nb}), теоретических функций (28–29),

описывающих трансформацию интенсивностей спектральных полос оптических центров.

Из приведенных результатов исследований можно сделать вывод, что граница смены механизмов центрообразования ионов хрома (концентрация 0,05 ат.%) в кристаллах околостехиометрического состава приходится на концентрацию ионов Mg^{2+} 2,35 ат.%. Концентрационный интервал перестройки центрального состава, определенный по экстремумам второй производной (точки перегиба на кривых Cr_{Li} и Cr_{Nb}), составляет 0,13 ат% Mg^{2+} (Рис. 45). Таким образом, для градиентно-активированного кристалла ниобата лития около стехиометрического состава ионы хрома занимают две доминирующие позиции – Cr_{Li} и Cr_{Nb} . Смена доминирующих оптических центров происходит в узкой концентрационной области ионов магния с границами $(2,35 \pm 0,065)$ ат.%.

Данный результат получен впервые для кристалла околостехиометрического состава $R = 0,97$, содержанием ионов Cr^{3+} и концентрационным профилем ионов Mg^{2+} , концентрация которых плавно изменяется от 3 ат.% до 1 ат.%. Ранее выполненные работы, связанные с изучением концентрационных серий кристаллов ниобата лития, легированных различными концентрациями примесей [72, 119, 124, 153, 157, 180, 234] не позволяли определить с высокой точностью пороговые концентрации примеси Mg^{2+} , вблизи которых происходит смена доминирующих оптических центров, а также концентрационные границы, в пределах которых происходит механизм смены доминирующих центров.

Для подтверждения универсальности разработанного метода исследований центрального состава градиентно-активированных кристаллов, а также порогового характера динамики зависимости состава кристаллов $LiNbO_3:Cr,Mg$ от концентрации магния были проведены аналогичные исследования на другом объекте.

В качестве объекта был выбран градиентно-активированный кристалл с концентрационным профилем магния, имеющего граничные значения от 7 ат.% до 3 ат.%. Состав кристалла $R = 0,97$, что полностью совпадает по составу с первым объектом исследований. Концентрация хрома в исследуемом образце имело незначительно выраженный концентрационный профиль, имеющий граничные

значения от 0,036 ат.% до 0,035 ат.%. На рисунке 46 (слева) представлены концентрационные профили компонент исследуемого образца, а также цветная фотография кристаллической пластинки $\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$ (справа) (гл. 2, п. 2.2). В отличие от первого объекта исследований, второй образец не имеет четкой границы изменения окраски, наблюдается только изменение оттенка окраски переход от более насыщенного цвета (в начале були) к менее яркому окрасу (в конце були). Несмотря на высокую концентрацию магния (начало концентрационного профиля соответствует 7 ат.% Mg), кристалл не окрашен в малиновый цвет, а имеет бурый окрас, что свидетельствует о наличии и «зеленых» и «красных» центров хрома во всем объеме кристаллического образца.

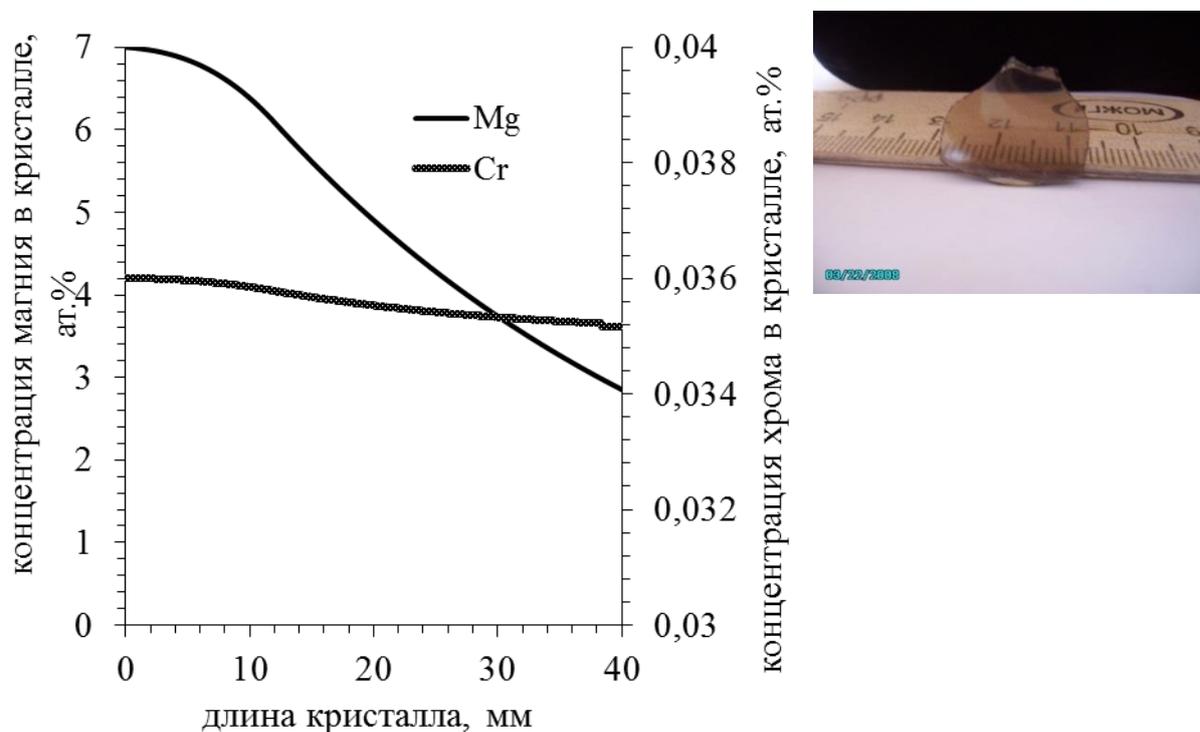


Рисунок 46 – Зависимость изменения состава градиентно-активированного кристалла ниобата лития по магнию и хрому относительно координаты кристалла и виды концентрационных профилей компонент (слева) кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$ (цветное фото справа) (гл.2, п.2.2)

На рисунке 47 представлены спектры поглощения исследуемого образца, измеренные в различных координатах кристалла. Цветными вертикальными ли-

ниями обозначено положения спектральных компонент центров хрома – Cr_{Li} и Cr_{Nb} соответственно. Характеристики элементарных составляющих (гауссиан) в спектрах поглощения зеленых и красных кристаллов ниобата лития с хромом и магнием полностью соответствуют значениям, приведенным в таблице 8 и, совпадают с первым образцом исследований градиентно-активированного кристалла $LiNbO_3:Cr,Mg$.

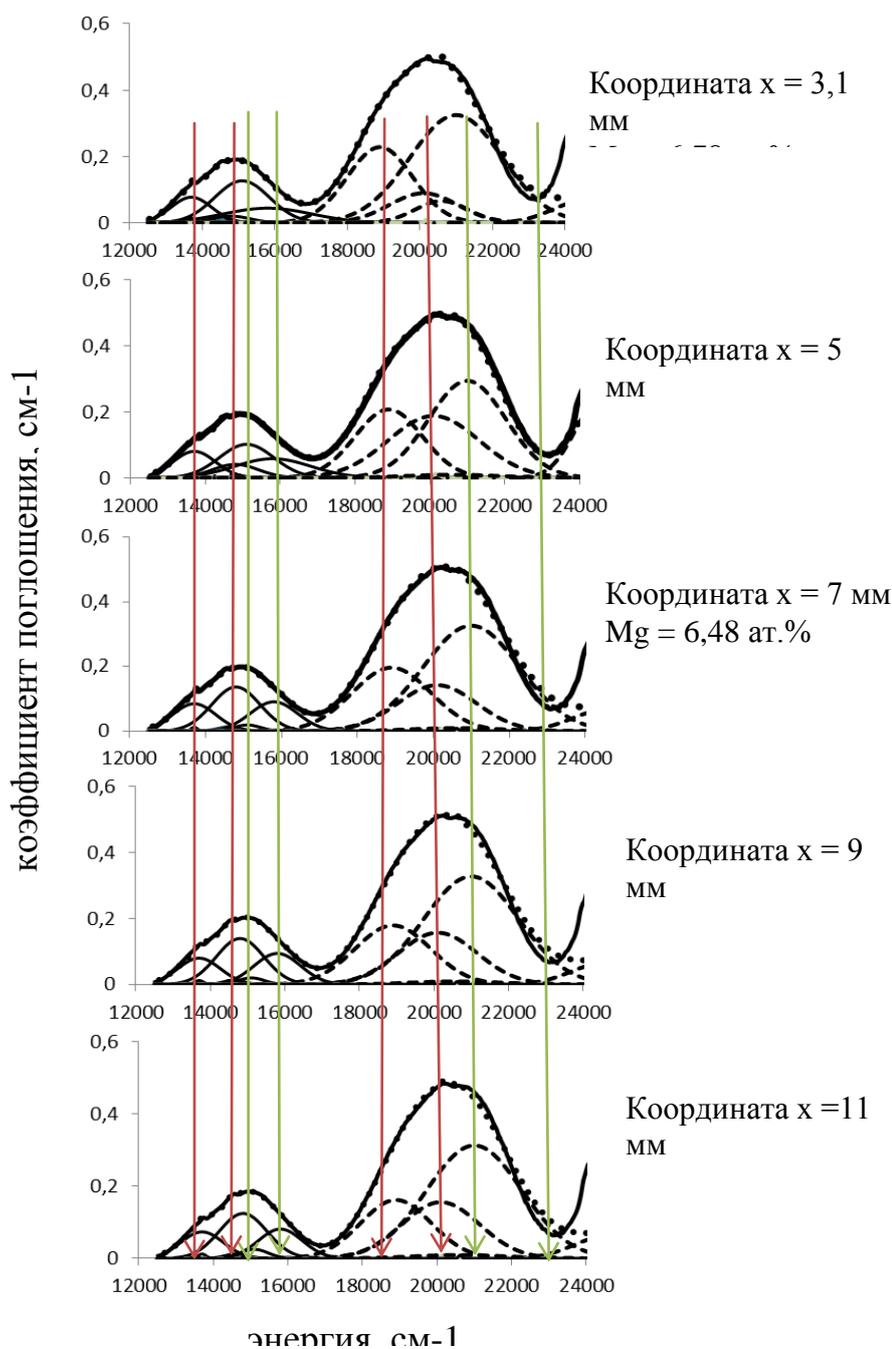


Рисунок 47 – Зависимость динамики изменения спектров поглощения хрома от концентрации магния (концентрационный профиль) и координаты кристаллической пластинки

На рисунке 48 представлены зависимости динамики вкладов интенсивностей поглощения центров Cr_{Nb} и Cr_{Li} в интегральный спектр поглощения (сигма-поляризация) от координаты (состава) исследуемого образца и концентрационного профиля магния. Каждая экспериментально полученная точка рисунка 48 имеет такую же интерпретацию, как и точки, полученные для первого объекта исследований. Для описания концентрационной кинетики влияния примеси Mg^{2+} на оптические свойства градиентно-активированного кристалла, были использованы математические функции, описывающиеся уравнениями (28–29).

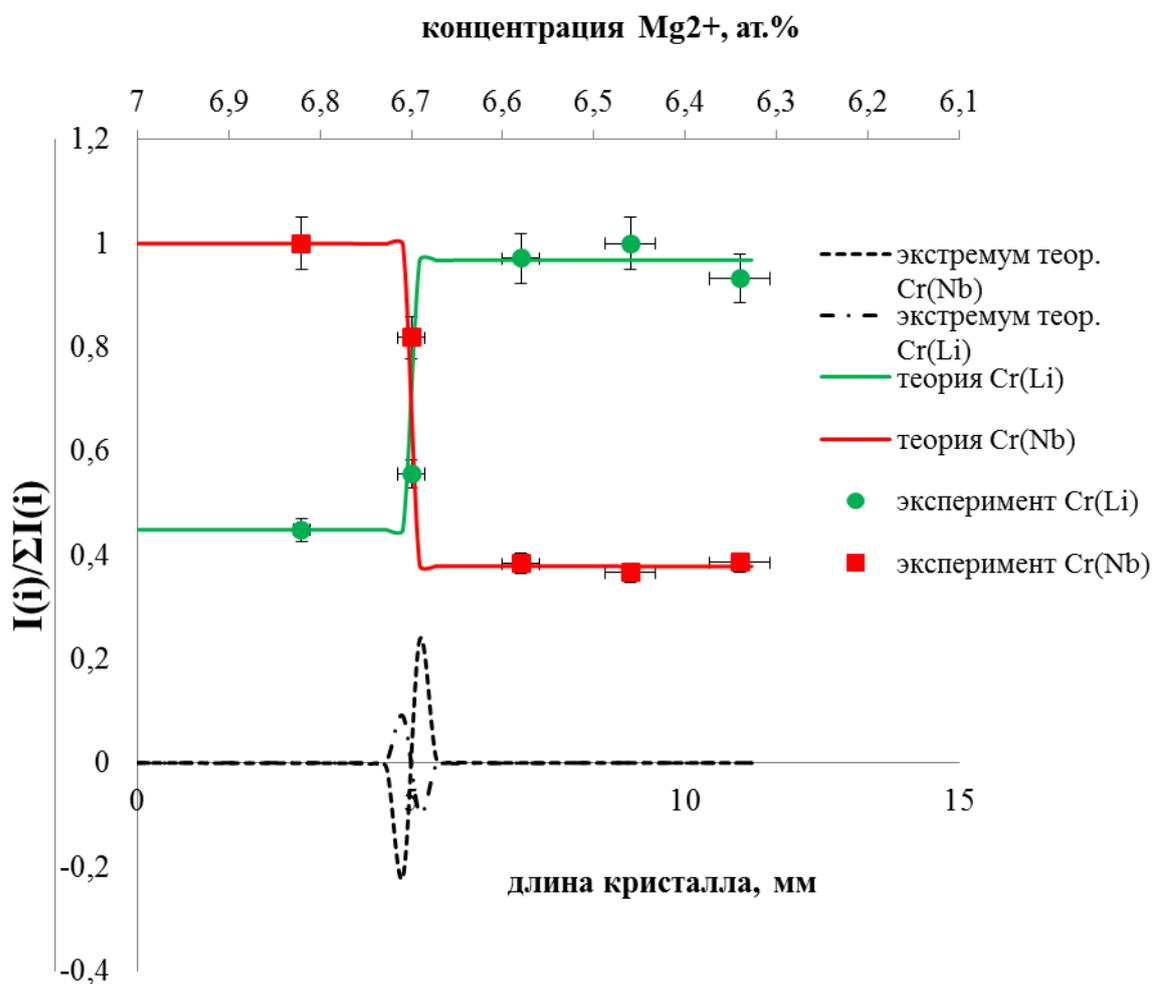


Рисунок 48 – Зависимость динамики изменения интенсивностей полос поглощения центров Cr_{Li} и Cr_{Nb} от координаты кристаллической пластинки $LiNbO_3 :Cr, Mg$ и концентрации магния

Как видно из представленных результатов исследований, (рисунок 48) теоретическое описание влияния концентрационного профиля на смену доминирующих оптических центров с высокой точностью (менее 5 % погрешности) совпадает с экспериментальными результатами. Установлено, что пороговый механизм смены доминирующих оптических центров хрома Cr_{Li} , Cr_{Nb} сохраняется и для кристалла с рекордным содержанием магния (7 ат.%). Однако для исследуемого образца есть существенные отличия, касающиеся того, что при концентрациях магния от 7 ат.% ионы хрома локализуются не в одной кристаллографической позиции, как в случае кристалла с концентрационным профилем магния от 3 ат.% до 1 ат.%, а сразу в двух. Вероятность вхождения хрома в литиевую позицию в концентрационном интервале магния (6,7–6,6) ат.% составляет порядка 44 %, но подавляющее большинство ионов хрома занимают позиции ниобия – Cr_{Nb} . Таким образом, изначально в исследуемом образце присутствуют два типа оптических центров хрома – Cr_{Nb} и Cr_{Li} .

На пороговом концентрационном уровне магния 6,67 ат.% в кристаллической структуре скачкообразно происходит смена доминирующих центров хрома. Основная доля ионов занимает литиевые позиции (Cr_{Li}), остальные дислоцируются в ниобиевых позициях (Cr_{Nb}). Концентрационный интервал передислокации оптических центров был определен по экстремумам функций, описывающих трансформацию интенсивностей спектров поглощения. Он составил величину 0,029 ат.%.

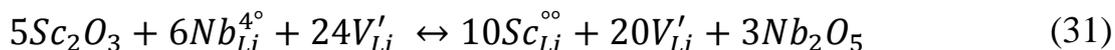
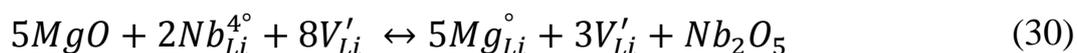
Таким образом, можно заключить, что для градиентно-активированных кристаллов оклостехиометрического состава ($R=0,97$) при концентрационных профилях магния, меняющихся в пределах от 3 ат.% до 1 ат.% и от 7 ат.% до 3 ат.% характерен пороговый эффект смены доминирующих оптических центров Cr^{3+} . В работе впервые определена величина пороговой концентрации магния и концентрационный интервал перестройки смены доминирующих центров хрома в зависимости от величины предельных концентраций магния в концентрационных профилях.

3.2 Исследование механизмов формирования дефектной структуры оптических градиентно-активированных кристаллов ниобата лития с двойным легированием ионами Cr^{3+} и Mg^{2+} ($\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$)

Исследования, проведенные по изучению доминирующих оптических центров Cr_{Li} и Cr_{Nb} в кристаллах с двойным легированием ионов Cr^{3+} , Mg^{2+} показали наличие предельных концентраций ионов нефоторефрактивных примесей, при которых происходит смена доминирующих оптических центров в определенных концентрационных интервалах Mg^{2+} .

Как показано в работах [143, 188], все нефоторефрактивные примеси характеризуются немонотонным характером зависимости оптических свойств кристаллов от концентрации Mg^{2+} и Zn^{2+} . Такие зависимости характеризуются наличием аномалий в виде изломов, экстремумов и скачков (для определенного содержания каждой примеси) и получили название «пороговых». Примером, подтверждающим пороговый характер свойств кристаллов, являются зависимости дефектной структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ от различных концентраций нефоторефрактивных примесей Zn^{2+} , полученные в работах [72, 77] и представленные на рисунке 50.

Характер влияния нефоторефрактивной примеси на свойства кристаллов LiNbO_3 качественно схож с эффектом увеличения $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ и снижением концентрации дефектов типа Nb_{Li} [77]. При этом, поскольку пороговая концентрация Mg (5,5 %) (определенная в работах [77, 230, 240]) близка к величине концентрации Nb_{Li} в конгруэнтном кристалле, то существование порога вначале связывали с полным вытеснением Nb_{Li} из решетки [230, 240]. В пользу такого объяснения свидетельствовал тот факт, что при увеличении содержания лития величина пороговой концентрации Mg уменьшается (от 5,5 до 4,5 % MgO в кристаллах конгруэнтного и близкого к стехиометрии кристаллов соответственно) [143, 160]. С этих же позиций легко можно объяснить различие порогов для двух- и трехвалентных примесей различием условий зарядовой компенсации:



Из реакций дефектообразования (30, 31) непосредственно следует более низкий порог для трехвалентных примесей. Исследования вхождения нефоторефрактивных примесей в решетку и природы пороговых концентраций выполнялись различными методами [129, 130, 142, 150, 152, 230, 240]. В рамках целей данной работы особое значение представлял обзор по нефоторефрактивным примесным ионам Mg, Zn. Результаты вхождения указанных ионов в матрицу ниобата лития [142, 152, 215] представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Вхождение Mg в конгруэнтный кристалл LiNbO₃

MgO, ат. %	Формула [198] (компенсация V _{Li})
0,0	[Li _{0,95} Nb _{0,01} □ _{0,04}][Nb]O ₃
3,0	[Li _{0,94} Mg _{0,03} □ _{0,03}][Nb]O ₃
8,0	[Li _{0,84} Mg _{0,08} □ _{0,08}][Nb]O ₃
28	[Li _{0,79} Mg _{0,21}][Nb _{0,931} Mg _{0,069}]O ₃

Символ □ обозначает вакансии

Исследования методами микроанализа обнаружили уменьшение исходного соотношения [Li]/[Nb] = 0,94 в кристаллах при сравнительно низкой концентрации Mg ≈ 3 % [87, 92]. Авторы [152] интерпретировали это как результат полного вытеснения дефекта Nb_{Li} из решетки. При [Mg] > 3 % предполагается замещение базовых ионов Li, сопровождающееся увеличением концентрации V_{Li}. Предполагается, что после этого по достижении [Li]/[Nb] = 0,84 ([Mg] ≥ 8 %), соответствующего границе устойчивости фазы метаниобата лития на фазовой диаграмме, ионы Mg входят в обе (Li- и Nb-) катионные позиции с одновременным уменьшением концентрации компенсирующих V_{Li}. Таким образом, согласно выводам [142, 152, 215] нефоторефрактивные ионы действительно вытесняют из решетки дефек-

ты Nb_{Li} , но их исчезновение в случае примеси Mg происходит при концентрации значительно меньшей, чем порог на концентрационных зависимостях свойств.

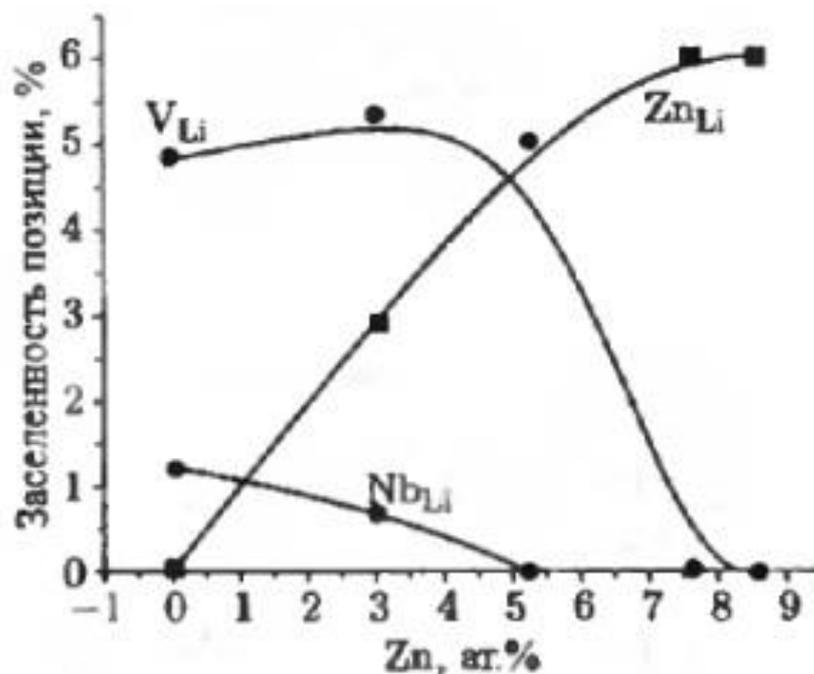


Рисунок 50 – Зависимость изменения дефектной структуры $LiNbO_3:Zn$ от концентрации нефоторефрактивной примеси ионов Zn^{2+} [77]

Сценарий вхождения в матрицу Zn [4] и Mg [170] несколько отличаются. Вхождение Mg имеет поэтапный характер - сначала полностью вытесняется Nb_{Li} (2-3% Mg), затем начинается замещение Li. Вхождение Zn является наиболее плавным: оба процесса – вытеснение Nb_{Li} и замещение базового Li – происходит одновременно (при 3% Zn в кристалле еще присутствует Nb_{Li}).

Как отмечалось выше, кристаллы с низкой концентрацией нефоторефрактивных примесей качественно аналогичны стехиометрическим составам (по отсутствию Nb_{Li}). Подтверждение – смещение УФ – поглощения при увеличении концентрации Li [4] и при легировании Zn или Mg [4]. В стехиометрических кристаллах это смещение объясняется исчезновением Nb_{Li} [4]. Для Zn величина смещения выходит на насыщение при концентрации $Zn \approx 4\%$, т. е. при концентрации, соответствующей исчезновению Nb_{Li} .

При легировании ионами с нефоторефрактивных примесей кристаллов ниобата лития сверхпороговыми концентрациями происходит резкое снижение фоторефрактивных свойств. Подобно этому, легирование ионами Mg и Zn со сверхпороговыми концентрациями сопровождается резким изменением спектральных характеристик $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$, $\text{LiNbO}_3:\text{RE}$. Важность изучения этого вопроса с практической точки зрения, очевидна: необходимо выяснить каковы предельные концентрации нефоторефрактивных примесей, при которых данное явление не будет влиять на генерационные параметры лазерных сред.

Решение вопроса о повышении фоторефрактивной стойкости кристаллов ниобата лития активированных ионами хрома путем их легирования ионами магния и других нефоторефрактивных примесей открыло ряд проблем при исследовании их спектрально-люминесцентных свойств

Смена механизма компенсации заряда при введении Mg^{2+} идет в три этапа (обозначены римскими цифрами на рисунке 51) [72, 180]. На I этапе, который заканчивается полным вытеснением ниобия из литиевых позиций, ионы Mg^{2+} замещают дефекты «ниобий в позиции лития» ($4*\text{Mg}_{\text{Li}}^+ \rightarrow \text{Nb}_{\text{Li}}^{4-}$). На II этапе ионы Mg^{2+} замещают литий, при этом происходит генерация дополнительных вакансий для компенсации избыточного положительного заряда. На III этапе ионы Mg^{2+} начинают замещать ниобий в ниобиевых позициях, с уменьшением доли литиевых вакансий.

Состав исследуемых кристаллов $\text{Li}_{0,975}\text{Nb}(\text{Li})_{0,005}\text{V}(\text{Li})_{0,02}\text{Nb}_1\text{O}_3$ ($R_0 = 2*\text{Li}/(\text{Li}+\text{Nb}) = 0,97$) предполагает, что первый этап заканчивается при концентрации Mg^{2+} 0,05 ат% полным вытеснением антиструктурных дефектов Nb(Li) и снижением концентрации вакансий лития V(Li) до величины 0,05 ат%: $\text{Li}_{0,99}\text{Mg}(\text{Li})_{0,005}\text{V}(\text{Li})_{0,005}\text{Nb}_1\text{O}_3$ (Таб. 9–10; Рис. 51). На этом этапе изменений в спектрах мы не наблюдаем (Рис. 43–44), следовательно, антиструктурные дефекты не входят в состав центров Cr^{3+} . Этап II продолжается до концентрации Mg^{2+} 0,02 ат%. При этом концентрация вакансий лития растет от 0,005 до 0,020 ат%: $\text{Li}_{0,96}\text{Mg}(\text{Li})_{0,02}\text{V}(\text{Li})_{0,02}\text{Nb}_1\text{O}_3$. На этом этапе также не наблюдается изменений в спектрах.

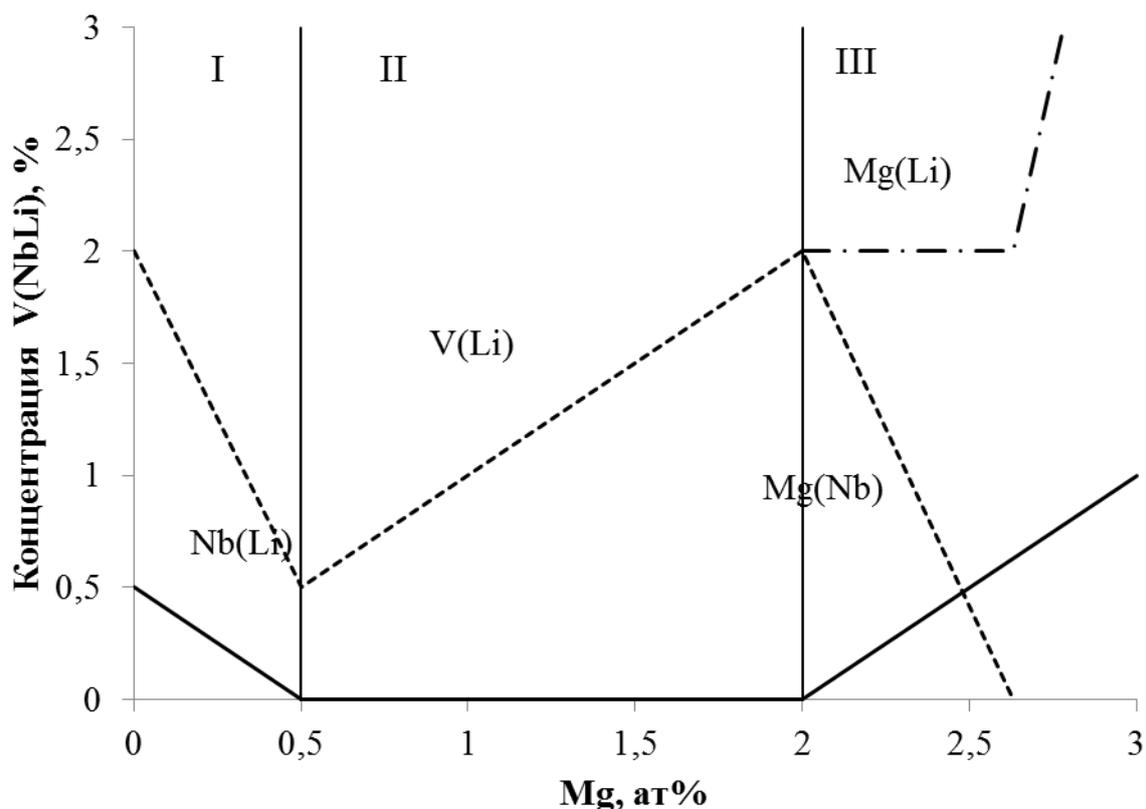


Рисунок 51– Зависимость динамика смены механизмов компенсации заряда в градиентно-активированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$ от концентрации магния

Начиная с концентрации $0,02 \text{ ат}\% \text{ Mg}^{2+}$ начинается этап III, в котором происходит заполнение Mg^{2+} ниобиевых позиций, он теоретически завершается при концентрации $\text{Mg}^{2+} = 0,0266 \text{ ат}\%$ полным исчезновением литиевых вакансий: $\text{Li}_{0,98}\text{Mg}(\text{Li})_{0,02}\text{Nb}_{0,9934}\text{Mg}(\text{Nb})_{0,0066}\text{O}_3$. Экспериментально по спектрам поглощения наблюдается совпадение с точностью до $0,1\%$ концентрационного этапа трансформации центров Cr^{3+} с III этапом в смене механизма компенсации заряда, причем совпадает и концентрационная ширина этапов. На III этапе, с одной стороны, происходит уменьшение и исчезновение литиевых вакансий, а с другой стороны, на этом этапе происходит появление Mg^{2+} в ниобиевых позициях. Можно заметить, что на I этапе концентрация вакансий снижалась с $0,020 \text{ ат}\%$ до $0,005 \text{ ат}\%$ и при этом влияние на спектры Cr^{3+} не оказывалось. Можно предполо-

жить, что на перелокализацию Cr^{3+} оказывают одновременное влияние два фактора: 1) снижение концентрации литиевых вакансий и 2) появление Mg^{2+} в ниобиевых позициях. Поскольку Mg^{2+} в ниобиевой позиции не входит в состав центра Cr^{3+} в этой позиции (ион отрицательно заряжен), то влияние второго фактора на структуру примесных центров с Cr^{3+} можно объяснить тем, что на этапе внедрения Mg^{2+} в позиции ниобия происходит генерация положительно заряженных дефектов, которые и входят в состав центров Cr^{3+} с локальной компенсацией заряда. Этими дефектами могут быть лишь междоузельные ионы Mg^{2+} . Таким образом, появляется предположение, что центры Cr^{3+} в красных кристаллах ниобата лития являются низкополевыми, локально компенсированными и состоят из ионов трехвалентного Cr^{3+} в ниобиевой позиции и междоузельного Mg^{2+} в позиции структурной вакансии. Вывод о низкополевым центре Cr_{Nb} ионов Cr^{3+} полностью коррелируется с работами [143, 156, 209], в которых проводились люминесцентно-кинетические исследования доминирующих центров Cr_{Nb} при высоких давлениях в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$ с концентрацией ионов Mg^{2+} более 4,5 ат. %.

Таблица 10 – Вхождение Mg в градиентно-активированный ниобат лития

Концентрация Mg ат. %	R_0	Номер стадии	Химическая формула
0,0	0,97	I	$[\text{Li}_{0,975}\text{Nb}_{0,005}\text{V}_{0,02}\text{Mg}_0][\text{Nb}_1\text{Mg}_0]\text{O}_3$
0,5	0,97	I	$[\text{Li}_{0,99}\text{Nb}_0\text{V}_{0,005}\text{Mg}_{0,005}][\text{Nb}_1\text{Mg}_0]\text{O}_3$
1,0	0,97	II	$[\text{Li}_{0,98}\text{Nb}_0\text{V}_{0,01}\text{Mg}_{0,01}][\text{Nb}_1\text{Mg}_0]\text{O}_3$
1,5	0,97	II	$[\text{Li}_{0,97}\text{Nb}_0\text{V}_{0,015}\text{Mg}_{0,015}][\text{Nb}_1\text{Mg}_0]\text{O}_3$
2,0	0,97	II	$[\text{Li}_{0,96}\text{Nb}_0\text{V}_{0,02}\text{Mg}_{0,02}][\text{Nb}_1\text{Mg}_0]\text{O}_3$
2,5	0,97	III	$[\text{Li}_{0,975}\text{Nb}_0\text{V}_{0,005}\text{Mg}_{0,02}][\text{Nb}_{0,995}\text{Mg}_{0,005}]\text{O}_3$
3,0	0,97	III	$[\text{Li}_{0,99}\text{Nb}_0\text{V}_0\text{Mg}_{0,02}][\text{Nb}_{0,99}\text{Mg}_{0,01}]\text{O}_3$

В спектрах люминесценции ионов хрома в кристаллах ниобата лития с магнием также наблюдается трансформация вида спектров от содержания магния в кристалле (Рис. 52). Процедура разложения спектров люминесценции на составляющие компоненты Cr_{Li} и Cr_{Nb} оптических центров подробно будет представлена в главе 4 данной работы.

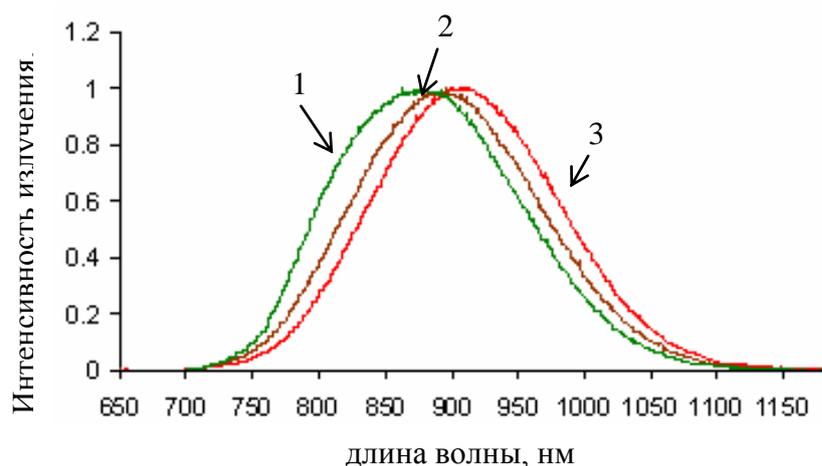


Рисунок 52 – Спектр люминесценции градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$ при различных концентрациях ионов Mg^{2+} : 1) $\text{Mg} = 2,98$ ат.%; 2) $\text{Mg} = 2,3$ ат.%; 3) $\text{Mg} = 1,6$ ат.%

Из представленных результатов можно сделать вывод, что исследуемые градиентно-активированные кристаллы ниобата лития с концентрационными профилями примесного центра Mg^{2+} имеют два доминирующих оптических центра Cr^{3+} (Cr_{Nb} , Cr_{Li}). Смена доминирующих центров носит пороговый характер и зависит от концентрационного профиля иона Mg^{2+} (пороговая концентрация смены оптических центров и концентрационный коридор перестройки доминирующих типов Cr^{3+}).

Определение дефектной структуры образцов ниобата лития, в которых реализован концентрационный профиль нефоторефрактивной примеси Mg , (Рис. 53) подтвердил, что в градиентно-активированных кристаллах механизм изменения дефектной структуры такой же, как и для однородно легированных кристаллов.

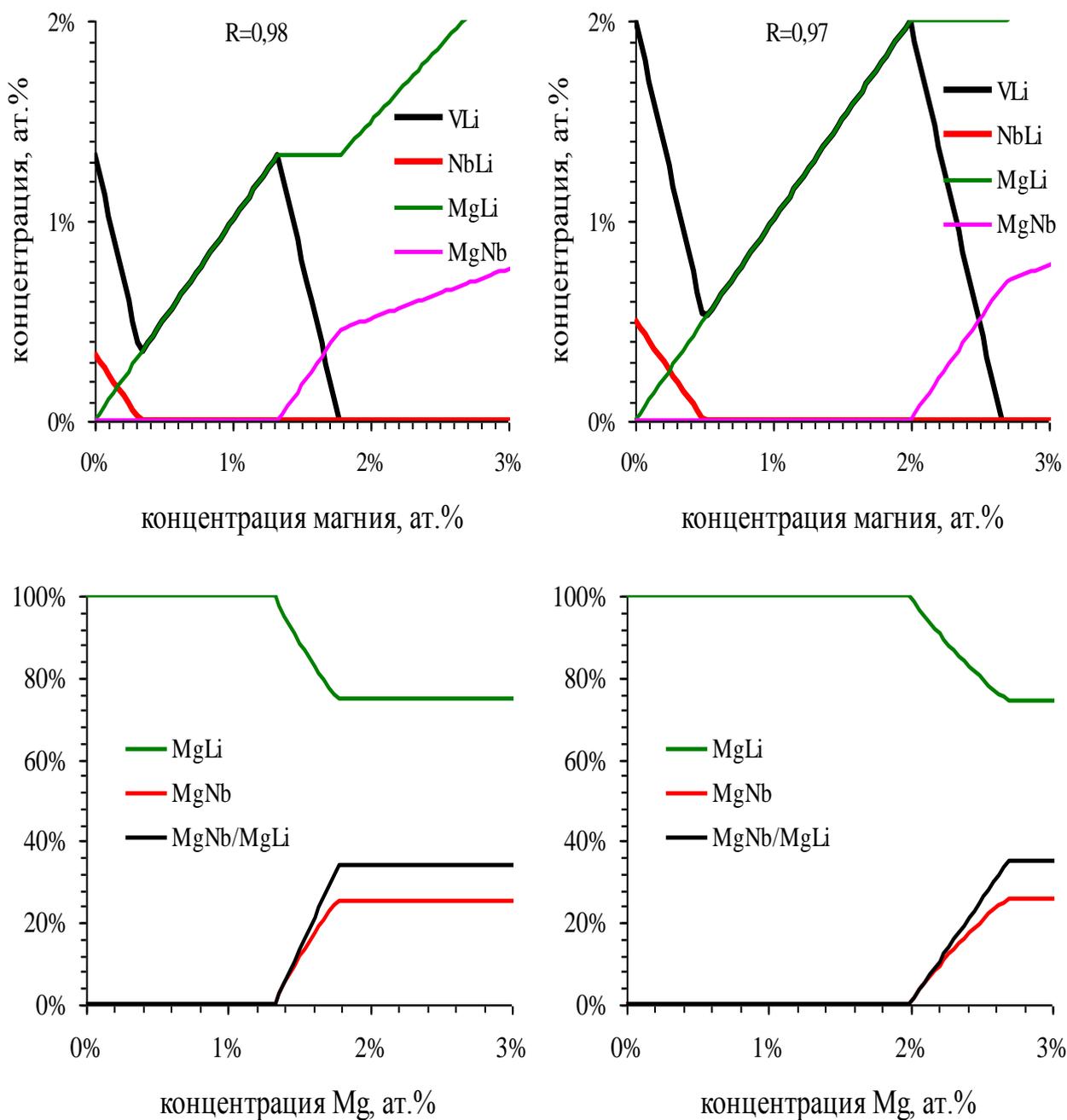


Рисунок 53 – Изменение содержания литиевых вакансий V_{Li} , ниобия в позиции лития Nb_{Li} , магния в литиевой и ниобиевой позициях Mg_{Li} и Mg_{Nb} от содержания магния в кристалле при $R_0 = 0,97$ и при $R_0 = 0,98$.

Изменения дефектной структуры градиентно-активированных кристаллов $LiNbO_3:Cr, Mg$ полностью коррелируется с изменениями в спектральных свойствах исследуемых образцов. По результатам этих исследований установлено, что

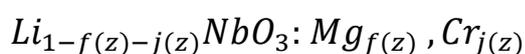
оптические центры Cr_{Nb} являются низкополевыми, локально компенсированными, по сравнению с центрами Cr_{Li} .

Выводы в главе 3:

1. Разработан метод исследования центрального состава градиентно-активированных кристаллов $LiNbO_3:Cr,Mg$ с двойным легированием на основе фундаментальных принципов спектрально-люминесцентного анализа, которая по сравнению с рассмотренными методами исследований [72, 77, 143, 188, 230, 215, 240 и др.] не требует сложных дополнительных условий проведения экспериментов (высокое давление, низкие (гелиевые температуры), рентгеноструктурный анализ при различных температурах и давлениях), который впервые позволил установить пороговые значения концентраций и концентрационный интервал нефоторефрактивной примеси Mg^{2+} перестройки доминирующих оптических центров ионов Cr^{3+} в градиентно-активированных кристаллах ниобата лития, соответствующих составу $R = 0,97$.

2. Впервые получены значения пороговых концентраций нефоторефрактивных примесей ионов Mg^{2+} для градиентно-активированных кристаллов, соответствующих составу $R = 0,97$ при которых происходит смена доминирующих оптических центров ионов Cr^{3+} .

Для градиентно-активированных кристаллов, в которых изменение состава определяется в соответствии с химической формулой:



где:

$f(z)$ – концентрационный профиль нефоторефрактивной примеси ионов Mg^{2+} ;

$j(z)$ – концентрационный профиль оптических центров ионов Cr^{3+} ,

в случае, когда:

1) предельные значения функции $f(z)$ плавно изменяются от 3 ат.% до 1 ат.%, а функция $j(z)$ остается постоянной величиной на уровне 0,05 ат.%, пороговое значение магния, соответствующее смене доминирующих оптических цен-

тров, составляет 2,35 ат.%, при этом концентрационный интервал перестройки центрального состава, составляет 0,13 ат.% Mg^{2+} ;

2) предельные значения функции $f(z)$ плавно изменяются от рекордного 7 ат.% до 3 ат.%, а функция $j(z)$ плавно изменяется в пределах от 0,036 ат.% до 0,035 ат.%, пороговое значение магния, соответствующее смене доминирующих оптических центров, составляет 6,67 ат.%, при этом концентрационный интервал перестройки центрального состава, составляет 0,029 ат.% Mg^{2+} .

3. Уточнены механизмы дефектообразования в градиентно-активированных кристаллах с двойным легированием ионами Cr^{3+} и Mg^{2+} . Получены диаграммы зависимостей изменения содержания литиевых вакансий V_{Li} , ниобия в позиции лития Nb_{Li} , магния в литиевой и ниобиевой позициях Mg_{Li} и Mg_{Nb} от содержания магния в кристалле с составом $R = 0,97$.

4. Установлено, что согласно принципу зарядовой компенсации, оптический центр Cr_{Nb} представляет собой ион Cr^{3+} в ниобиевой кристаллографической позиции, а также имеет в ближайшем кристаллографическом окружении (первая координационная сфера) междоузельный ион Mg^{2+} в позиции структурной вакансии.

Глава 4. Методы спектрально-кинетических исследований оптических центров Cr^{3+} в градиентно-активированных кристаллах с двойным легированием ионами Cr^{3+} и Mg^{2+} ($\text{LiNbO}_3:\text{Cr}, \text{Mg}$)

4.1. Исследования оптических градиентно-активированных кристаллов ниобата лития с двойным легированием ионами Cr^{3+} и Mg^{2+} методом спектров кинетик люминесценции [95, 96, 224]

Основные результаты, представленные по исследованиям градиентно-активированных кристаллов методом спектров кинетик люминесценции, представлены в работах автора [95, 96, 224].

В главе 3 было показано, что в градиентных кристаллах плавное изменением профиля концентрации одного или нескольких компонент (Mg^{2+} , Cr^{3+}) кристаллической матрицы меняет центральный состав оптически центров. Одна из задач, которая ставилась при разработке основ технологии получения и методов исследований градиентно-активированных кристаллов, заключалась в том, чтобы определять динамику изменения физических свойств кристалла в зависимости от плавного изменения состава кристаллической матрицы. К таким свойствам, меняющим физические параметры матрицы, относятся спектрально-кинетические и люминесцентные свойства примесных центров Cr^{3+} . Стандартные методы исследований (изучение кинетик затухания люминесценции, спектры люминесценции) [39, 41] градиентно-активированных кристаллов не позволяют решить эти задачи в полной мере, так как спектральные полосы ОЦ имеют высокую степень перекрытия друг с другом.

В данной работе предложен метод проведения кинетических исследований, заключающийся в пошаговом сканировании пластин образцов, вдоль изменений концентрационных профилей компонент градиентно-активированных кристаллов и/или оптических центров (метод спектра кинетик люминесценции) [95, 96]. Сканирование проводится по методике, описанной в гл. 2. В качестве экспериментальных данных в методике выступает трехмерный массив данных, состоящий из

амплитуд интенсивностей излучения кинетик люминесценции, времени затухания излучения и координаты кристалла, связанной с концентрацией оптических центров и/или нефоторефрактивной примеси. Линия, огибающая амплитуды интенсивности кинетик люминесценции представляет собой контур спектра излучения оптического центра (ОЦ).

Для апробации метода были выбраны пластины ниобата лития с различной концентрацией хрома и различными концентрациями магния.

Для детального исследования оптических свойств различных центров Cr^{3+} в зависимости от состава кристаллов, требовалось привлечь некоторый параметр, однозначно определяющий принадлежность к данному ОЦ. Таким параметром явилась вероятность излучения. Конечно, при этом учитывалась независимость ОЦ, так как эффект концентрационного тушения ионов хрома может наблюдаться при концентрациях порядка 1 ат.% [188]. В исследуемых нами образцах концентрация хрома в верхнем пределе составляла 0,05 ат.% и 0,036 ат.%, что на много меньше критических концентраций ионов хрома для ниобата лития в разрезе образования оптических парных взаимодействующих центров. Таким образом, можно с уверенностью сказать, что в исследуемых нами образцах взаимодействие различных типов ОЦ Cr^{3+} между собой не наблюдается.

Вероятность перехода ОЦ с возбужденного уровня на основной уровень определяется с помощью измерения кинетик люминесценции активированных кристаллов при различных температурах [35, 39]. В произвольной координате кристаллической пластины были произведены измерения спектров кинетик люминесценции оптических центров после возбуждения импульсом газового лазера на парах ионов меди с длиной волны генерации 510,6 нм в спектральном диапазоне от 700 нм до 1100 нм. Полученные спектры представляют собой трехмерный массив данных, состоящий из интенсивности кинетик затухания люминесценции, длины волны, на которой проводились измерения и времени затухания люминесценции. Спектр кинетик затухания люминесценции измерялся со спектральным шагом от 0,5 нм до 2,0 нм и временным разрешением от 0,02 мкс до 0,16 мкс. Линия, огибающая интенсивности всех кинетик, измеренных в спектральном диапа-

зоне, является фактическим спектром люминесценции оптических центров с некоторой временной задержкой после импульса возбуждения. Спектры кинетик люминесценции измерялись при комнатной температуре (300 К) и при температуре кипения жидкого азота (77К). Для низкотемпературных измерений использовался стандартный вакуумный криостат. Температура кристалла контролировалась термопарой типа ТХА с использованием аналого-цифрового преобразователя. В результате измерения спектров кинетик люминесценции в различных координатах вдоль монокристаллической пластины были получены четырехмерные массивы данных, которые содержали время измерения сигнала, температуру образца, интенсивность люминесценции и длину волны, на которой осуществлялась регистрация.

В главе 3 данного исследования было определено наличие двух доминирующих типа оптических центров хрома, находящихся в различных кристаллографических позициях: Cr_{Li} и Cr_{Nb} . Для проведения исследований люминесцентно-кинетических свойств доминирующих центров ионов Cr^{3+} и описания спектров кинетик люминесценции использовалась модель, основанную на принципах двух невзаимодействующих типов оптических центров [195]. В рамках этой модели описание спектров кинетик люминесценции выглядит как:

$$I(h\omega, t) = I_1(h\omega, t) + I_2(h\omega, t) \quad (32)$$

где:

$I_1(h\omega, t)$ – спектр кинетик люминесценции 1-го оптического центра;

$I_2(h\omega, t)$ – спектр кинетик люминесценции 2-го оптического центра;

$I(h\omega, t)$ – суперпозиция спектров кинетик люминесценции 1-го и 2-го оптических центров;

В свою очередь, спектр кинетик люминесценции i -го оптического центра описывается как произведение спектральной части в виде Гауссовой полосы и временной части, описывающей некоторое разгорание кинетик на начальном участке и их спад:

$$I_i(h\omega, t) = I_{i0} * \exp\left(-2,773 * \left(\frac{h\omega - h\omega_i}{\Delta_i}\right)^2\right) * \left(\exp\left(-\frac{t}{\tau_{i1}}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{i2}}\right)\right) \quad (33)$$

где:

I_{i0} – величина, пропорциональная концентрации i -го оптического центра;

τ_{i1} – люминесцентное время жизни i -го оптического центра,

τ_{i2} – время разгорания кинетики люминесценции i -го оптического центра;

$h\omega_i$ – максимум люминесценции i -го оптического центра;

Δ_i – полуширина контура люминесценции i -го оптического центра.

Для решения уравнения (32) был предложен следующий метод [96, 224]. Исследуемые образцы градиентно-активированных кристаллов имеют около стехиометрический состав по параметру $R = 0,97$. Для того, чтобы определить, спектрально-кинетические параметры двух центров хрома, достаточно знать спектрально-кинетические параметры хотя бы одного оптического центра. В работе [35] было проведено исследование околостехиометрического кристалла ниобата лития с одним типом оптического центра Cr^{3+} в позиции Li^{-1} (так называемый центр хрома Cr_{Li}). Задавая спектрально-люминесцентные параметры этого оптического центра как постоянные величины, при помощи разработанной расчетной программы ЭВМ из общего спектра кинетик определяются параметры второго центра [95].

Накопление экспериментальных данных спектра кинетик проводится по всему заданному контуру люминесценции оптических центров. Однако при наличии двух центров, они будут давать различный вклад в интегральный спектр люминесценции на коротковолновом и длинноволновом крыле спектра. Таким образом, фиксируя спектрально-люминесцентные параметры центров Cr_{Li} (люминесцентное время жизни, максимум длины волны излучения) можно определить неизвестные параметры для центра Cr_{Nb} .

На рисунке 54 представлены кинетики затухания люминесценции из спектра кинетик ОЦ в диапазоне 800–1050 нм. Массив экспериментальных данных был получен при комнатной температуре для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr,Mg}$, с концентрационным профилем магния от 3,5 ат.% до 1 ат.%. Кинетики, представленные на рисунке 54 относятся к длинам волн 948 нм (Cr_{Nb}) и 883 нм (Cr_{Li}).

На рисунке 55 представлены кинетики того же кристалла, которые были измерены при температуре жидкого азота.

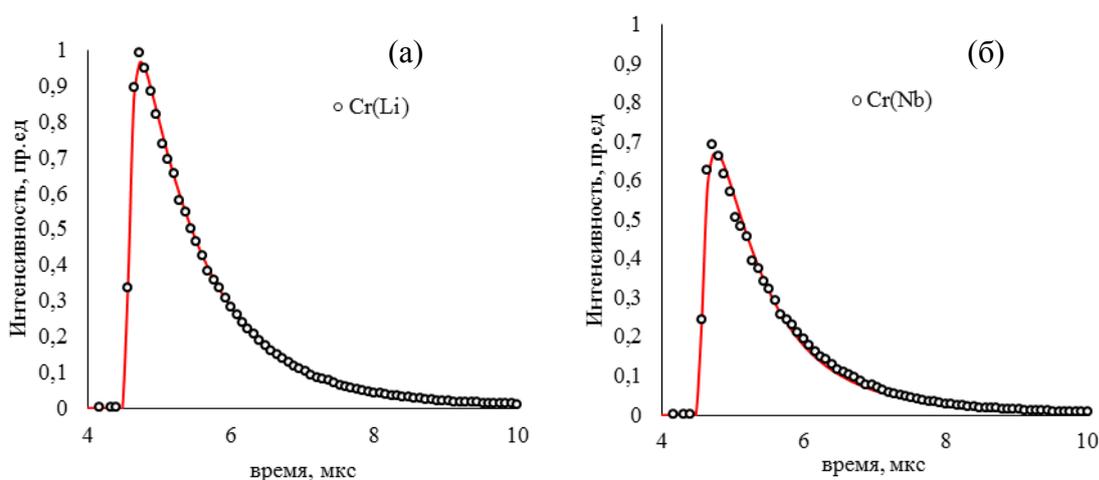


Рисунок 54 – Кинетики ионов Cr^{3+} из спектра кинетик кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr,Mg}$, с концентрационным профилем магния от 3,5 ат.% до 1 ат.%, измеренные при комнатной температуре на длине волны 883 нм (а) и 948 нм (б)

На рисунке 56 (а) приведен спектр кинетик люминесценции при комнатной температуре с разложением на две компоненты Cr_{Nb} и Cr_{Li} оптических центров, проведенных в рамках указанной математической модели. На рисунке 56 (б) показана логарифмическая зависимость интенсивности спектра кинетик от энергии $h\omega$ фотонов. Такое же разложение было проведено для спектров кинетик люминесценции измеренных при температуре кипения жидкого азота (Рис. 57 (а, б)).

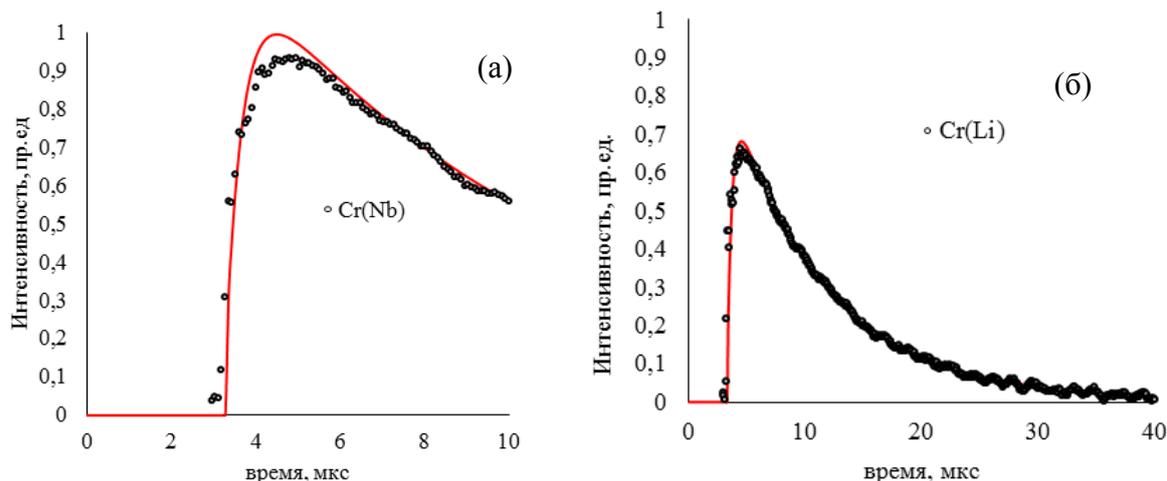


Рисунок 55 - Кинетики ионов Cr^{3+} из спектра кинетик кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$, с концентрационным профилем магния от 3,5 ат.% до 1 ат.%, измеренные при температуре кипения жидкого азота на длине волны 878 нм (а) и 832 нм (б)

Кинетики затухания люминесценции, представленные в логарифмическом масштабе (рисунки 56 (б), 57 (б)) имеют вид нелинейной функции, с ярко выраженным максимумом, который говорит о присутствии более чем одного центра люминесценции. Этот излом спектрально зависим. Величина логарифма кинетик затухания люминесценции, при которой он наблюдается, зависит от концентрации магния в кристалле. Экспериментальные данные подтверждают существование нескольких оптических центров люминесценции – Cr_{Nb} и Cr_{Li} , а также некоторое перераспределение их концентраций в кристалле при изменении концентрации магния. В таблице 11 приведено разложение спектров кинетик люминесценции на компоненты Cr_{Nb} и Cr_{Li} оптических центров ионов Cr^{3+} в LiNbO_3 в рамках модели невзаимодействующих центров.

Таблица 11 – Параметры разложения спектров кинетик люминесценции «красных» и «зеленых» оптических центров ионов Cr^{3+} в LiNbO_3 при его различной активации ионами Mg^{2+} и при различной температуре

Температура, К		300			77	
Концентрация Mg^{2+} , ат.%		3,0	2,6	2,0	2,2	2,6
1-центр («зеленый»)	I_{10}	0,60	0,85	1,19	1,08	0,63
	$\hbar\omega_1, \text{см}^{-1}$	11189	11318	11507	11354	11220
	$\Delta_1, \text{см}^{-1}$	2190	1989	2085	1918	1946
	$\tau_{11}, \text{мкс}$	0,8	1,0	1,2	8,2	8,5

	τ_{12} , мкс	0,1	0,1	0,1	0,4	0,3
2-центр («красный»)	I_{20}	2,23	1,30	0,85	0,15	0,18
	$\hbar\omega_2$, см ⁻¹	10876	10954	10700	10892	10865
	Δ_2 , см ⁻¹	1263	1580	1059	1648	2039
	τ_{21} , мкс	0,3	0,3	0,4	21,6	14,6
	τ_{22} , мкс	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0
I_{10}/I_{20}		0,27	0,65	1,41	7,39	3,56

На рисунках 58–60 приведены результаты теоретической аппроксимации экспериментальных исследований в рамках рассмотренной выше модели невзаимодействующих оптических центров, представленных аналитическими выражениями (32, 33) для второго объекта. Результаты исследований, приведены для градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$ с концентрационным профилем магния, изменяющегося от 7 ат.% до 3 ат.% и незначительного концентрационным профилем хрома, изменяющегося от 0,036 ат.% до 0,035 ат.%.

Методика проведения экспериментов и метод определения спектрально-кинетических параметров полностью соответствует результатам, полученным в главе 3 данной работы. Результаты определения параметров разложения спектров кинетик на компоненты оптических центров Cr_{Nb} и Cr_{Li} при комнатной температуре приведены в таблице 12.

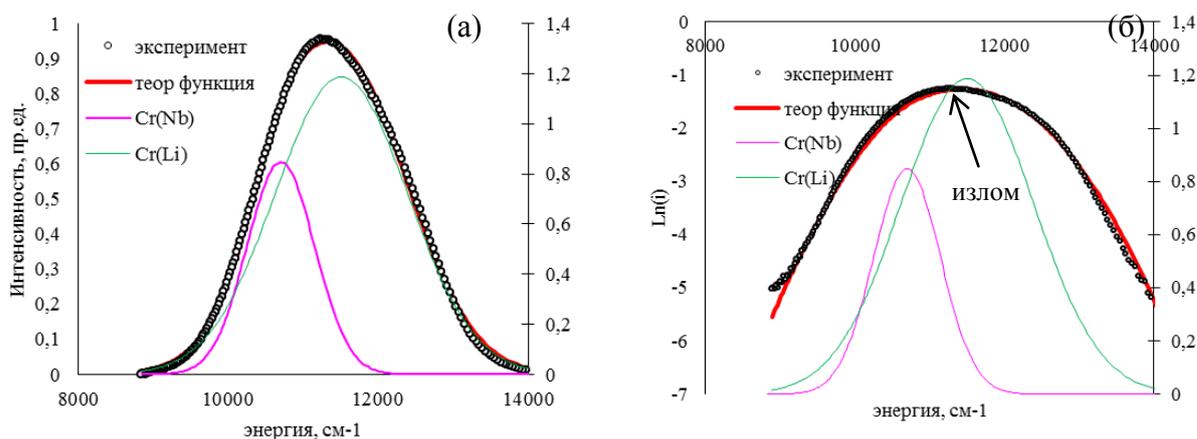


Рисунок 56 – Зависимость интегрального спектра люминесценции и его гауссовых компонент излучения оптических центров Cr_{Nb} и Cr_{Li} от энергии фотонов (а) при комнатной температуре; зависимость спектра логарифма интенсивности кинетик излучения и его теоретическая аппроксимация от энергии фотонов (б) ($N_{\text{Mg}} = 2,6$ ат.%)

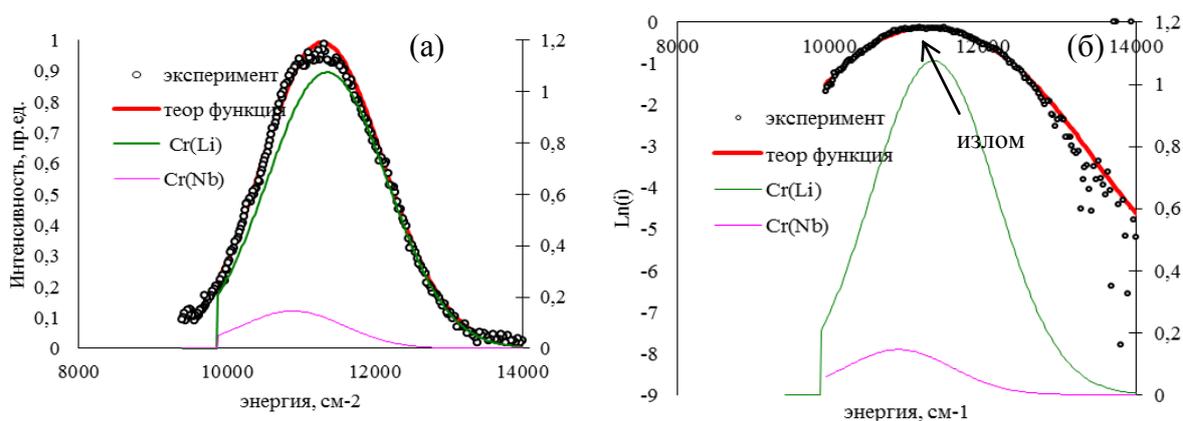


Рисунок 57 – Зависимость интегрального спектра люминесценции и его гауссовых компонент излучения оптических центров Cr_{Nb} и Cr_{Li} от энергии фотонов (а) при температуре кипения жидкого азота; зависимость спектра логарифма интенсивности кинетик излучения и его теоретическая аппроксимация от энергии фотонов (б) ($N_{\text{Mg}} = 2,6$ ат.%)

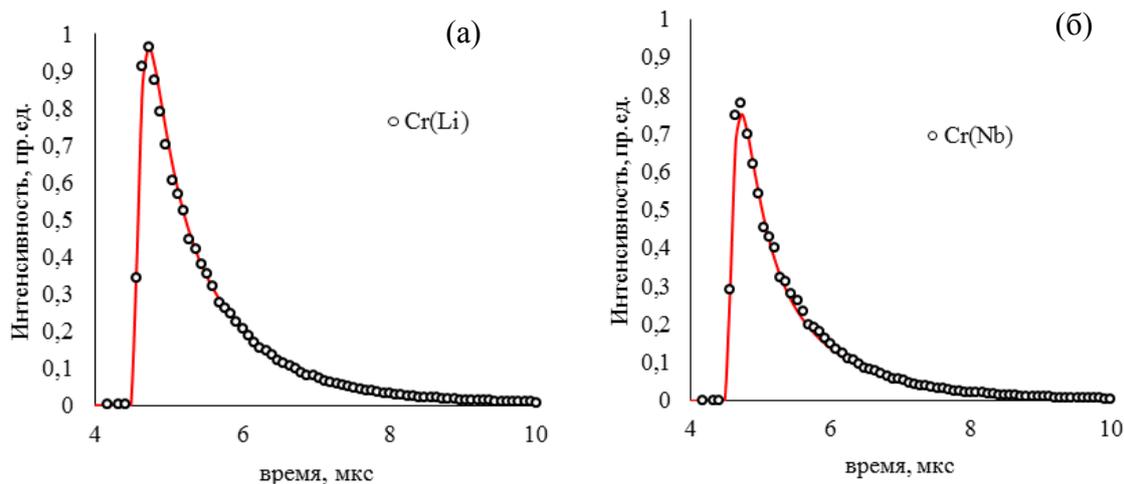


Рисунок 58 – Кинетики ионов Cr^{3+} из спектра кинетик кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$, с концентрационным профилем магния от 7 ат.% до 3 ат.%, измеренные при комнатной температуре на длине волны 882 нм (а) и 947 нм (б)

Таблица 12 – Параметры разложения спектров кинетик люминесценции «красных» и «зеленых» оптических центров ионов Cr^{3+} в LiNbO_3 при комнатной температуре и концентрации магния 6,6 ат.%

Тип ОЦ Cr^{3+}	I_{0i}	$h\omega_{ij}, \text{см}^{-1}$	$\Delta_i, \text{см}^{-1}$	$\tau_{ii}, \text{мкс}$	$\tau_{ij}, \text{мкс}$
Cr_{Li}	0,85	11317,8	1581,37	0,89	0,11
Cr_{Nb}	1,3	10954,5	1989,46	0,25	0,088

Результаты, приведенные в таблицах 11 и 12 между собой коррелируются в достаточной степени, поэтому можно сказать, что модель для описания спектров кинетик люминесценции и методика спектрально-люминесцентного разделения оптических центров могут применяться для исследований оптических параметров кристаллов различного состава.

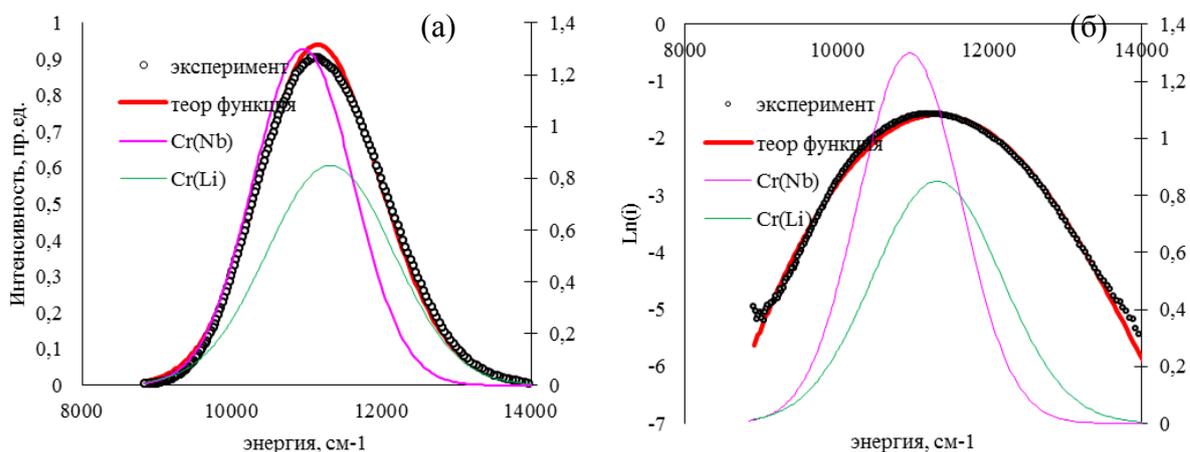


Рисунок 59 – Зависимость интегрального спектра люминесценции и его гауссовых компонент излучения оптических центров Cr_{Nb} и Cr_{Li} от энергии фотонов (а) при комнатной температуре; зависимость спектра логарифма интенсивности кинетик излучения и его теоретическая аппроксимация от энергии фотонов (б) ($N_{\text{Mg}} = 6,5$ ат.%)

Разработанный метод люминесцентно-кинетических исследований градиентно-активированных кристаллов в отличие от традиционных способов исследований [104] основан на фундаментальных принципах спектрального анализа процесса поглощения и излучения оптических центров и позволяет не только проводить спектральное (пространственное) разделение сильно перекрывающихся полос, но и определять временные характеристики оптических центров, в отличие от аналогов [97, 104].

В приведенных результатах исследований спектров кинетик затухания люминесценции находит подтверждение факт наличия в градиентно-активированных кристаллах с различными концентрационными профилями магния двух доминирующих центров при концентрациях ионов Mg^{2+} изменяющихся от 7 ат.% до 3 ат.% и от 3 ат.% до 1 ат.%. Соотношение интенсивностей кинетик затухания люминесценции двух независимых ОЦ с погрешностью менее 10% коррелируются с соотношением их вкладов в спектр поглощения градиентно-активированных кристаллов (гл. 3, п. 3.1).

В предложенной модели описания спектров кинетик люминесценции был введен параметр «время разгораний кинетик люминесценции». Наличие данного

процесса на начальной стадии дезактивации возбужденного состояния, во-первых, невозможно объяснить какой-либо аппаратной погрешностью измерений, поскольку его время зависит от температуры (Табл. 13); во-вторых, для большинства соединений с развитой дефектной структурой, легированных хромом характерна кинетика с разгоранием люминесценции [35, 97]. Изучение процесса начальной стадии кинетик затухания люминесценции (разгорание люминесценции) в градиентно-активированных кристаллах ниобата лития с хромом и магнием было проведено в рамках исследований внутрицентрового взаимодействия [97].

4.2. Изучение параметров внутрицентрового взаимодействия в оптических градиентно-активированных кристаллах ниобата лития с двойным легированием ионами Cr^{3+} и Mg^{2+}

Для решения задачи определения параметров внутрицентрового взаимодействия ионов хрома необходимо решить, не менее важную задачу, по определению взаимного расположения энергетических уровней и энергетических зазоров между ними. В работах [35, 62, 97] была предложена модель, основанная на том, что в процессе обмена возбуждением участвуют три энергетических состояния: $^4\text{A}_2$, ^2E и $^4\text{T}_2$ (Рис. 60). Между данными энергетическими состояниями происходят следующие процессы: прямой и обратный перенос энергии между уровнями ^2E и $^4\text{T}_2$, безызлучательный перенос энергии с уровня $^4\text{T}_2$ на основное состояние; кроме этого имеются излучательные переходы с уровня ^2E и $^4\text{T}_2$, которые учитываются через радиационные времена и их температурные зависимости. Для упрощения задачи (без потери общности) не включались в рассмотрение объемное расширение кристалла при увеличении температуры, которое может привести к увеличению расстояния ион – лиганд. Таким образом, в рамках выбранной нами модели невзаимодействующих оптических центров, кинетические уравнения имеют следующий вид [97]:

$$\frac{dn_1}{dt} = kg(t) - \frac{n_1}{\tau_1} - W_d n_1 + W_b n_2 \quad (34)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = (1 - k)g(t) - \frac{n_2}{\tau_2} + W_d n_1 - W_b n_2 - W_{nr} n_2 \quad (35)$$

$$W_d = \omega_{0d} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad (36)$$

$$W_b = \omega_{0b} \exp\left(-\frac{(E_d + E_b)}{kT}\right) \quad (37)$$

$$W_{nr} = \omega_{0nr} \exp\left(-\frac{E_{nr}}{kT}\right) \quad (38)$$

где:

n_1 и n_2 – населенности уровней 2E и 4T_2 соответственно;

k ($0 < k \leq 1$) – коэффициент, равный отношению начальных населенностей уровней 2E и 4T_2 ;

$g(t) = a \cdot \exp(-0.5((t-t_0)/\delta t)^{2n})$ – импульс накачки супергауссовой формы, подогнанный под измеренную экспериментальную форму импульса;

$W_d(E_d, \omega_{0d})$ – вероятность процесса безызлучательного переноса энергии между уровнями 2E и 4T_2 ;

$W_b(E_b, \omega_{0b})$ – вероятность обратного переноса энергии между уровнями 2E и 4T_2 ;

$W_{nr}(E_{nr}, \omega_{0nr})$ – вероятность процесса безызлучательного переноса возбуждения между 4T_2 и 4A_2 ;

τ_1 и τ_2 – радиационные времена жизни уровней 2E и 4T_2 соответственно;

τ_r – радиационное время жизни 4T_2 .

E_d – энергетический барьер между точкой пересечения конфигурационных кривых для энергетических состояний 2E , 4T_2 и одним состоянием 2E ;

E_b – энергетический барьер между дном конфигурационных кривых для энергетических состояний 2E и 4T_2 ;

E_{nr} – барьер между дном конфигурационной кривой 4T_2 состояния и точкой пересечения этой кривой с конфигурационной кривой основного состояния.

В рамках предложенной модели невзаимодействующих центров (34–38), было проведено разделение полос люминесценции ионов хрома на сильно перекрывающиеся компоненты оптических центров Cr_{Nb} и Cr_{Li} (п. 4.1).

Для решения системы уравнений (34–38) использовались начальные условия:

$$\begin{aligned} n_2(t = 0) &= I * k \\ n_1(t = 0) &= I(1 - k) \end{aligned}$$

Тогда решение системы (34–38) имеет вид (39):

$$n_2(t) = I_0 * (\exp(\lambda_1 * t) - \exp(\lambda_2 * t)) - \frac{I * k}{\lambda_1 - \lambda_2} * (\lambda_2 * \exp(\lambda_1 * t) - \lambda_1 * \exp(\lambda_2 * t)),$$

где:

$$I_0 = \frac{I}{\lambda_1 - \lambda_2} * (W_d * (1 - k) + A * k)$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} * (-(A + B) \pm D) \quad (39)$$

$$A = W_2 + W_b + W_{nr}$$

$$B = W_1 + W_d$$

D – дискриминант уравнения.

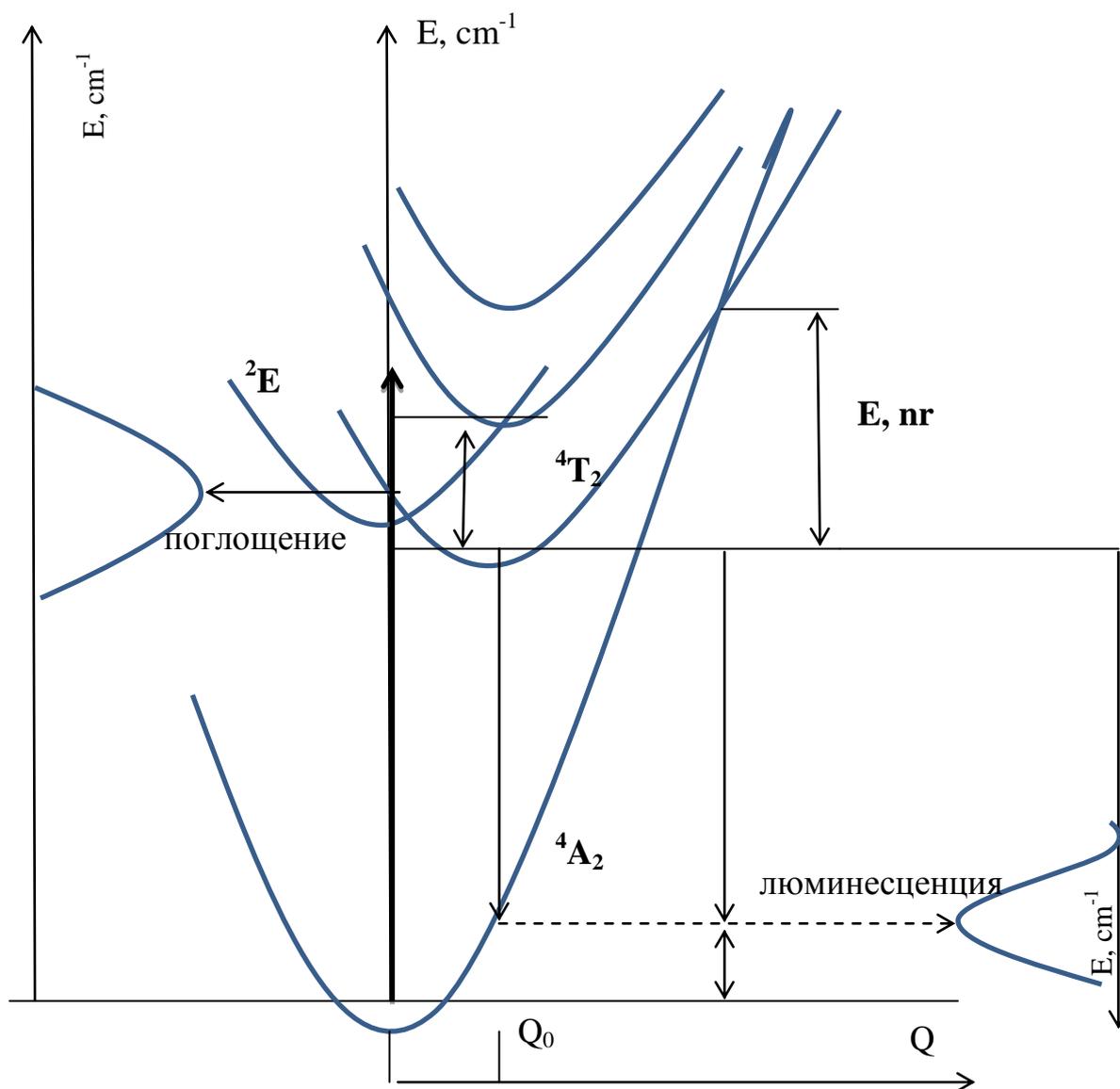


Рисунок 60 – Типовая схема взаимного расположения уровней терма 4F иона Cr^{3+} в кристаллах ниобата лития различного состава

В решении уравнения (39) разделить скорость излучательных и безызлучательных процессов аналитически не удастся. Для решения поставленной задачи вначале проводился эксперимент по измерению спектров кинетик люминесценции, состоящего из массива данных времени, интенсивности и температуры для кристалла с одним типом люминесцентного центра – Cr_{Li} в кристаллах стехиометрического состава ниобата лития (п. 4.1). В рамках модели производилась обработка методом наименьших квадратов отклонений между экспериментальными точками кривых кинетик люминесценции и теоретической зависимости интенсивности кинетики от времени. В ходе этой обработки подбирались параметры s_d ,

$s_b, s_{nr}, E_d, E_b, E_{nr}, W_1, W_2, A, k$ для оптических центров стехиометрических одноцентровых монокристаллов ниобата лития с хромом, для «зеленых» центров, с помощью выражения для скорости безызлучательного переноса энергии (возбуждений) через энергетический барьер и некоторый частотный фактор [35, 97]. После того, как параметры внутрицентральной релаксации для хрома в литиевой позиции были определены, не меняя этих параметров, проводилась обработка массива данных, полученных при измерении спектров кинетик кристаллов с концентрационным профилем магния. Параметры внутрицентральной релаксации для центров хрома Cr_{Nb} определялись по тому же алгоритму, что и для одноцентровых кристаллов. Результаты исследований проведенных с целью определения параметров внутрицентральной релаксации ионов хрома в различных кристаллографических позициях приведены в таблице 13. Вид кинетик люминесценции одноцентровых кристаллов ниобата лития приводится на рисунке 61. На рисунке 62 приведено разложение кинетики люминесценции для двухцентрального кристалла.

Таблица 13 – Параметры внутрицентрального взаимодействия оптических центров Cr_{Nb} и Cr_{Li}

Параметры	«зеленые» центры Cr^{3+}	«красные» центры Cr^{3+}
$\tau (^2E)$, мкс	180,0	298,8
$\tau (^4T_2)$, мкс	8,1	15,0
ΔE_d , см-1	0,0	0,1
ΔE_b , см-1	234,0	846,5
ΔE_{nr} , см-1	538,4	1387,1
S_d , мкс-1	1,24	13,65
S_b , мкс-1	0,31	0,10
S_{nr} , мкс-1	10,12	3994,36
1-k	0,75	0,0
I	3983	6

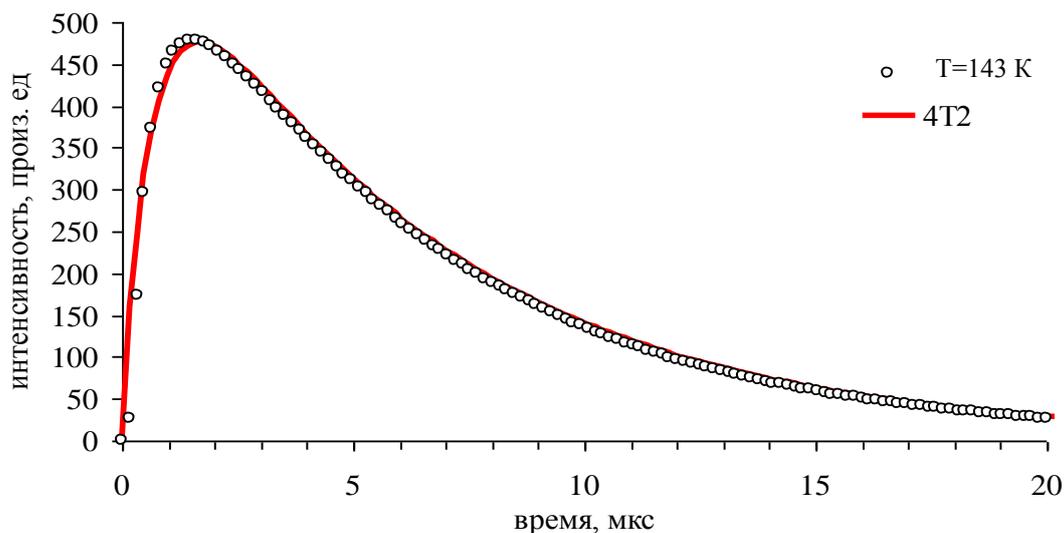


Рисунок 61 – Вид кинетики люминесценции одноцентровых кристаллов SLN:Cr^{3+} , измеренной при температуре 143К и ее теоретическая аппроксимация

На рисунке 63 представлено изменение интенсивности кинетик люминесценции для доминирующих типов оптических центров Cr_{Nb} и Cr_{Li} , в зависимости от температуры. Экспериментальные данные представлены с относительной погрешностью 5%. Такое представление, даже без предварительных расчетов квантового выхода люминесценции для каждого оптического центра, позволяет утверждать о том, что оптические центры Cr_{Nb} обладают наибольшей, по сравнению с центрами Cr_{Li} , вероятностью дезактивации возбужденного состояние при различных температурах.

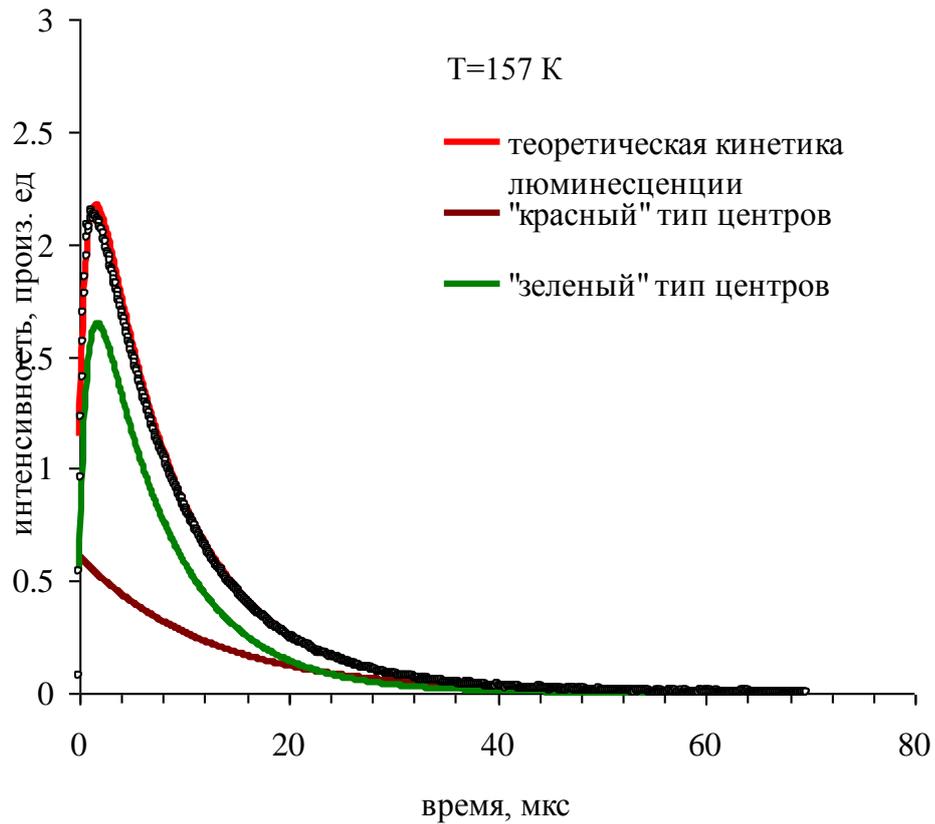


Рисунок 62 – Вид кинетики затухания люминесценции двухцентрового кристалла SLN(Mg,Cr), измеренной при температуре 157 К и ее теоретическая аппроксимация при учете излучения Cr_{Nb} и Cr_{Li} оптических центров

Введя параметр квантового выхода люминесценции, под которым будем понимать отношение числа излученных с возбужденного энергетического уровня фотонов к числу поглощенным фотонов этим же уровнем:

$$\eta = \frac{\int_0^\infty \frac{dn_e}{dt} dt}{\int_0^\infty \frac{dn_a}{dt} dt} = \frac{n_e}{n_a} \quad (40)$$

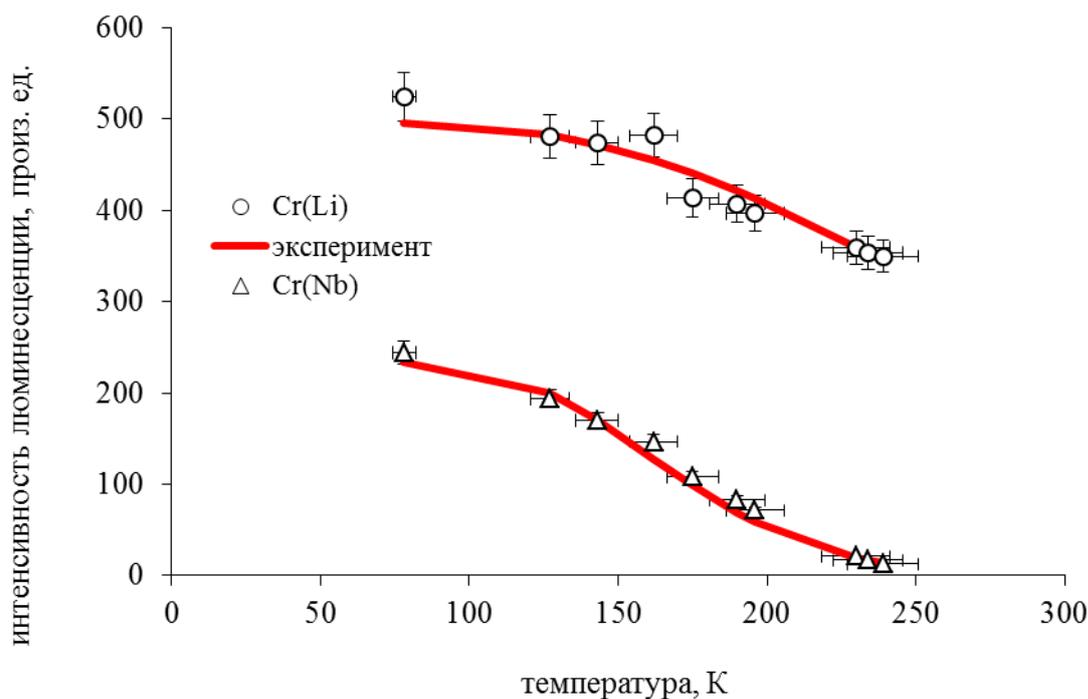


Рисунок 63- Зависимость интенсивности кинетики люминесценции Cr_{Nb} (8,64 мкс) и Cr_{Li} (1,28 мкс) оптических центров от температуры

Традиционно для одноцентровых кристаллов, содержащих ионы переходных металлов и характеризующихся широкими электронно-колебательными полосами, учитывают при расчетах квантового выхода люминесценции феноменологическую одночастотную модель Мотта [195], в которой вероятность W_{nr} безызлучательных переходов равна:

$$W_{nr} = s_0 * \exp\left(-\frac{E_{nr}}{kT}\right) \quad (41)$$

где:

s_0 – эмпирическая константа;

E_{nr} – энергия активации, отсчитываемая от минимума параболы возбужденного состояния до ее точки пересечения с параболой основного состояния.

Однако для таких ионов, как Cr^{3+} существует статическое и динамическое снятие запрета на излучательные переходы. Для статического снятия запрета име-

ется эмпирическая закономерность [97], связывающая радиационное время жизни с температурой:

$$\tau_r = \tau_{r0} * \exp(-\alpha T) \quad (42)$$

где:

τ_r – радиационное время жизни возбужденного состояния;

τ_{r0} – радиационное время жизни при температуре 0К (время спонтанного излучения или обратный коэффициент Эйнштейна A);

α – некоторый температурный коэффициент.

Под динамическим снятием запрета понимают увеличение фононных состояний с ростом температуры и усиление промотирующего взаимодействия фазового пространства.

Параметры тушения люминесценции, как правило, определяются аппроксимацией экспериментально полученных точек теоретической зависимостью [27]:

$$\frac{1}{\tau} = W_{nr} + \frac{1}{\tau_r} \quad (43)$$

В случае сильно перекрывающихся полос, определить квантовые выходы люминесценции путем аппроксимации экспериментально полученного массива данных зависимостью (43) не удастся. Поэтому, был предложен несколько иной способ определения данной величины [27].

Как известно, интенсивность кинетики люминесценции от времени пропорциональна скорости распада верхнего уровня за единицу времени. Таким образом, квантовый выход люминесценции можно записать следующим образом [27]:

$$\eta = \frac{\int_0^{\infty} I_0 * \exp(-(W_r + W_{nr}) * t) dt}{\int_0^{\infty} I_0 * \exp(-(W_r + W_{nr}) * t) dt} = \frac{(W_r + W_{nr}) \Big|_{T=0K}}{(W_r + W_{nr}) \Big|_{T=T}} \quad (43)$$

т к. при $T = 0$ К вероятность безызлучательных переходов равна нулю и сумма вероятностей радиационного перехода и безызлучательного при какой-то температуре T равна обратной величине люминесцентного времени жизни возбужденного состояния при этой температуре, то:

$$\tau_r * \eta = \tau_{lum} \quad (44)$$

В такой интерпретации радиационная вероятность переноса энергии с возбужденного уровня на основное состояние не зависит от температуры.

Несколько другая ситуация возникает, когда говорят о квантовом выходе люминесценции в системе взаимодействующих уровней и о кинетиках с разгоранием на начальном этапе. Из решения системы кинетических (34–38) видно, что скорости распада и населения уровня 4T_2 с 2E невозможно представить в виде суммы радиационной вероятности и вероятностей безызлучательных переходов. Поэтому для оценки квантового выхода люминесценции было предложено рассчитывать данный параметр через отношение площади под кривой кинетики затухания люминесценции, измеренной при какой-либо температуре к площади под кривой кинетики затухания люминесценции, измеренной при температуре 0 К:

$$\eta = \frac{S \Big|_{T=T}}{S \Big|_{T=0K}} \quad (45)$$

Отношение этих площадей к площади теоретической кривой кинетики люминесценции при $W_{nr} = 0$ (в отсутствие безызлучательных переходов) дает квантовый выход люминесценции, представленный на рисунке 64.

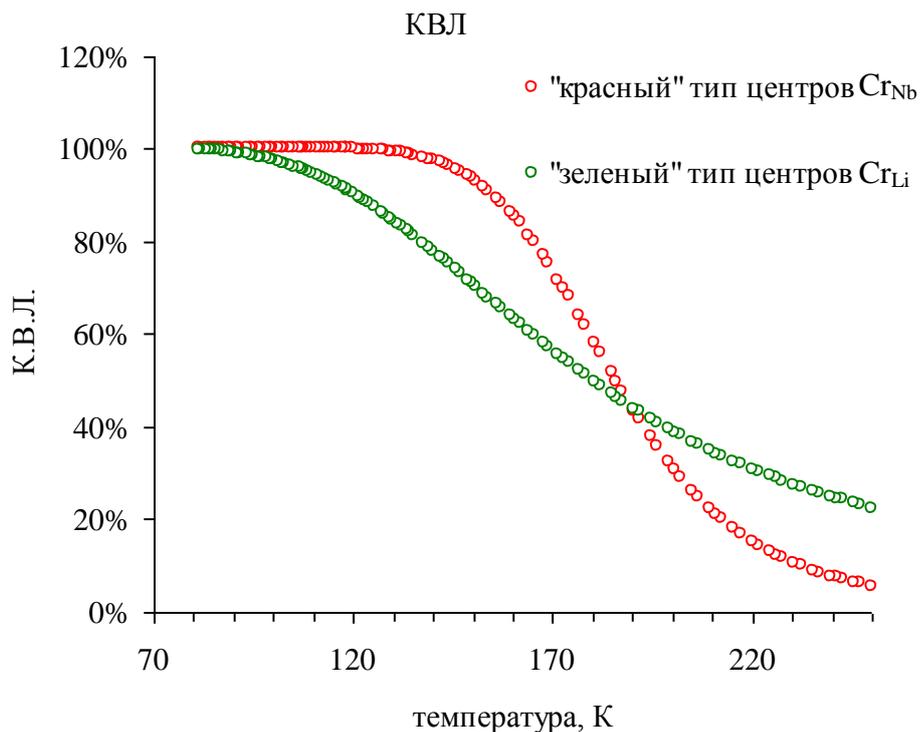


Рисунок 64 – Зависимость квантовых выходов люминесценции для доминирующих оптических центров Cr_{Nb} и Cr_{Li} в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{Cr}$ от температуры ($R = 0,97$)

Как видно, из представленных результатов исследований оптических центров Cr_{Nb} и Cr_{Li} , температура, при которой квантовый выход люминесценции уменьшается до 50%, практически одинакова для обоих центров хрома и составляет порядка 180К – 185К. Наибольшим статическим и динамическим снятием запрета на безызлучательные переходы (изгиб и наклон кривой зависимости К.В.Л.(Т)) обладают оптические центры Cr_{Nb} , что проявляется в том, что при температурах 250 К квантовый выход оптических центров Cr_{Li} почти в 4 раза выше (22 %), чем квантовый выход центров Cr_{Nb} (6 %).

4.3. Исследования сечений люминесценции оптических центров Cr_{Li} и Cr_{Nb} в оптических градиентно-активированных кристаллах ниобата лития с двойным легированием ионами Cr^{3+} и Mg^{2+}

Расчет квантового выхода люминесценции «красных» и «зеленых» центров ионов хрома в градиентно-активированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$ позволил

определить радиационные времена возбужденного состояния 4T_2 в Cr_{Li} и Cr_{Nb} . В свою очередь, зная радиационные времена жизни возбужденного состояния хромов 4T_2 используя формулу Фюхтбауэра-Ладенбурга определим сечения излучения оптических центров Cr_{Nb} и Cr_{Li} [154, 197].

$$\sigma_{e\alpha} = W_{ra} * \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{8\pi c n^2 \int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (46)$$

где:

$\sigma_{e\alpha}$ – поперечное сечение излучения;

α – поляризация (π (E||c) либо σ (E⊥c));

c – оптическая ось кристалла;

W_{ra} – радиационная вероятность испускания в σ -поляризации.

На рисунках 65 представлены поперечные сечения излучения центров хрома Cr_{Li} и Cr_{Nb} при пороговом значении концентрации магния различных температурах.

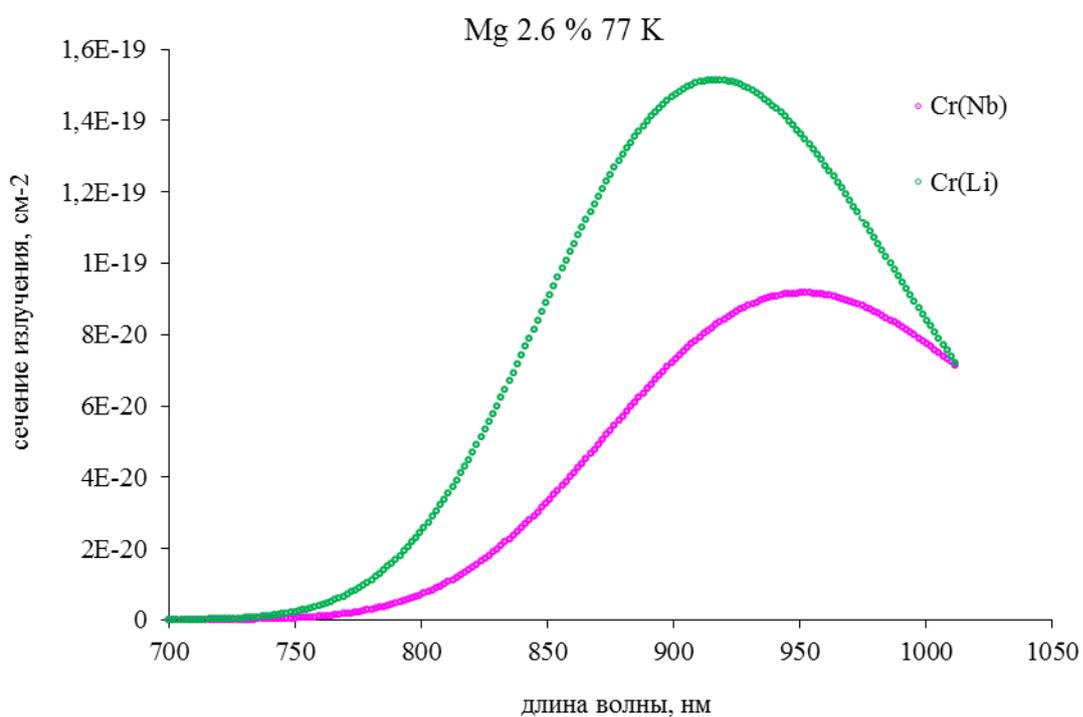
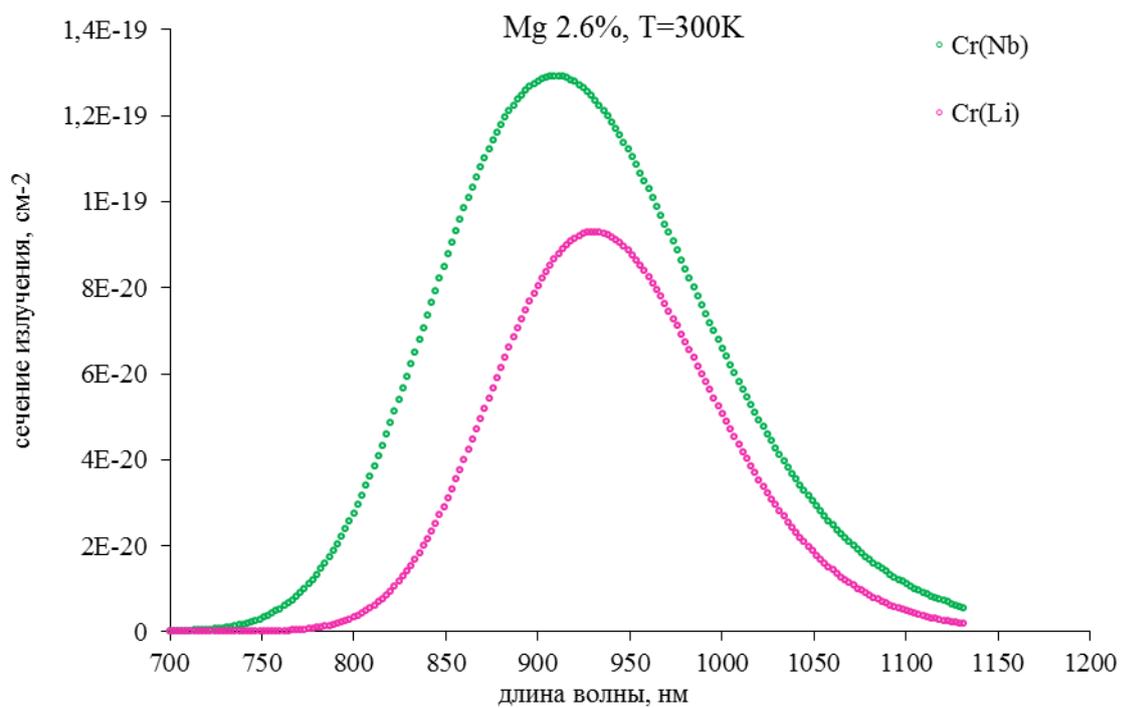


Рисунок 65 – Спектры сечений излучения оптических центров Cr^{3+} в градиентно-активированных кристаллах LiNbO_3 , полученные при различных температурах

На рисунке 66 представлена зависимость сечений излучения «красных» и «зеленых» центров от содержания магния в градиентно-активированном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$, полученные при комнатной температуре.

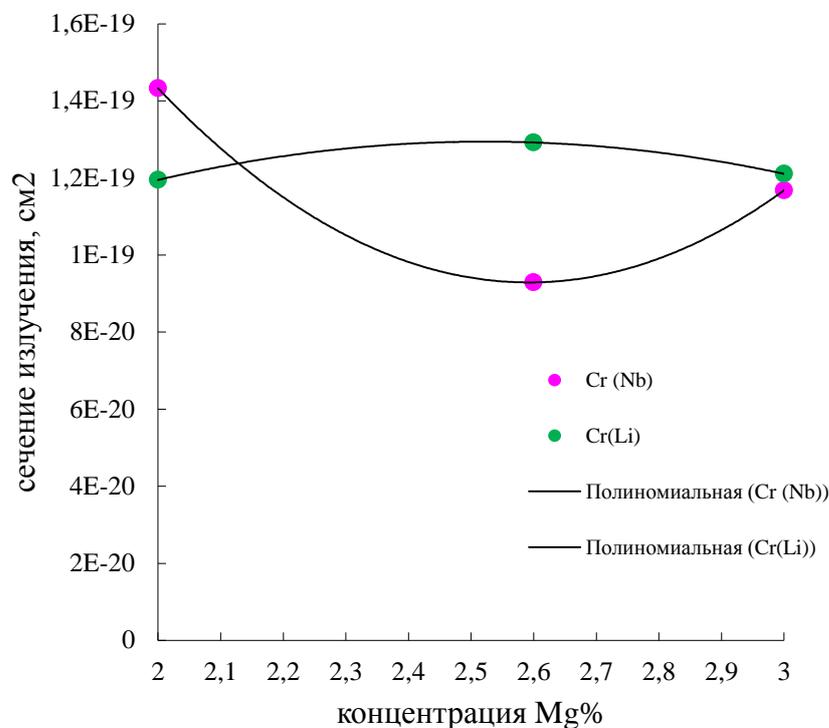


Рисунок 66 – Зависимость сечений люминесценции доминирующих оптических центров хрома Cr_{Nb} и Cr_{Li} в градиентно-активированном кристалле от концентрационного профиля магния

В главе 3 (п. 3.1) была приведена зависимость трансформация интенсивностей полос поглощения центров Cr_{Li} и Cr_{Nb} по длине кристаллической були градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$ от содержания магния. Было определено, что смена доминирующих центров Cr_{Li} и Cr_{Nb} происходит в узком концентрационном интервале в области 2,35 ат.%. Расчет сечения излучения и исследования спектров кинетик люминесценции позволили оценить с точки зрения люминесцентно-кинетических свойств исследуемых образцов в каких пределах концентрации магния изменяются люминесцентные свойства доминирующих центров хрома. Из представленных результатов видно, что в области изменения

концентрации магния от 2,0 ат.% до 3,0 ат.% происходят изменения в сечениях излучений оптических центров. В области концентраций магния 2,6 ат.% параболические функции, описывающие зависимость изменений сечений излучения от концентрации ионов Mg^{2+} имеют ярко выраженные минимумы (2,6 ат.% для оптических центров Cr_{Nb} и 2,52 ат.% для оптических центров Cr_{Li}). Относительно предельной концентрации магния, соответствующей смене доминирующих оптических центров $Mg = (2,35 \pm 0,13)$ ат.% (гл. 3) разработанный метод определения центрального состава по результатам исследований спектров кинетик затухания люминесценции оптических центров с достаточной точностью (10,6 % для Cr_{Nb} и 6,8 % для Cr_{Li}) коррелирует с результатами, полученными в главе 3.

Выводы к главе 4:

1. Разработан метод пространственно-временного разделения оптических центров ионов Cr^{3+} , характеризующихся ярко выраженным спектральным пересечением в люминесценции и близкими временными характеристиками жизни возбужденных состояний, который не требует в отличие от известных методов исследования проведения дополнительных сложных экспериментов при высоких давлениях и температурах кипения гелия. Впервые установлены люминесцентные времена жизни возбужденных состояний, положения максимумов и ширина спектральных линий люминесценции оптических центров Cr_{Nb} ($\lambda_{\text{макс}} = 920$ нм; $\Delta\lambda \sim 1400$ cm^{-1}), Cr_{Li} ($\lambda_{\text{макс}} = 880$ нм; $\Delta\lambda \sim 2000$ cm^{-1}) в градиентно-активированных кристаллах ниобата лития с составом $R = 0,97$.

2. Установлено пространственно-временное разделение оптических центров для градиентно-активированных кристаллов $LiNbO_3:Cr,Mg$ ($R = 0,97$) с концентрационным профилем магния от 3 ат.% до 1 ат.% и постоянной концентрацией хрома 0,05 ат.%, а также для кристалла в котором реализовано два концентрационных профиля по магнию (плавное изменение от 7 ат.% до 3 ат.%) и по хрому (плавное изменение от 0,036 ат.% до 0,035 ат.%):

1) оптические центры Cr_{Nb} локализованы в длинноволновой области общего спектра люминесценции по сравнению с центрами Cr_{Li} ;

2) люминесцентные времена жизни возбужденных состояний оптических центров Cr_{Nb} составляют 8,64 мкс, а Cr_{Li} – 1,28 мкс;

3) в рамках разработанной модели невзаимодействующих оптических центров определены параметры внутрицентрового взаимодействия, что позволило впервые установить квантовую эффективность люминесценции оптических центров Cr_{Nb} и Cr_{Li} , которая при комнатной температуре составляет порядка 22 % (Cr_{Li}) и 6% (Cr_{Nb});

4) установлена зависимость спектров сечения излучения для оптических центров Cr_{Li} и Cr_{Nb} от концентрации нефоторефрактивной примеси Mg^{2+} для градиентно-активированного кристалла $LiNbO_3:Cr,Mg$ ($R = 0,97$) с концентрационным профилем магния от 3 ат.% до 1 ат.% и постоянной концентрацией хрома 0,05 ат.%, которая коррелирует с результатами исследований центрового состава с погрешностью до 12 %.

3. Разработан комплекс программных средств расчетов спектрально-кинетических параметров оптических центров с сильным пересечением спектральных полос люминесценции, при помощи которого были получены спектральные (пространственные) и временные характеристики локализации оптических центров Cr_{Li} , Cr_{Nb} [95].

Глава 5. Спектрально-люминесцентные исследования оптических градиентно-активированных кристаллов LiNbO_3 , легированных редкоземельными ионами Yb^{3+} и Er^{3+}

Основные результаты исследований автора по данной главе диссертации представлены в работах [66, 84, 89, 98, 220].

После исследований градиентно-активированных кристаллов ниобата лития с примесью ионов переходных металлов (Cr, Mg) и понимания механизмов и закономерностей формирования дефектообразования в градиентно-активированных кристаллах, стал вопрос об изучении спектрально-люминесцентных и кинетических свойств оптических центров ионов редкоземельных элементов (Yb, Er) в градиентно-активированных кристаллах ниобата лития.

Интерес исследователей к свойствам примесного иона Yb^{3+} обусловлен следующими его особенностями: 1) одно из возбужденных состояний обладает энергией порядка 10^4 см^{-1} и временем дезактивации порядка 1 мс, при квантовой эффективности люминесценции, близкой к 100%; 2) структура энергетических состояний иона исключает каналы потерь на процессы кросс-релаксации и возбужденного поглощения из состояния $^5\text{F}_{5/2}$, так как энергетические уровни электронной конфигурации $5d^{13}$ расположены в области более чем 10^5 см^{-1} ; 3) зависимость от поляризации электромагнитного поля в процессе поглощения и излучения [62]. Однако в данной работе, ион Yb^{3+} представляет первостепенный интерес как оптимальный сенсibilизатор ионов Er^{3+} для получения 1,5 мкм излучения [53, 68].

5.1. Спектрально-люминесцентные исследования градиентно-активированного ниобата лития с примесью ионов магния и иттербия

Разработанным технологическим способом (гл. 2) были получены градиентно-активированные монокристаллы ниобата лития, с примесью ионов иттербия и магния, концентрационные профили которых задавались функциональными кривыми, представленными на рисунке 67.

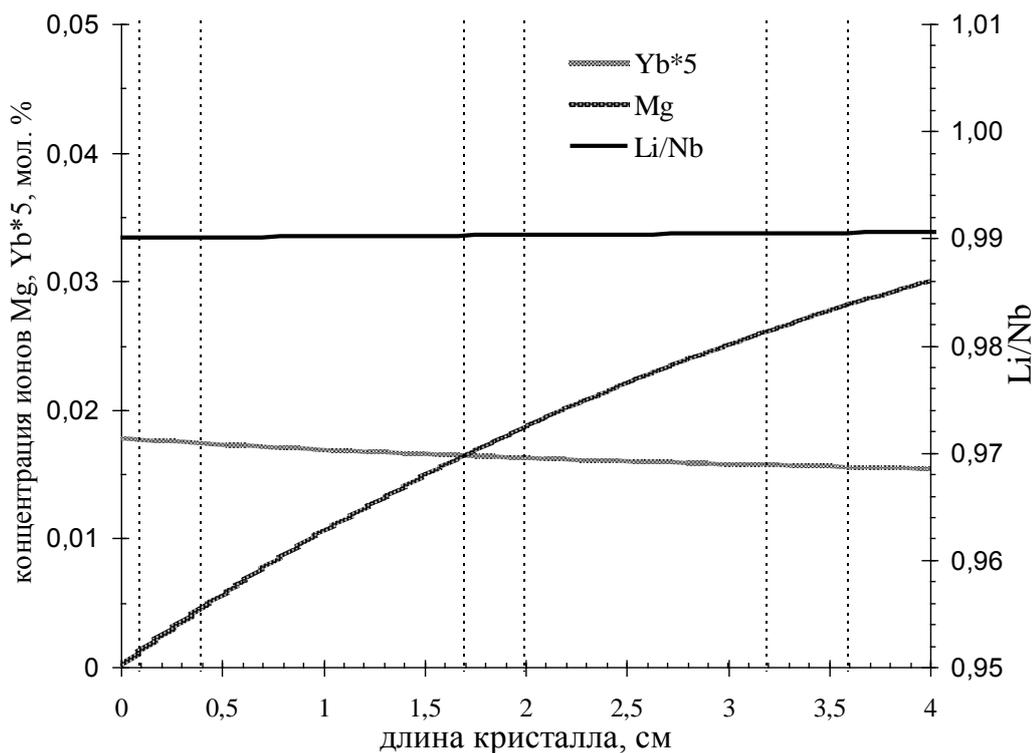


Рисунок 67 – Зависимость теоретических концентрационных профилей изменения дефектной структуры в градиентно-активированном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Mg}$ стехиометрического состава от длины кристалла

После выращивания кристалла вдоль оси c были вырезаны шесть пластин для исследований в сигма-поляризации (одна полированная плоскость которых нормальна оси c (Z), другая – оси X (ось X – выход риски на боковой цилиндрической поверхности кристаллической були)). Ориентировка образцов контролировалась как рентгеновским методом, так и в оперативном режиме с помощью поляризационного микроскопа (МИМ 8). Точность ориентировки была не менее $1-2^\circ$. Концентрация ионов Yb^{3+} и Mg^{2+} в исследуемых кристаллических пластинах представлена в таблице 14. Толщина вырезанных пластин около 2,00–2,35 мм. Цвет «свежевыращенного» монокристалла ниобата лития был слегка коричневый, что можно объяснить присутствием части ионов ниобия в четырехвалентном состоянии. После отжига в потоке воздуха при температуре $T = 950^\circ\text{C}$ в течении 48 часов образцы существенно светлели.

Таблица 14 – Концентрация ионов Yb^{3+} и Mg^{2+} в монокристаллических пластинках LiNbO_3 для исследований

Номер образца	Расстояние от начала кристалла, см	Концентрация примесей			[Li]/[Nb]
		Yb^{3+}		Mg^{2+}	
		мол. %	$\cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$	мол. %	
1	0,1	0,36	6,8	0	0,99
2	0,4	0,35	6,6	0,4	0,99
3	1,7	0,32	6,1	1,6	0,99
4	2	0,32	6,1	1,8	0,99
5	3,2	0,32	6,1	2,6	0,99
6	3,6	0,31	5,9	2,8	0,99

Для оценки состава выращенного кристалла использовался метод ИК-спектроскопии колебаний ОН-групп (гл. 2) (Рис. 68). Параметры разложения спектров колебаний ОН-групп на гауссовы полосы представлены в таблице 15.

Таблица 15 - Параметры разложения ИК-спектров колебаний ОН-групп.

Номер образца	Волновое число, см^{-1}	интенсивность	Полуширина, см^{-1}
1	3468	0,6	11
	3483	0,75	11
2	3468	0,51	11
	3483	0,86	12
3	3500	0,23	45
	3520	0,7	11
	3535	0,64	12
4	3500	0,12	49
	3521	0,61	10,7
	3535	0,91	9,4
5	3500	0,05	25
	3521	0,39	11,9
	3535	0,97	9,2
6	3500	0,045	28
	3521	0,37	12,8
	3535	0,97	8,9

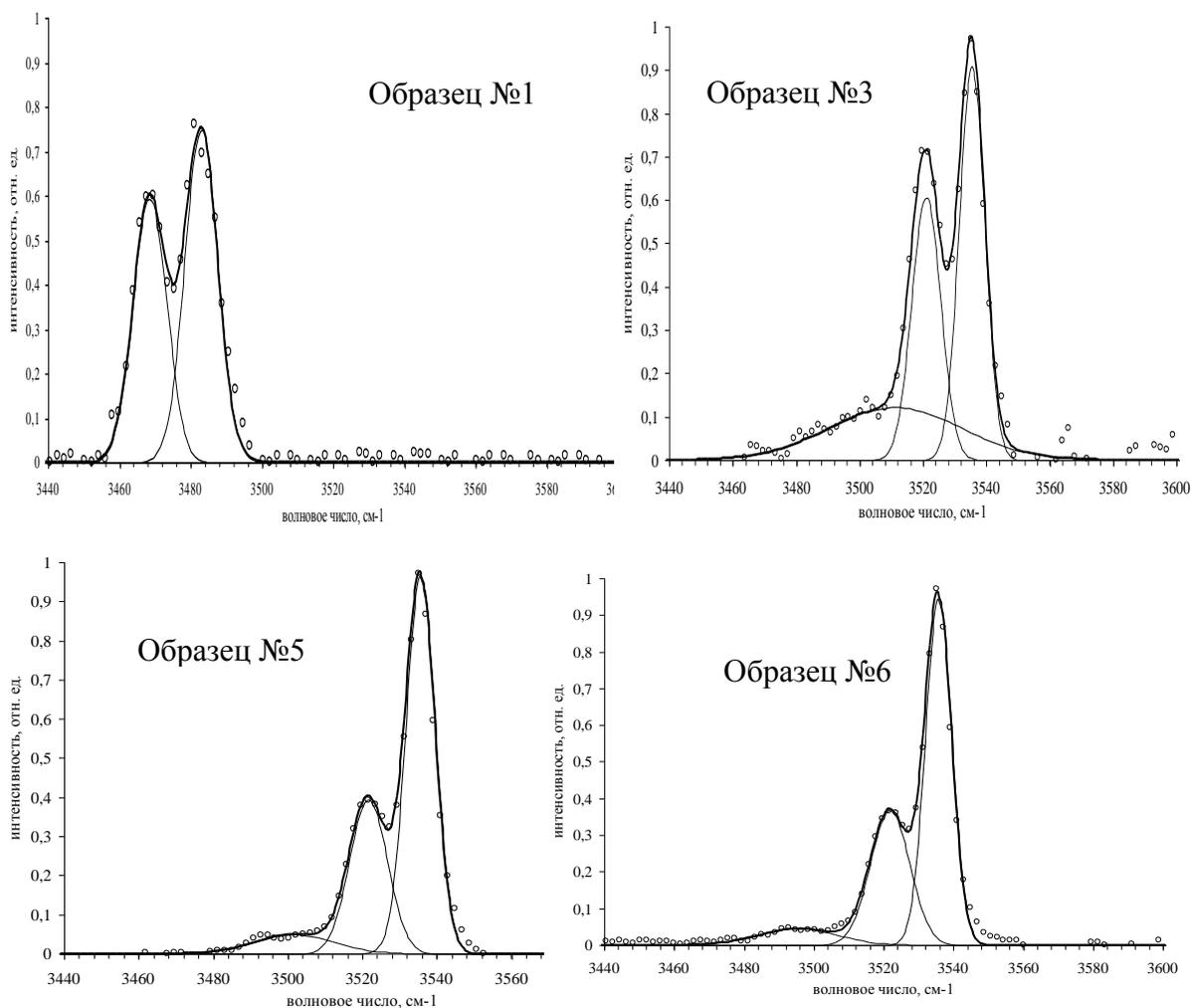


Рисунок 68 – ИК-спектры колебаний ОН-групп для градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Mg}$, полученные при комнатной температуре в различных координатах кристалла (таб. 14)

Проведенные исследования показали, что в области концентраций MgO 0,4–1,6 мол.% происходит качественное изменение в ИК-спектрах исследуемых образцов градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Mg}$. Вместо типичных полос для конгруэнтного состава в области 3483 см^{-1} и стехиометрического состава – 3466 см^{-1} появляются новые полосы 3520 см^{-1} и 3535 см^{-1} , что, в соответствии с литературными данными [133], означает качественное изменение в составе монокристаллов ниобата лития, т.е. полное замещение структурных вакансий Nb_{Li} . Магний начинает входить в позицию Nb. Переходную область, в которой происходит качественный скачок в положении полос ОН-колебаний, а значит, в соот-

ношении литиевых и ниобиевых вакансий можно оценить как 1,7-2 мол.% MgO [77].

Другим методом оценки состава выращенного кристалла ниобата лития может служить изучение спектров комбинационного рассеяния (гл. 2). Исследования кристаллических образцов проводились на дифракционном спектрометре ДФС-12 после возбуждения излучением лазера на парах меди с длиной волны 510,6 нм. Типичный спектр КР образца монокристалла представлен на рисунке 69.

В спектрах КР в области $50\text{--}150\text{ см}^{-1}$ наблюдаются динамика для монокристаллов ниобата лития различного химического состава [52, 77]. В этой области в спектре конгруэнтных кристаллов наблюдается широкая линия с частотой $\sim 120\text{ см}^{-1}$, интенсивность которой почти на два порядка меньше интенсивности дублета, соответствующего полностью симметричным фундаментальным колебаниям ионов Nb^{5+} и Li^+ ($254\text{--}274\text{ см}^{-1}$) [36, 106]. В спектре КР высокоупорядоченных кристаллов стехиометрического состава линия в области 120 см^{-1} полностью отсутствует. Интенсивность максимума в области 120 см^{-1} практически не изменяется при исследованиях КР при температурах кристаллов до 77 К. В то же время линии 254 см^{-1} и 274 см^{-1} с понижением температуры до 77 К заметно сужаются. Этот факт является дополнительным подтверждением того, что слабый максимум в области 120 см^{-1} не относится к фундаментальному колебанию и соответствует двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором равным нулю [196].

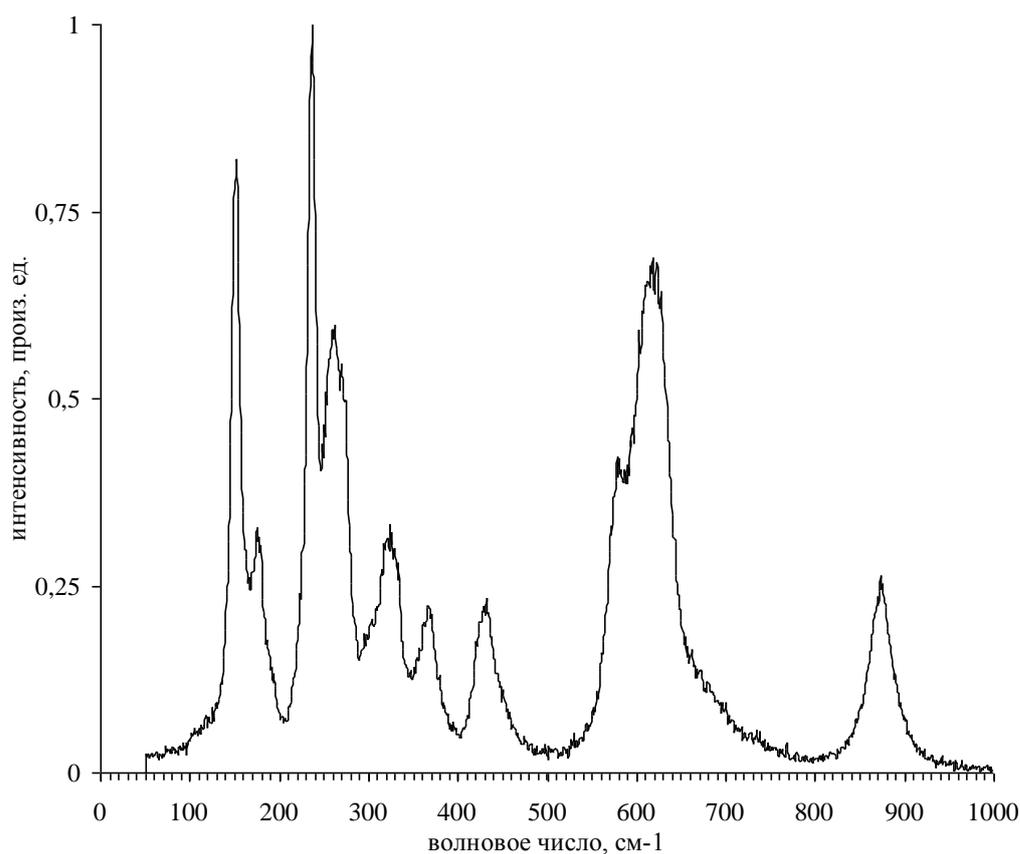


Рисунок 69 – Обзорный спектр КР монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb, Mg}$ при комнатной температуре, геометрия рассеяния $X(\text{YX})Z$

Таким образом, исследования показали, что при изменении состава образцов от конгруэнтного до стехиометрического, интенсивность спектральных полос в области 3489 см^{-1} уменьшаются, при этом интенсивности полос 3466 см^{-1} начинают увеличиваться. Это полностью согласуется с динамикой ИК-спектров для ОН-групп: при достижении пороговых концентраций, когда ионы Mg^{2+} начинают входить и в ниобиевые позиции, полоса в области 3466 см^{-1} уменьшается по интенсивности, а спектральная полоса в области 3535 см^{-1} начинает увеличиваться. В случае спектров КР в области 120 см^{-1} при переходе от конгруэнтного состава к стехиометрическому наблюдается исчезновение полосы на 120 см^{-1} , а при активации Mg^{2+} либо малым количеством ионов Yb^{3+} , которые искажают решетку, полоса в области 120 см^{-1} появляется вновь с некоторыми другими параметрами (шириной и интенсивностью) (Рис. 70).

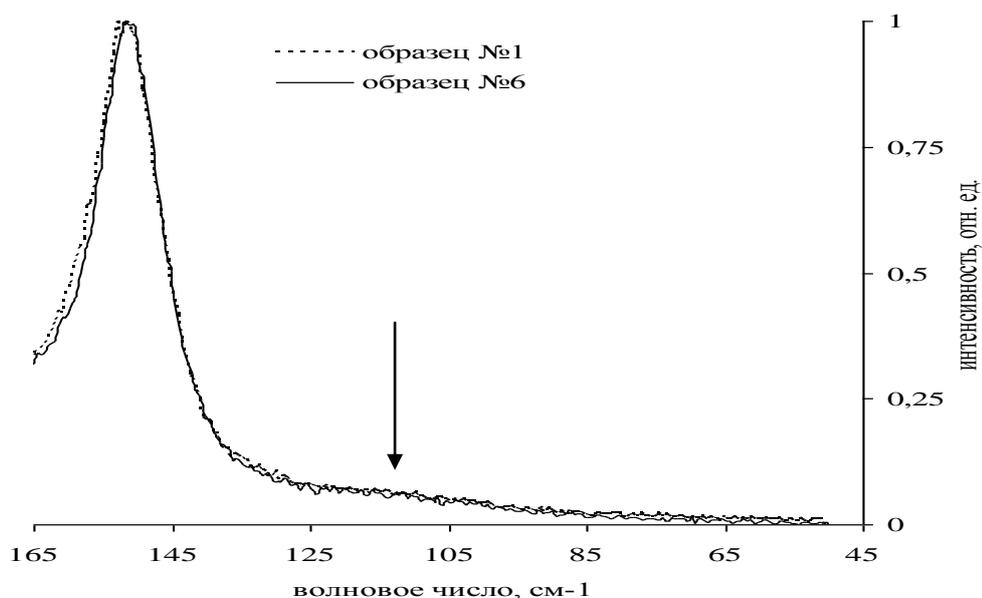


Рисунок 70 – Фрагмент спектра КР пластин градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Mg}$ (стрелкой указано положение полосы на 120 см^{-1})

В случае исследуемого градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Mg}$ в спектрах КР полоса в области 120 см^{-1} наблюдалась для всех шести вырезанных образцов. Интенсивность полосы для всех образцов была в разы меньше интенсивности основной спектральной полосы в области 150 см^{-1} . Однако ее появление, связанное со степенью структурной разупорядоченности, характерно в случае исследуемого образца, даже для малых концентраций ($n_{\text{Yb}} = 0,31\text{--}0,36$ мол.%) вхождения ионов Yb^{3+} в кристаллическую решетку. Таким образом, для градиентно-активированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Mg}$ ($R = 0,99$) с концентрационными профилями ионов Mg^{2+} , плавно изменяющегося в пределах от 0 ат.% до 3 ат.% и концентрационным профилем ионов Yb^{3+} , плавно изменяющегося от 0,36 ат.% до 0,3 ат.% получено, что в спектрах КР присутствует полоса в области 120 см^{-1} для различных координат исследуемого кристалла в отличие от результатов работ, полученных ранее [36, 52, 77, 133]. Это может быть объяснено тем, что ионы Yb^{3+} структурно входят в одну кристаллографическую позицию V_{Li} и по принципу электронейтральности примесного комплекса компенсируется структурным дефектом междоузельного Mg^{2+} . Таким образом, возникающая структурная разупорядоченность компенсируется появлением полосы в области 120 см^{-1} .

порядоченность с наличием междоузельного магния в примесном комплексе Yb_{Li} объясняется наличием данной полосы в спектрах КР.

Рассмотрим влияние центрального состава градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Mg}$ на его оптические спектрально-люминесцентные свойства. Исследование спектрально-люминесцентных свойств ионов Yb^{3+} проводилось путем изучения спектров поглощения, люминесценции, кинетик затухания люминесценции при комнатной температуре (Рис. 71–73).

Анализ представленных на рисунке 71 спектров поглощения исследуемых образцов в сигма-поляризации позволяет сделать следующие выводы:

1) положение острых пиков в спектрах поглощения всех образцов совпадают по длинам волн;

2) коэффициент поглощения указанных острых пиков для разных образцов не претерпевает каких-либо существенных изменений; наблюдается незначительное уменьшение коэффициента поглощения, связанное с изменением концентрации ионов Yb^{3+} вдоль монокристаллического слитка (Рис. 67);

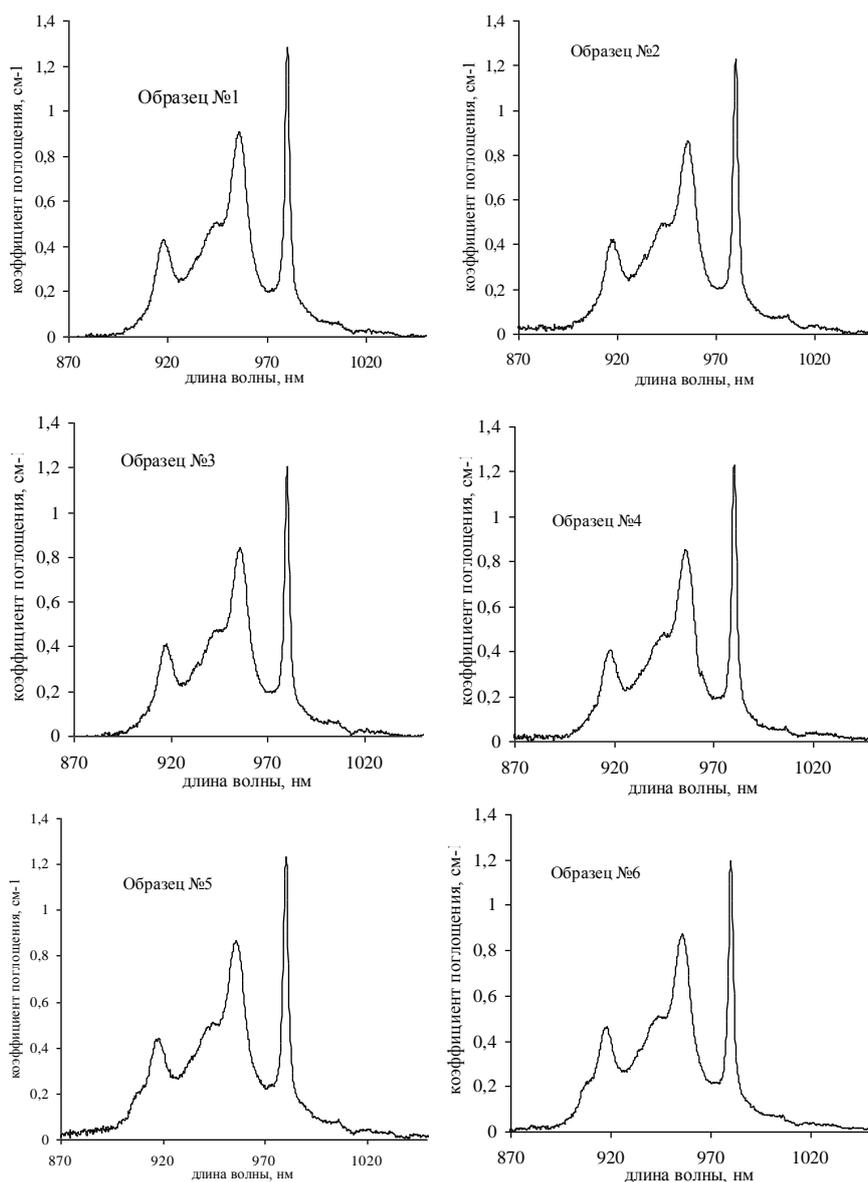


Рисунок 71 – Спектры поглощения градиентно-активированного монокристалла $\text{LiNbO}_3: \text{Yb}, \text{Mg}$ при комнатной температуре (σ -поляризация), полученные в различных координатах кристалла

3) при переходе от спектра поглощения образца № 1 к спектру поглощения образца № 6 наблюдается появление добавочной линии, расположенной на 907 нм. Эта линия не укладывается в структуру штарковских подуровней иона Yb^{3+} ниобате лития (Табл. 16) [239]. Ее появление в спектрах поглощения происходит при концентрациях Mg^{2+} 1,8–2,6 мол.%. Волновое число, соответствующее этому переходу равно 11025 см^{-1} . Можно предположить, что появление этой линии связано с изменением в структуре примесного комплекса иона Yb^{3+} , а именно с появ-

лением Mg^{2+} в ниобиевой позиции и междуузлье. Если эта линия является штарковским подуровнем нового примесного комплекса, связанного с вхождением ионов Yb^{3+} в ниобиевую позицию или какую-то другую позицию, то следует ожидать появление не только этой полосы, но и других штарковских переходов в спектре поглощения и люминесценции. Однако детальные исследования спектров поглощений градиентно-активированного кристалла $LiNbO_3:Yb,Mg$ никаких дополнительных изменений в спектрах ионов иттербия не проявили.

Спектры люминесценции монокристаллических образцов, измеренные после возбуждения излучением на 1064 нм YAG:Nd лазера представлены на рисунке 72. Спектр люминесценции образца № 1 идентичен по форме, соотношению интенсивностей полос спектру люминесценции образца №6. Никаких новых переходов в области 907 нм в спектрах люминесценции обнаружено не было.

Таблица 16 – Параметры спектральных полос межштарковских переходов Yb^{3+} в $MgO:LiNbO_3$ [5]

j ($^2F_{5/2}$)	i ($^2F_{7/2}$)	λ_m , нм	$1/\lambda_m$, cm^{-1}
1	1	980,3	10201
1	2	1004,0	9960
1	3	1024,0	9766
1	4	1060,0	9434
2	1	955,8	10462
2	2	978,4	10221
2	3	997,4	10026
2	4	1031,5	9695
3	1	918,5	10887
3	2	939,3	10646
3	3	956,8	10451
3	4	988,1	10120

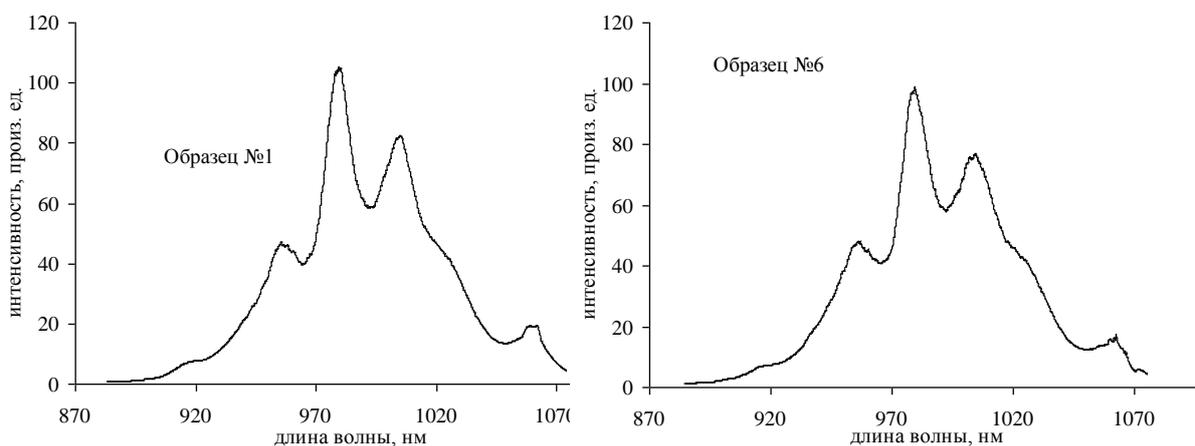


Рисунок 72 – Спектры люминесценции пластин градиентно-активированного монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}, \text{Mg}$ при комнатной температуре (σ -поляризация), измеренные в различных координатах исследуемого образца

Изучение кинетик затухания люминесценции позволяет определить количество взаимодействующих оптических центров. На рисунке 73 (а, б) представлены кинетики люминесценции и натуральные логарифмы кинетик, измеренные на длине волны 1030 нм для двух крайних образцов. Обращает на себя внимание линейность логарифмов кинетик, отсутствие изломов, наличие на начальных этапах кинетик процессов разгорания и прочих особенностей, характерных для наличия нескольких оптических центров. Время жизни ионов Yb^{3+} в ниобате лития при комнатной температуре определено путем аппроксимации логарифмов линейной функцией вида:

$$\ln(I) = t / \tau \quad (47),$$

где:

τ – люминесцентное время жизни примесного комплекса.

Для образца № 1 (таблица 14), $\tau = 450$ мкс, для образца № 6 (таблица 14), $\tau = 470$ мкс.

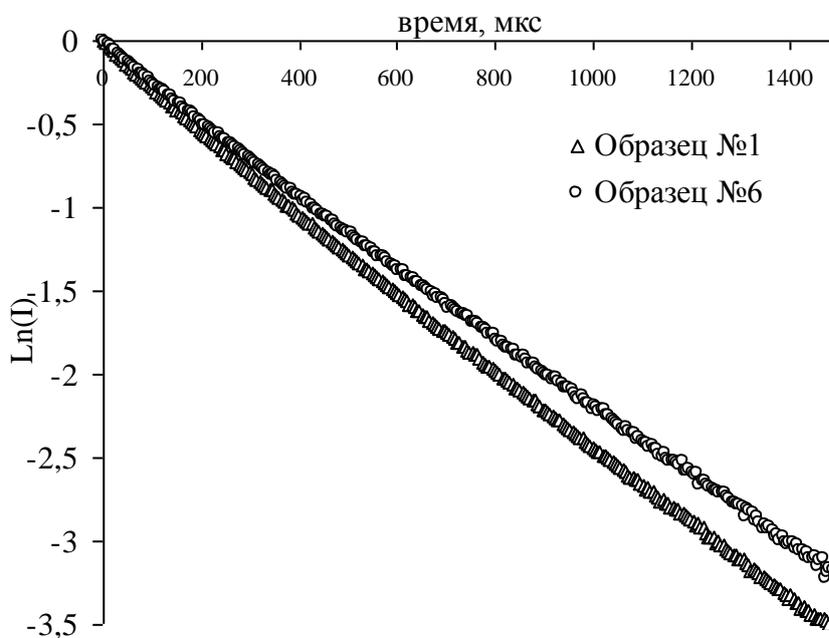
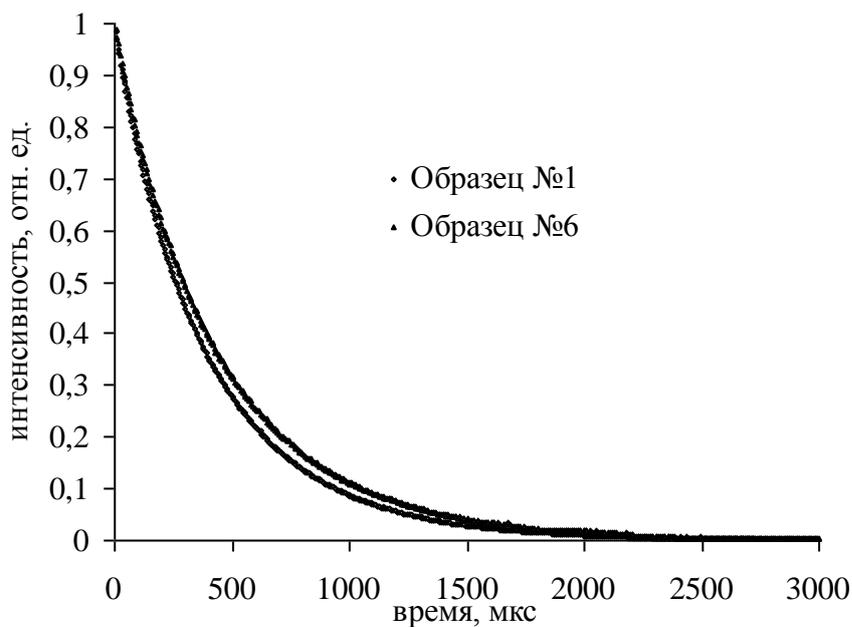


Рисунок 73 – Кинетики затухания люминесценции пластин градиентно-активированного монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Mg}$ (а) и логарифм кинетик (б). Длина волны регистрации – 1030 нм; возбуждение излучением YAG:Nd – лазера (λ возбуждения = 1,064 мкм) при комнатной температуре

Так как в исследуемый монокристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Mg}$ реализуется небольшой концентрационный профиль ионов Yb^{3+} вдоль монокристаллического слитка (Рис. 67), то, зная люминесцентное время жизни и концентрацию ионов Yb^{3+} в каждой пластинке, можно оценить радиационное время жизни оптических центров. Соответствующий график зависимости времени жизни оптических центров от их концентрации представлен на рисунке 74. Экстраполяция этой зависимости к нулевой концентрации позволяет определить радиационное время жизни ионов трехвалентного иттербия Yb^{3+} в исследуемом градиентно-активированном кристалле, которое соответствует 594 мкс. Данное значение хорошо согласуется с известными в литературе [193] данными, где $\tau_r = 540$ мкс.

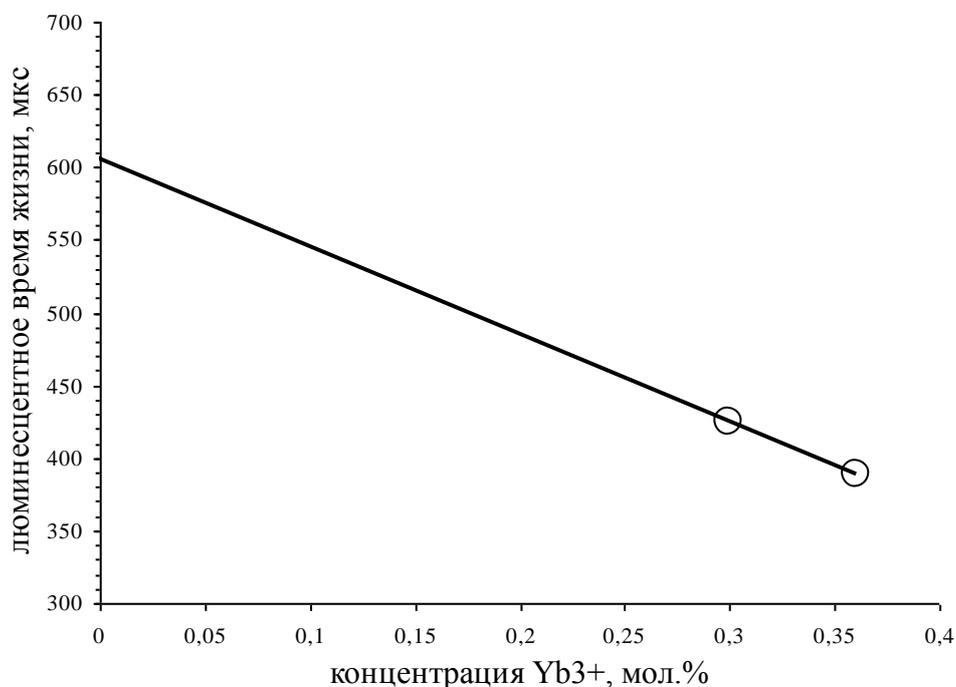


Рисунок 74 – Зависимость люминесцентного времени жизни ионов Yb в градиентно-активированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Yb}$ от концентрации оптических центров

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что полученный градиентно-активированный кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Yb}$ характеризуется постоянным по составу параметром R . В ИК спектрах ОН-колебаний для исследуемого кристалла наблюдается изменения в структуре спектров, приходящихся на концентрационный интервал магния по профилю от 1,7 ат.% до 2 ат.%.

В спектрах КР исследуемого кристалла была обнаружена полоса в спектральной области 120 см^{-1} , связанная со степенью структурной разупорядоченности, которая наблюдается даже при малых концентрациях вхождения примесных ионов Yb^{3+} ($n_{\text{Yb}} = 0,31\text{--}0,36$ ат.%) в кристаллическую решетку. Проведенные люминесцентно-кинетические исследования позволили подтвердить наличие одного оптического центра Yb_{Li} . Таким образом, исследования спектров ИК (ОН-колебаний), КР, кинетик затухания люминесценции позволили установить, что в градиентно-активированном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{Yb}$ наряду с оптическими центрами Yb_{Li} существует примесный комплекс, который состоит из оптического центра Yb_{Li} и структурного дефекта междоузельного Mg^{2+} .

5.2. Спектрально-люминесцентные исследования градиентно-активированных кристаллов LiNbO_3 с оптическими примесями Yb,Er

Исследования градиентно-активированных монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Er}$, связанные с возможностью получения на одном кристалле эффективной 1,5 мкм генерации с последующим преобразованием излучения в другое окно прозрачности оптических световодов (или атмосферы), представляют собой весьма актуальную задачу для разработки и развития новой компонентной базы фотоники и оптоэлектроники в области инфокоммуникационных технологий и систем связи, включая атмосферные оптические линии связи.

Для определения особенностей спектрально-люминесцентных характеристик градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Er}$ (Рис. 35) были изучены спектры поглощения и люминесценции в зависимости от координаты исследуемого образца и/или центрального состава. В главе 2 был изложен материал по способу получения исследуемого образца, а также методики оценки соответствия теоретически задаваемых концентрационных профилей и состава полученного образца. По схеме, приведенной в главе 2 (п. 2.3) были получены спектры погло-

щения оптических центров в различных спектральных диапазонах исследуемого образца кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}, \text{Yb}$.

На рисунке 75 представлены спектры поглощения ионов эрбия в видимом диапазоне спектра, измеренные при комнатной температуре в произвольных координатах исследуемого образца. Как видно из представленных результатов, с ростом координаты кристаллической пластинки происходит увеличение концентрации оптических центров Er вдоль концентрационного профиля, что отражается на спектрах в виде увеличения их интегральной интенсивности.

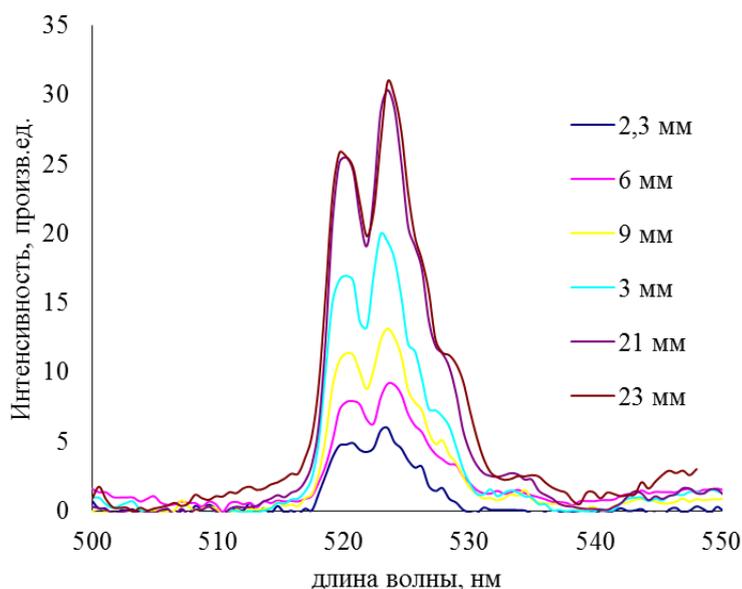


Рисунок 75 – Спектры поглощения ионов Er^{3+} в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}, \text{Er}$, измеренные в области 500-550 нм в различных координатах исследуемого образца

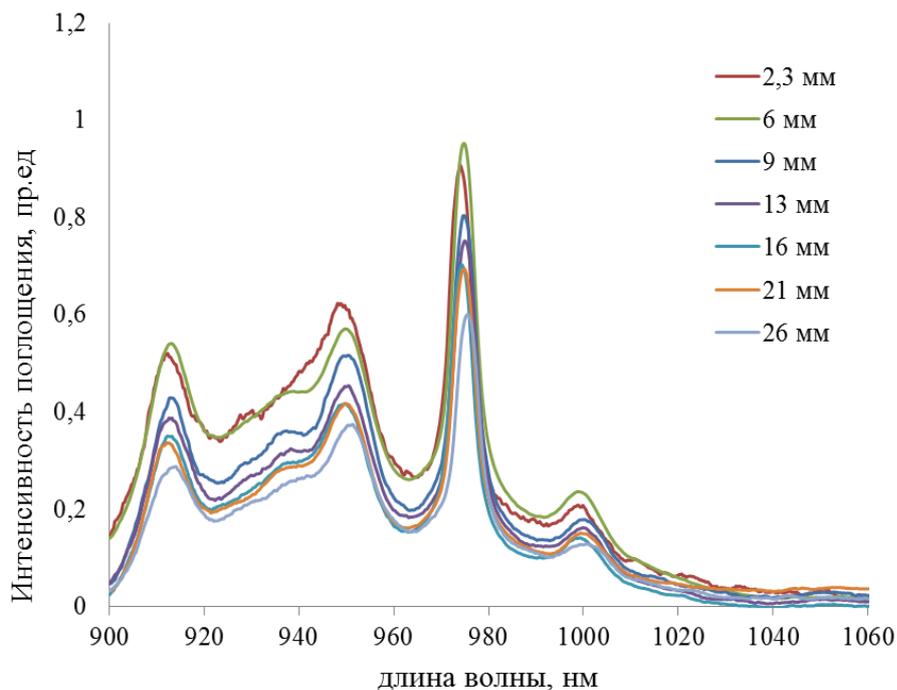


Рисунок 76 – Спектры поглощения ионов Yb и Er в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er},\text{Yb}$, измеренные в области 900-1100 нм, измеренные в различных координатах исследуемого образца

Таковую же логичную тенденцию демонстрируют спектры поглощения ионов Yb^{3+} в области 800–1100 нм, серия спектров поглощения иона Er^{3+} в области 1,5 мкм (Рис. 76, 77)

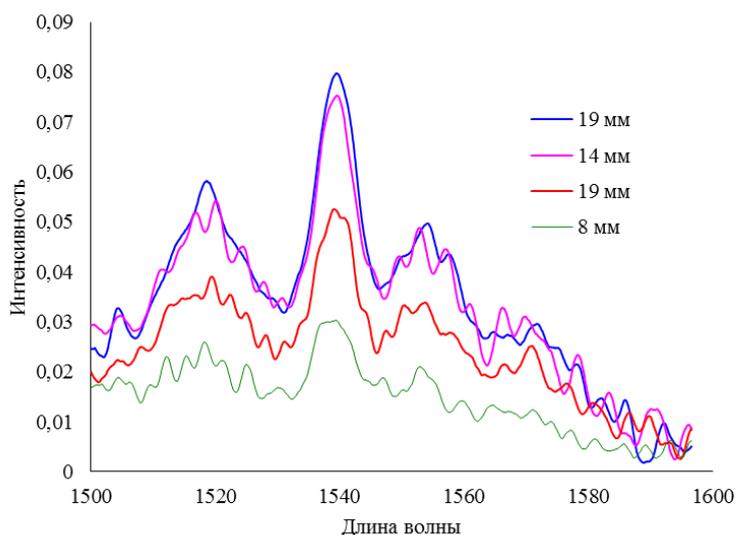


Рисунок 77 – Спектр поглощения ионов Er в произвольных координатах градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er},\text{Yb}$ в области 1,5 мкм

Таким образом, из представленных на рисунках 75–77 спектров видно, что распределение интегральных интенсивностей спектров поглощения коррелируется с концентрационными профилями оптических центров Er и Yb. На вкладке рисунка 79 приведена корреляция концентрационных профилей оптических центров в градиентно-активированном кристалле с поглощенной энергией Er, Yb в соответствии с приведенными спектрами. Маркеры на рисунке – это интегральная энергия, поглощенная примесными центрами в различных координатах исследуемого образца.

На рисунке 78 представлена схема проведения экспериментов по получению спектров люминесценции. В качестве приемника излучения использовался:

- лавинный фотодиод на основе InGa As серии IG 17 для диапазона 0,9–1,7 мкм, с пиковой длиной 1,55 ± 0,1 мкм (максимальная пиковая чувствительность при 1,5 мкм – 1 А/Вт);

- фотоприемное устройство на основе ПЗС – линейки TCD 1304 AD Toshiba с длиной спектра для дифракционных решеток 1200, 600 и 300 штр/мм соответственно 72, 144 и 288 нм и величиной дисперсии – 0,02, 0,04 и 0,08 нм соответственно;

- фотоприемное устройство с фотосопротивлением PbSe для регистрации световых сигналов в диапазоне от 1000 до 4500 нм.

В качестве опорного сигнала излучения использовались:

- лазерный диод с длиной волны генерации 980 нм (LDD-10);
- твердотельные лазеры: YLF:Nd, с длиной волны генерации 1,053 мкм, длительностью импульса 7,5 нс; YAG:Nd с длиной волны генерации основной гармоники 1,064 мкм, длительностью импульса 10 нс.

Выбор оптической системы накачки и светофильтров определялся условиями и задачами проведения конкретных экспериментов.

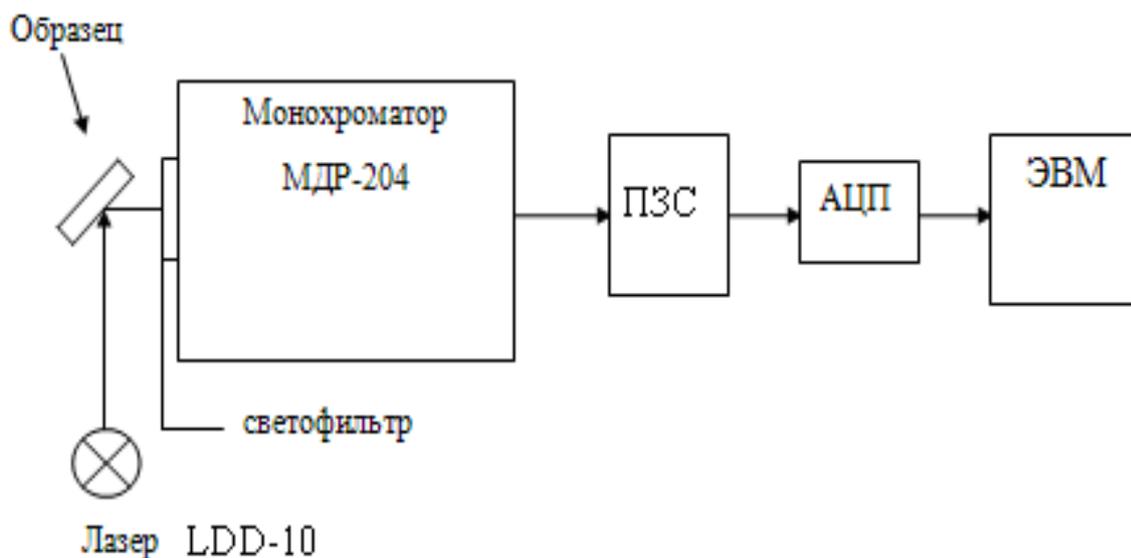


Рисунок 78 – Схема экспериментальной установки для получения спектров люминесценции исследуемых образцов

На рисунке 79 представлены спектры излучения, измеренные в различных координатах кристалла вдоль оси роста и изменения концентрационного профиля оптических центров в спектральном диапазоне 1425–1675 нм. Обращает на себя внимание тот факт, что с ростом концентрации оптических центров эрбия интенсивность 1,5-мкм излучения падает.

Для объяснения характера изменения интенсивности излучения в кристаллах с двойным концентрационным профилем $\text{LiNbO}_3:\text{Er}, \text{Yb}$ была поставлена задача изучения основных релаксационных механизмов оптических центров в системе взаимодействующих центров $\text{Yb} \leftrightarrow \text{Er}$.

Одним из вариантов релаксационного канала для Er является процесс ап-конверсии излучения в видимую область спектра. На рисунке 80–81 представлены спектры люминесценции градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}, \text{Yb}$ в области 500–700 нм. При изучении люминесценции в области 1,5 мкм обнаружилось, что с увеличением мощности оптической накачки полупроводникового лазерного диода с длиной волны генерации 980 нм, проявляется ярко выраженное излучение в зеленом спектральном диапазоне. Были проведены исследования люминесценции процессов ап-конверсии градиентно-активированного кристалла вдоль оси роста $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}, \text{Er}$ в видимом диапазоне (рисунок 80).

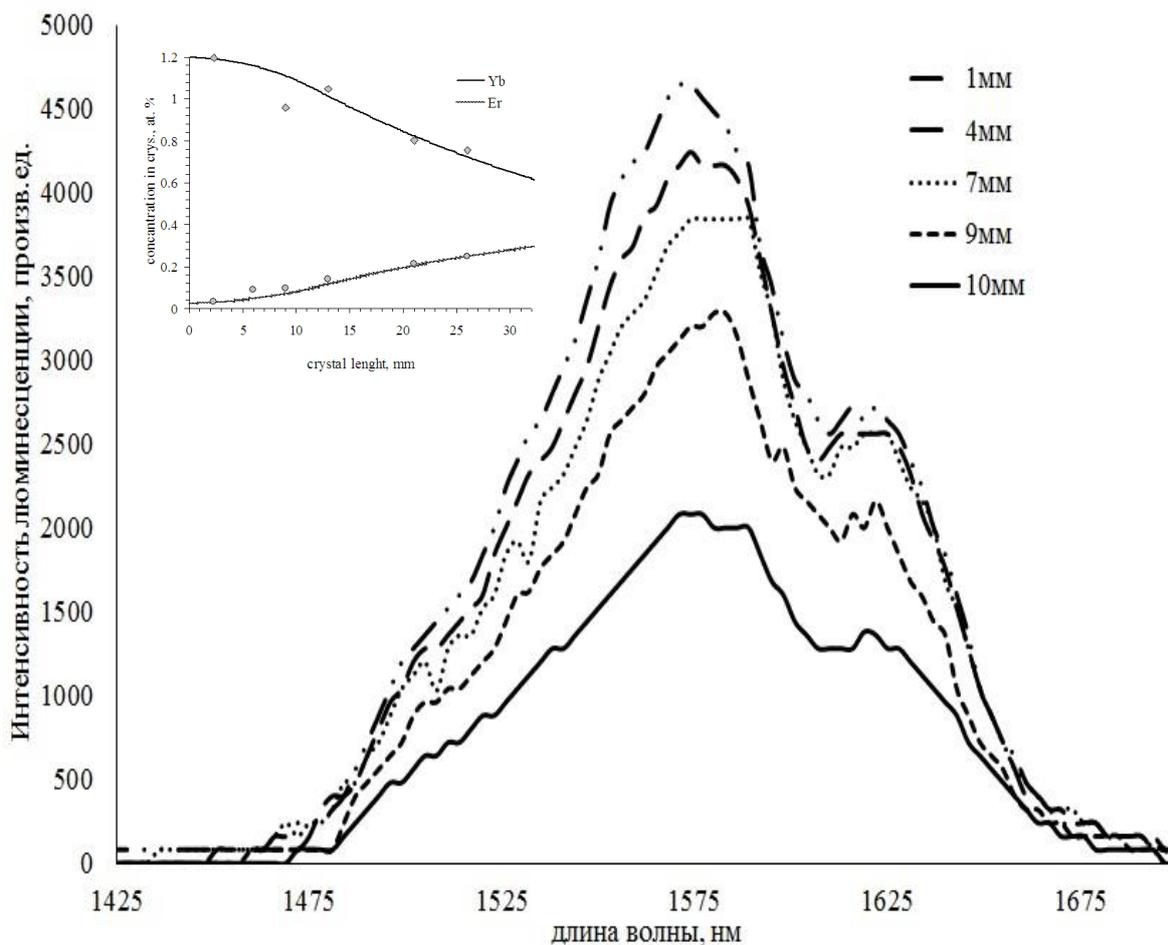


Рисунок 79 – Характерные спектры излучения, измеренные в произвольных координатах кристаллической пластинки в соответствии с концентрационным профилем оптических центров Er (вставка в верхнем левом углу)

Установлено, что интенсивность излучения процесса ап-конверсии полностью коррелирует с изменением концентрации оптических центров вдоль концентрационного профиля ионов Er^{3+} .

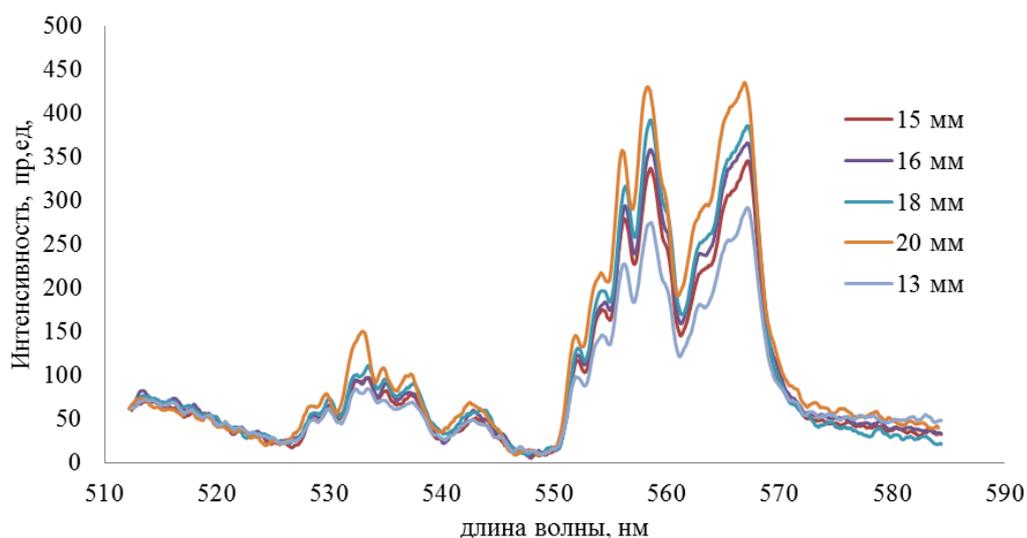


Рисунок 80 – Спектры люминесценции $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ процесса ап-конверсии в зеленой области спектра, измеренные в произвольных координатах кристалла

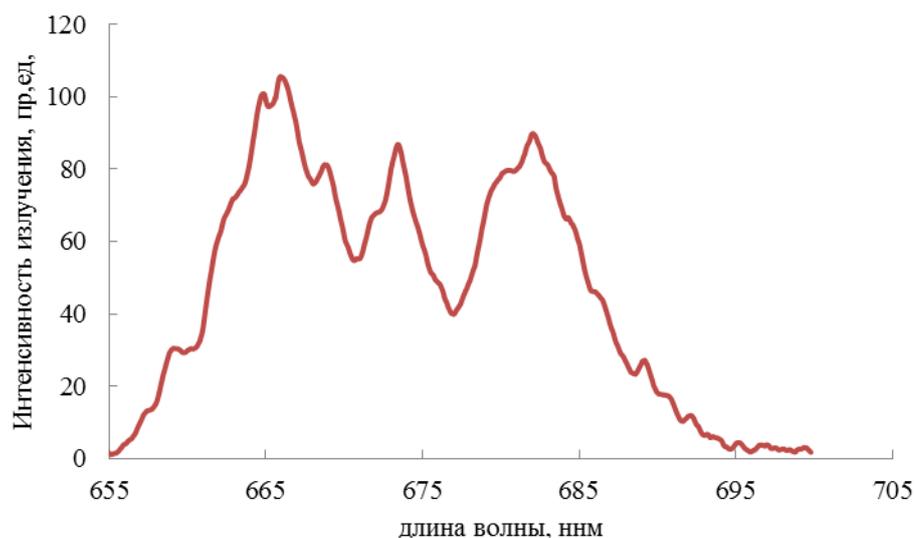


Рисунок 81 – Характерный спектр люминесценции $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ процесса ап-конверсии в красной области спектра, измеренный в произвольной координате кристалла

Ещё одним релаксационным каналом является ап-конверсия излучения в «красной» спектральной части видимого диапазона. На рисунке 81 приведен типичный спектр излучения ионов эрбия в диапазоне 600–700 нм. Измерения спек-

тров видимого диапазона (в области 500–600 нм и в области 600–700 нм) происходило в одинаковых условиях, т.е. без изменения оптической схемы и геометрии расположения кристалла относительно входной щели, ширина которой была равна 0,205 мм, а мощность интенсивности оптической накачки составляла 1,7 Вт. В качестве приемника выступала ПЗС камера для видимого диапазона. Из рисунка 82 видно, что интенсивность излучения процесса ап-конверсии в зеленой области спектра почти на порядок превосходит интенсивности излучения процесса ап-конверсии красной области спектра.

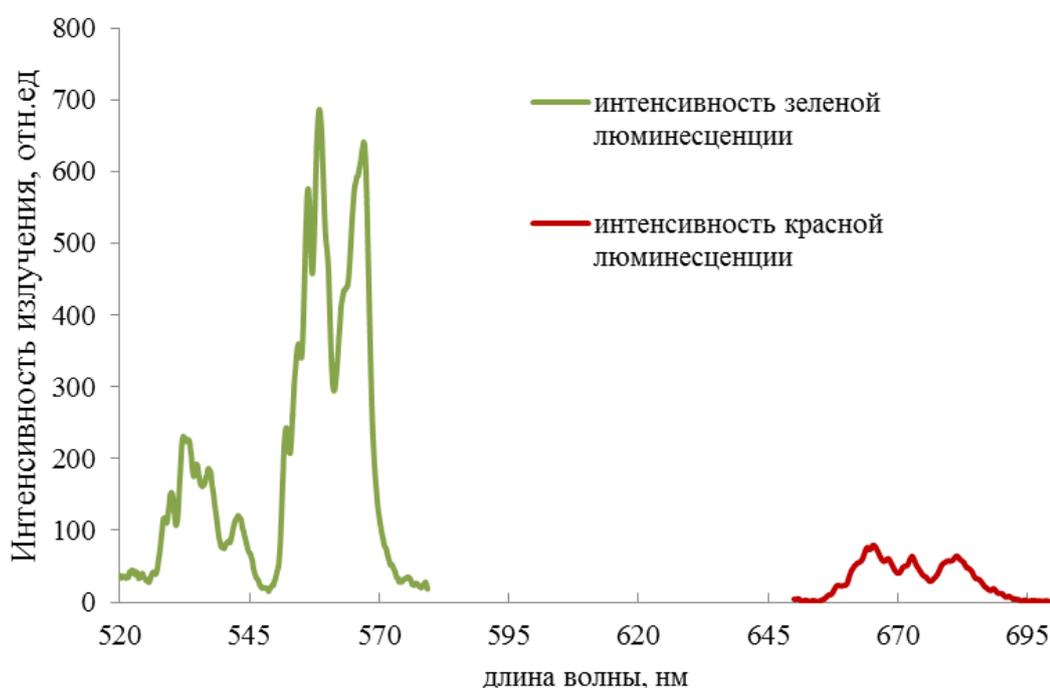


Рисунок 82 – Характерное распределение интенсивности излучения градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ в зеленой и красной спектральных областях

Из представленных результатов спектрального исследования градиентно-активированного кристалла видно, что в отличие от излучения в области 1,5 мкм, интенсивность люминесценции зеленого диапазона возрастает с ростом концентрации оптических центров Er^{3+} .

Для определения квантовой эффективности излучения процесса ап-конверсии в видимом спектральном диапазоне с энергетического состояния $^4S_{3/2}$ были проведены исследования по определению мощности оптического излучения релаксационного канала ап-конверсии. Для этого были проведены измерения мощности спектра излучения стандартного полупроводникового лазера с длиной волны генерации области 980 нм (Рис. 83) и на основании полученных результатов произведен расчет мощности оптического излучения в спектре люминесценции исследуемого градиентно-активированного образца $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$.

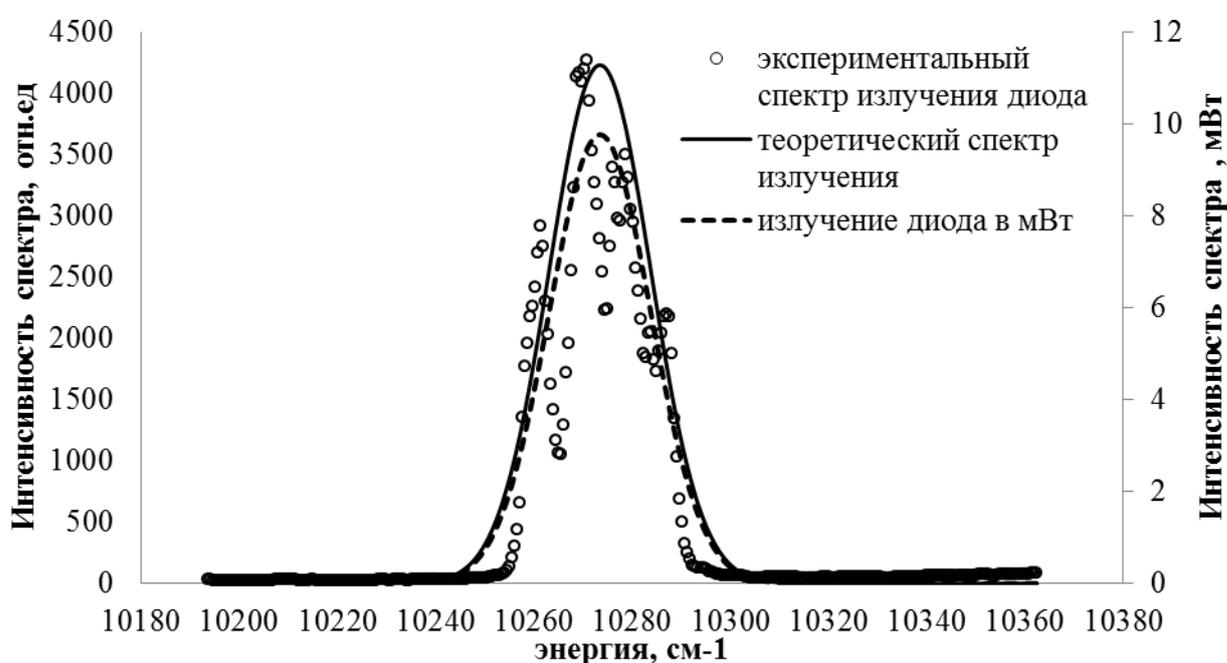


Рисунок 83 – Статистическое распределение измерения мощности оптического излучения и его теоретическая аппроксимация функцией Гаусса

Измерения проводились в условиях сильно зажатых щелях, на решетке 1200 штрихов/мм, которая использовалась в оптической схеме для получения спектров излучения процессов ап-конверсии ионов эрбия в видимой области.

Для определения мощности излучения ап-конверсии ионов Er^{3+} использовался измеритель мощности PM 200 Optical Power and Energy Meter, результаты отображены на рисунке 84.

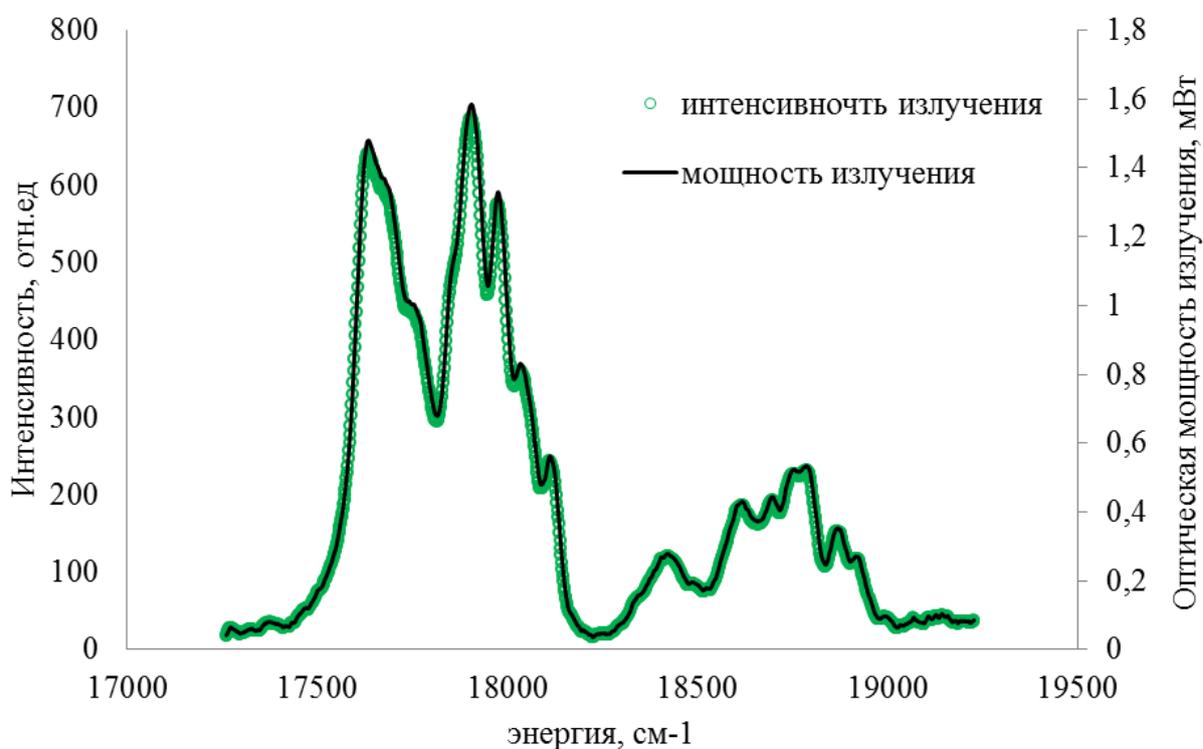


Рисунок 84 – Зависимость интенсивности люминесценции от мощности излучения зеленой люминесценции ап-конверсии ионов Er^{3+}

Несложные расчеты позволяют сделать оценку эффективности излучения процесса ап-конверсии в видимом спектральном диапазоне ионов Er^{3+} , которые показывают, что около 10% от поглощенной энергии исследуемого образца переходит в излучение процесса ап-конверсии с максимумом на 550 нм.

Еще один релаксационный канал – это излучение эрбия в области 3 мкм, спектр которого представлен на рисунке 85. Тенденция изменения интегральной интенсивности данного релаксационного канала относительно концентрационного профиля ионов Er^{3+} так же как и излучение в области 1,5 мкм не соответствует концентрационному профилю оптического центра.

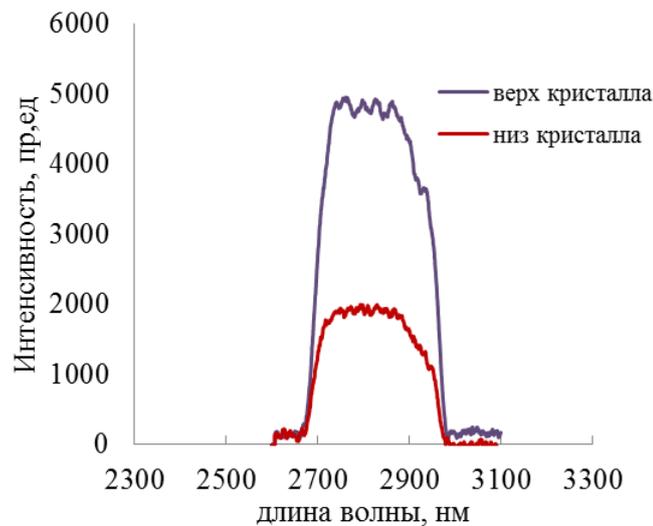


Рисунок 85 – Спектры излучения Er^{3+} в области 3 мкм, измеренные в различных координатах кристалла

Используя методику оценки эффективности излучения для процессов ап-конверсии ионов эрбия, были получены результаты по эффективности излучения в области 1,5 мкм. На рисунке 86 представлены спектры мощности оптического излучения произвольной координаты градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ при различных мощностях оптической диодной накачки. По оценкам квантовая эффективность в области 1,5 мкм составляет порядка 70% для накачки оптического излучения в 980 нм.

После получения спектров люминесценции всех релаксационных излучательных каналов ионов Er^{3+} вернемся к излучению взаимодействия в системе ионов $\text{Yb} \leftrightarrow \text{Er}$ в области 1,5 мкм. Определим зависимость интегральной энергии излучения для каждого из спектров люминесценции в области 1400–1700 нм от координаты исследуемого образца.

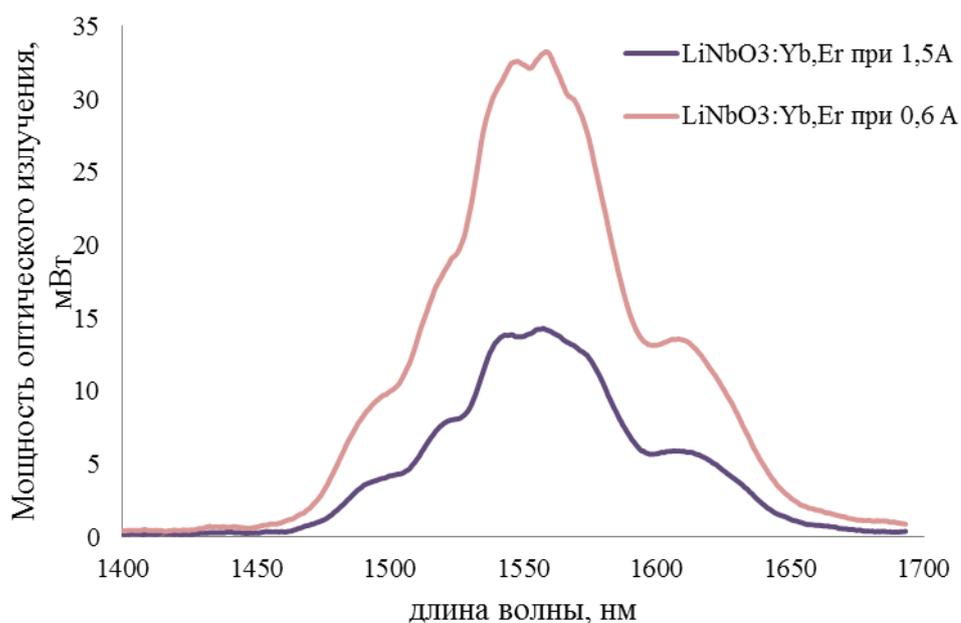


Рисунок 86 – Спектры мощности оптического излучения в спектральной области 1400–1700 нм градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$, измеренные при различных уровнях мощности излучения оптической накачки

На рисунке 87 представлена корреляция зависимостей интегральной интенсивности излучения градиентно-активированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ в области 1,5 мкм от координаты пластинки.

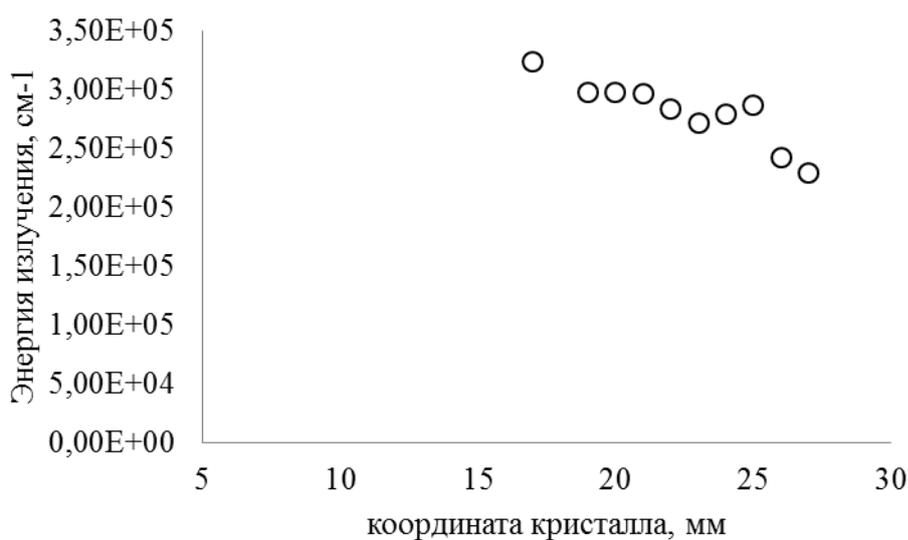


Рисунок 87 – Зависимость интегральной интенсивности излучения градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ в спектральной области 1400–1700 нм от координаты кристалла

Учитывая, что вид концентрационного профиля ионов Er в исследуемом образце описывается плавно нарастающей функцией (концентрация Er растет по мере увеличения координаты исследуемой пластинки, гл. 2), то ожидаемого соответствия изменения интенсивности с концентрацией оптических центров в данном случае не наблюдается.

Противоположная картина наблюдается для градиентно-активированных кристаллов с единственной оптической примесью $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$. Как показали результаты спектрально-люминесцентного анализа, в исследуемом образце интегральная интенсивность и в спектрах поглощения и в спектрах люминесценции (во диапазонах: 500–700 нм; 1400–1700 нм; 2500–3200 нм) полностью коррелирует с концентрационными профилями оптических центров Er^{3+} . На рисунках 88–89 представлены результаты исследований корреляции зависимости интегральных интенсивностей в процессах поглощения и излучения в различных спектральных диапазонах от концентрационного профиля.

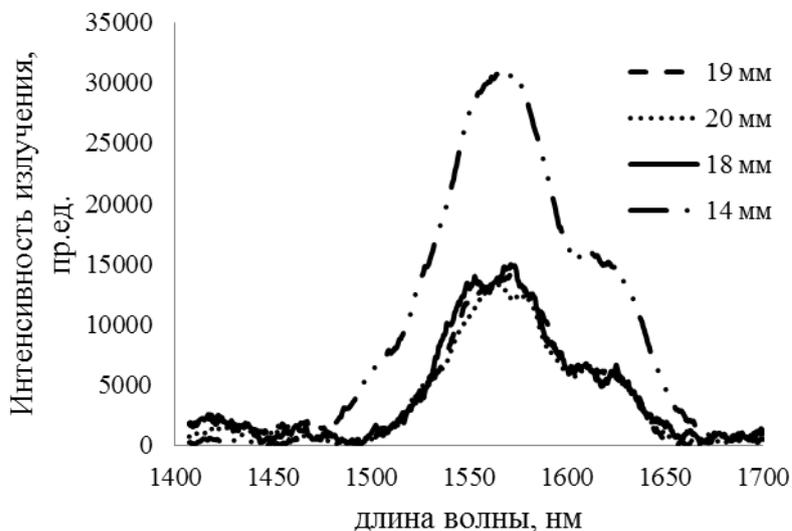


Рисунок 88 – Спектры люминесценции градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$, измеренные в произвольных координатах исследуемого образца

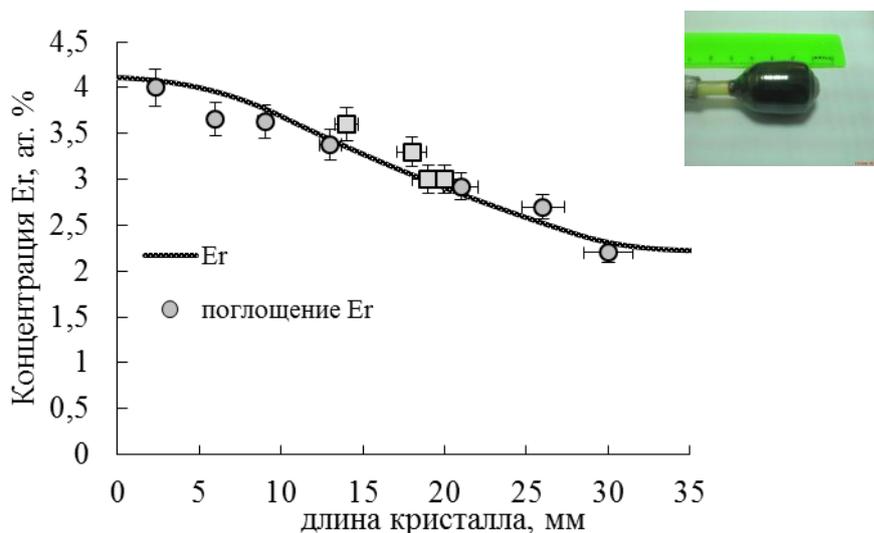


Рисунок 89 – Зависимость интегральных интенсивностей в спектрах поглощения и люминесценции градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ (фото кристалла на вкладке) от продольной координаты кристалла и концентрационного профиля оптического центра

Процедура сенсбилизации эрбиевых кристаллических и стеклянных матриц ионами иттербия является уже традиционной, так как она позволяет достичь высокой эффективности накачки активных элементов и высокую квантовую эффективность 1,5 мкм излучения [118, 126, 158, 169, 217, 244 и др.]. Такие параметры достигаются за счет эффективного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между системой атомов доноров (Yb^{3+}) и акцепторов (Er^{3+}) в активированных средах. Это служит основанием для интерпретации наших результатов об отсутствии корреляции между интегральными интенсивностями излучения в области 1,5 мкм в градиентно-активированном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ с концентрационным профилем Er.

На рисунке 90 представлен результат сопоставления излучения в области 1,5 мкм с концентрационным профилем доноров.

Как видно из рисунка, результаты с высокой точностью повторяют контур концентрационного профиля.

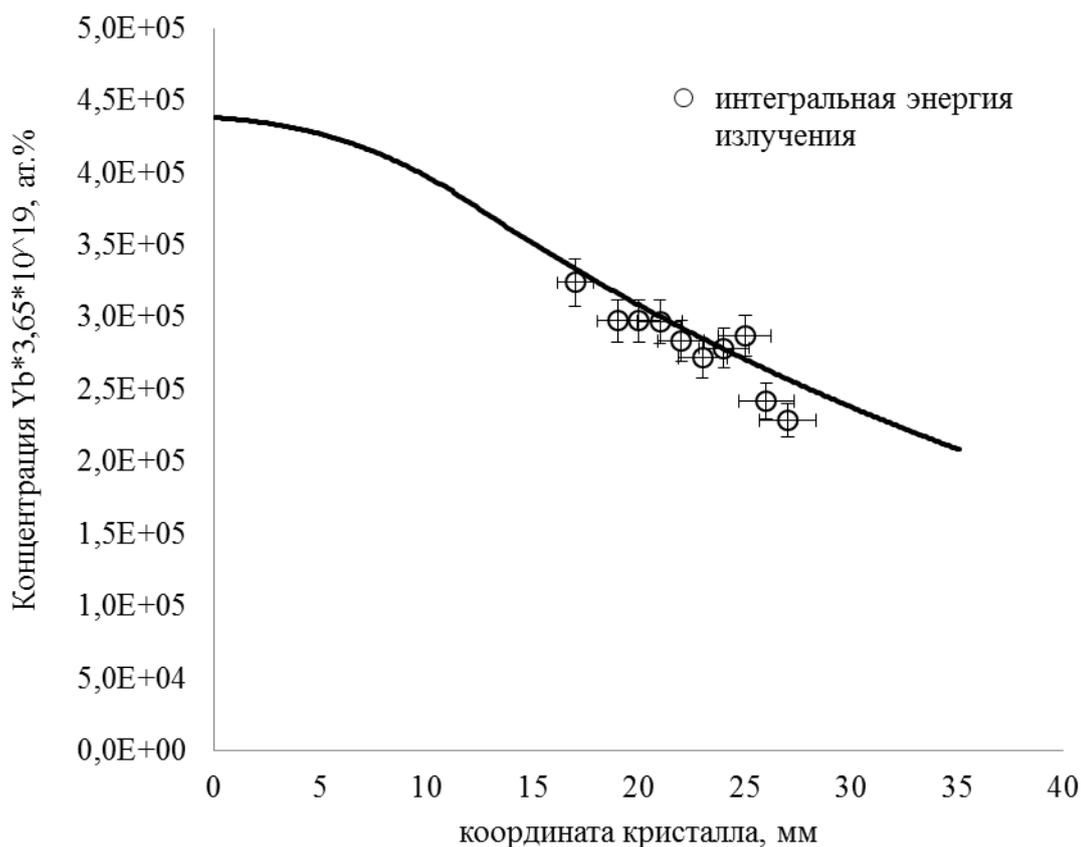


Рисунок 90 – Зависимость интегральной интенсивности излучения в области 1,5 мкм от координаты градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}, \text{Yb}$ и концентрационного профиля ионов-доноров Yb^{3+}

Таким образом, было обнаружено, что в градиентно-активированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}, \text{Yb}$ излучение ионов эрбия в области 1,5 мкм не согласуется с концентрацией оптических центров Er^{3+} , а коррелирует с концентрационным профилем ионов Yb. Это позволяет сделать предположение о сильном взаимодействии в системе $\text{Yb} \leftrightarrow \text{Er}$, которое объясняется безызлучательным переносом энергии электронного возбуждения в донорно-акцепторном взаимодействии оптических центров. В качестве доноров в указанной системе традиционно рассматриваются ионы Yb^{3+} а в роли акцепторов выступают ионы Er^{3+} . Результат соответствия спектрально-люминесцентных свойств градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}, \text{Yb}$ с концентрационными профилями оптических примесей Yb^{3+} и Er^{3+} представлен на рисунке 91.

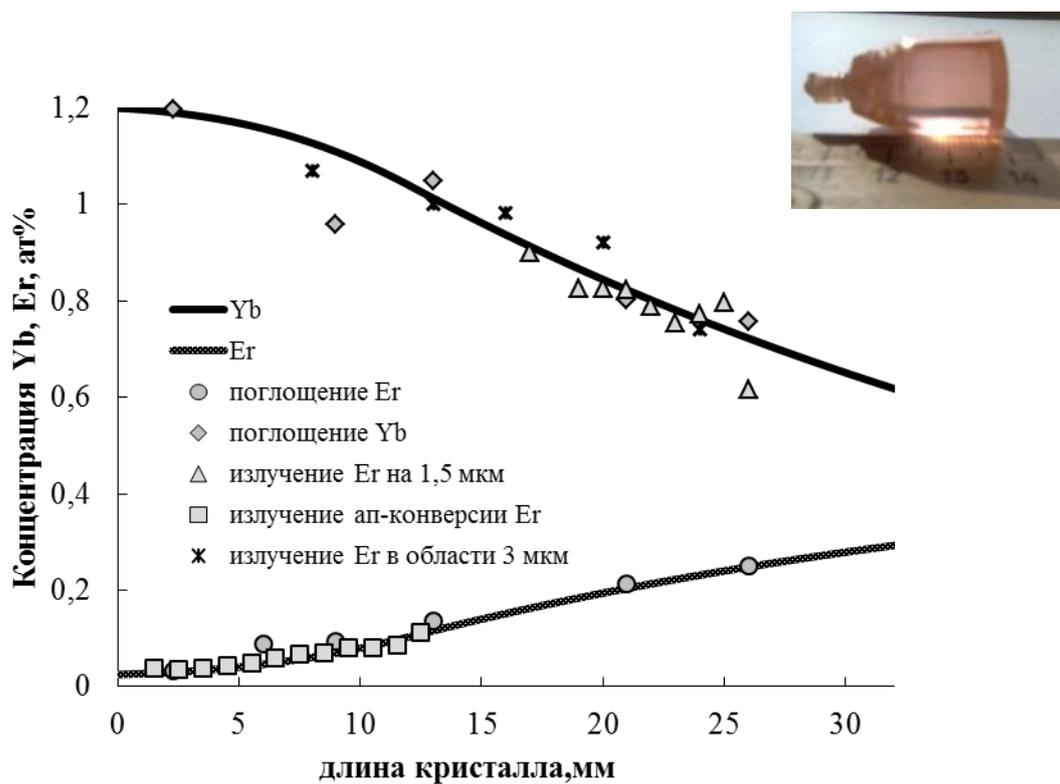


Рисунок 91 – Зависимость интегральных интенсивностей процессов поглощения и люминесценции в различных спектральных диапазонах градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ (фото на вставке) от координаты кристалла и концентрационных профилей оптических центров Er^{3+} и Yb^{3+}

Выводы к главе 5:

1. Установлено, что в градиентно-активированном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Yb, Mg}$ ($R = 0,99$) с плавно меняющимся концентрационным профилем ионов Mg^{2+} от 0 ат.% до 3 ат.% и плавно меняющимся концентрационным профилем ионов Yb^{3+} от 0,36 ат.% до 0,3 ат.% наряду с оптическим центром Yb_{Li} существует примесный комплекс, в состав которого входят оптический центр Yb_{Li} и структурный дефект междоузельного Mg^{2+} . Установленный факт подтверждается проведенными спектральными исследованиями ИК-колебаний ОН-групп, КР спектроскопией, а также люминесцентно-кинетическими исследованиями.

2. Впервые установлены закономерности влияния концентрационных профилей оптических центров ионов Yb^{3+} и/или Er^{3+} на спектрально-

люминесцентные свойства градиентно-активированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (концентрационный профиль ионов Er^{3+} изменяется в пределах от 4,2 ат.% до 2,2 ат.%) и $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ (концентрационный профиль ионов Yb^{3+} изменяется в пределах от 1,2 ат.% до 0,6 ат.%; концентрационный профиль ионов Er^{3+} изменяется в пределах от 0,03 ат.% до 0,3 ат.%). Впервые определено, что в градиентно-активированном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ свойства излучательных релаксационных каналов ионов Er^{3+} в спектральной области 1,5 мкм и 3 мкм не соответствуют изменению его концентрационного профиля.

Глава 6. Исследование процессов излучательного и безызлучательного взаимодействия в системе Yb-Er оптических градиентно-активированных кристаллах LiNbO₃:Yb,Er

6.1. Исследование безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в системе ионов Yb-Er [86, 88, 220, 221, 223]

Как отмечалось в главе 5, данные типы оптических центров являются традиционной парой, для повышения квантовой эффективности сенсibilизированных сред. Как правило, ионы взаимодействуют преимущественно по электростатическому принципу, в приближении очень слабой связи. Прыжковый обменный механизм может вносить вклад в процесс передачи энергии только при высоких концентрациях редкоземельных ионов [21, 134], что более характерно для лазерных иттербий-эربيевых сред, работающих на длине волны 2,9 мкм.

Для идеальных сенсibilизированных лазерных сред, работающих в диапазоне длин волн вблизи 1,5 мкм кинетические уравнения без учета кумулятивных и нелинейных эффектов после достижения равновесия вблизи порога генерации можно записать [220]:

$$W_p(N_d - n_d) - W_{tr}n_d - \frac{n_d}{\tau_d} = 0, \quad (48)$$

$$W_{tr}n_d - \frac{n_a}{\tau_a} = 0, \quad (49)$$

$$\sigma_{abs_a}(N_a - n_a) - \sigma_{loss}N_a = \sigma_{em_a}n_a. \quad (50)$$

где:

N_d и n_d (N_a и n_a) – концентрация невозбужденных и возбужденных доноров Yb³⁺ (акцепторов Er³⁺), соответственно, см⁻³;

σ_{abs_a} и σ_{em_a} – сечение поглощения и эмиссии акцепторов Er^{3+} на длине волны генерации, соответственно, $см^2$;

$\sigma_{loss} = T/(2N_aL)$ – сечение выходных потерь, $см^2$;

T – пропускание выходного зеркала;

L – длина кристалла, $см$;

W_p – скорость накачки доноров, $с^{-1}$;

W_{tr} – эффективная скорость переноса энергии от доноров Yb^{3+} к активным центрам Er^{3+} , $с^{-1}$:

$$W_{tr} = W_m + \gamma^2, \quad (51)$$

γ – макропараметр переноса энергии электронного возбуждения от доноров к акцепторам (постоянная Ферстера), $с^{-1/2}$:

$$\gamma = \frac{4}{3} \pi^{3/2} \sqrt{C_{da}} N_a (1 - \beta), \quad (52)$$

W_m – вероятность миграции возбуждений по донорам, $с^{-1}$:

$$W_m = \pi \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{3/2} \sqrt{C_{dd} C_{da}} N_d N_a (1 - \beta). \quad (53)$$

Величина $\beta = n_a/N_a$ выражает относительную концентрацию возбужденных акцепторов, которая уменьшается в процессе перекачки энергии от доноров.

τ_d, τ_a – время затухания люминесценции доноров Yb^{3+} акцепторов Er^{3+} , соответственно.

Величины C_{dd} и C_{da} являются микропараметрами, определяющими эффективность переноса энергии. Их значение определяется интегральным перекрытием спектров поглощения и излучения доноров и акцепторов, а размерность имеет вид $см^6 с^{-1}$ [21]:

$$C_{dd} = \frac{3}{8} \frac{c}{\pi^4 n^2} \int_0^\infty \sigma_{em_d}(\lambda) \sigma_{abs_d}(\lambda) d\lambda, \quad (54)$$

$$C_{da} = \frac{3}{8} \frac{c}{\pi^4 n^2} \int_0^\infty \sigma_{em_d}(\lambda) \sigma_{abs_a}(\lambda) d\lambda, \quad (55)$$

где:

n – коэффициент преломления среды;

c – скорость света.

Выделим из относительной населенности акцепторов β слагаемые, связанные с процессом реабсорбции люминесценции, β_{ra} , и потерями на выходе из активной среды, β_{loss} [135]:

$$\beta = \beta_{ra} + \beta_{loss} = \frac{\sigma_{abs}}{(\sigma_{abs} + \sigma_{em})} + \frac{\sigma_{loss}}{(\sigma_{abs} + \sigma_{em})}. \quad (56)$$

Из выражений (48–56) следует, что соотношение концентраций возбужденных доноров и акцепторов не зависит от величины β и времени жизни доноров τ_d :

$$\frac{n_d}{n_a} = \frac{1}{\tau_a W_{tr}}. \quad (57)$$

Квантовую эффективность переноса энергии обозначим как η :

$$\eta = \frac{W_{tr}}{W_{tr} + 1/\tau_d}. \quad (58)$$

Выразим скорость накачки W_p из уравнения (48), заменив параметр n_d его функциональной зависимостью от n_a (57), и перепишем получившийся результат, используя величины β и η [135]:

$$W_p = \frac{W_{tr}}{\eta \left(\frac{N_d \tau_a W_{tr}}{N_a \beta} - 1 \right)}. \quad (59)$$

Исходя из общей формулы пороговой плотности мощности накачки, получаем выражение для рассматриваемого случая [135]:

$$I_{thr} = \frac{W_p hc}{\lambda_p \sigma_p} = \frac{W_{tr} hc}{\eta \lambda_p \sigma_p \left(\frac{N_d \tau_a W_{tr}}{N_a \beta} - 1 \right)}, \quad (60)$$

где:

σ_p – эффективное сечение поглощения накачки ионами предлазерного уровня:

$$\sigma_p = \sigma_{abs_a} \eta + \sigma_{abs_d}; \quad (61)$$

Таким образом, из формул (53–61) следует, что эффективность переноса энергии η и пороговая интенсивность накачки I_{thr} имеют сложные нелинейные зависимости от концентраций как доноров (Yb^{3+}), так и акцепторов (Er^{3+}).

Аналогично можно найти порог насыщения:

$$I_{sat} = \frac{hc}{\eta \lambda_p \sigma_p \tau_a} \quad (62)$$

Эта величина отличается от интенсивности насыщения одноактивированной среды тем, что в знаменателе вместо сечения поглощения активных центров стоит произведение сечения поглощения доноров на квантовый выход переноса энергии от доноров к акцепторам. Это произведение можно назвать приведенным сечением поглощения накачки сенсibilизированной среды $\sigma_p^* = \eta \sigma_p$. Выражение (62), несмотря на внешнее сходство с аналогичным выражением для порога генерации одноактивированной среды, отличается от него тем, что величина η , которая стоит в знаменателе, содержит в себе скорость переноса энергии. Величина η зависит

от инверсии населенности β и падает при повышении этого параметра. В результате порог генерации сверхлинейно связан с параметром β . По тем же причинам порог генерации сенсibilизированной среды экстремально зависит от параметра концентрации акцепторов N_2 [135].

В таблице 17 приведены генерационные параметры в рамках предложенной модели, описанной аналитическими уравнениями (48–62) для однородно активированных лазерных сред с для 1,5 мкм излучения. На рисунке 92 приведен график зависимости пороговой мощности накачки кристаллов от концентрации акцепторов – ионов Er^{3+} , при условии оптимизированных концентраций доноров (Табл. 17). В состав анализируемых оптических сред в структуру рисунка введен параметр для однородно легированного кристалла ниобата лития. Из анализа приведенных зависимостей следует, что кристаллы $\text{CaGd}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (CGCS) по расчетным значениям порогов генерации превосходят кристаллы $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ (LSB) и $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$ (YCOB) (величина пороговых значений кристаллов CGCS ($I_p = 2,2$ кВт/см²) намного ниже, чем для LSB ($I_p = 3,1$ кВт/см²) и YCOB ($I_p = 2,5$ кВт/см²)).

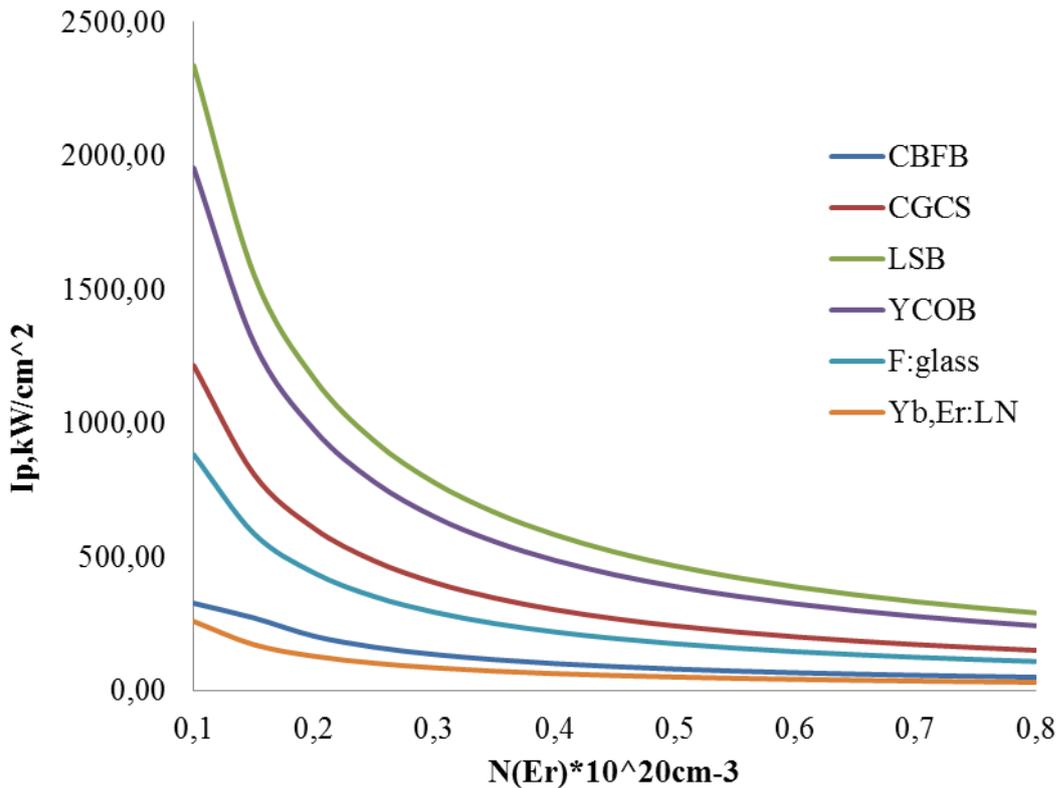


Рисунок 92 – Зависимость пороговых значений интенсивностей накачки лазерных сред от концентрации акцепторов, рассчитанные в соответствии с уравнениями (48–62) по данным из таб. 17

Из рисунка 92 следует, что кристаллы CaBaFBO_3 (CBFB) по величине пороговой мощности накачки генерационного процесса не уступают фосфатным стеклам. В рамках используемой упрощенной модели не учитываются потери, связанные с взаимодействием доноров Yb^{3+} с возбужденными до уровня ${}^4I_{11/2}$ акцепторами Er^{3+} , в результате которого система поднимается до уровня ${}^4S_{3/2} \text{Er}^{3+}$. Такие потери имеют место в фосфатных стеклах и проявляются в виде излучения видимого спектрального диапазона («зеленое» излучение), которое сопровождает работу непрерывного лазера. Следует, однако, подчеркнуть, что такие потери прямо связаны с населенностью уровня ${}^4I_{11/2} \text{Er}^{3+}$, а она, в свою очередь, прямо зависит от его времени жизни. Поскольку в боратах вследствие сильно выраженной многофононной безызлучательной релаксации время жизни уровня ${}^4I_{11/2} \text{Er}^{3+}$ много меньше, чем в фосфатных стеклах, то при прочих равных условиях кумуляция энергии в первых выражена слабее, чем во вторых.

Таблица 17 – Спектрально-люминесцентные и лазерные параметры однородно активированных сред для 1,5-мкм лазеров [135]

	F. Glass [219]	Yb,Er:YCOB [222-223]	Yb,Er:LSB [217]	Yb,Er,:CGCS [150]	Yb,Er:CBFB [216, 218]
λ_p , (μm)	0.97	0.90	0.97	0.93	0.92
σ_p , (10^{-21}cm^2)	2.00	4.00	4.00	5.4	11.0
λ_{em} , (μm)	1.53	1.54	1.56	1.56	1.59
σ_a (10^{-21}cm^2)	5.2	4.6	4.4	4.0	1.2
σ_e (10^{-21}cm^2)	5.0	4.0	5.2	6.5	5.0
β_{min}	0.51	0.47	0.46	0.38	0.2
$\tau_{Er} \text{ } ^4\text{I}_{11/2}$ (μs)	1	<0.1	<0.1	0.42	<0.1
$\tau_{Er} \text{ } ^4\text{I}_{13/2}$ (ms)	9.0	1.27	0.68	0.9	0.98
τ_{Yb} (ms)	1.15	2.2	2.4	0.420	1.35
$N_1(N_{Yb})$, (10^{20}cm^{-3})	15	9.4	6.7	7.2	8.0
Cda , (cm^6c^{-1})	$2.9 \cdot 10^{-40}$	$7.8 \cdot 10^{-39}$	$4.16 \cdot 10^{-39}$	$7.7 \cdot 10^{-38}$	$3.3 \cdot 10^{-37}$
Cdd , (cm^6c^{-1})	$2.2 \cdot 10^{-39}$	$5.1 \cdot 10^{-40}$	$3.5 \cdot 10^{-38}$	$1.15 \cdot 10^{-39}$	$1.5 \cdot 10^{-41}$
I_{sat} , (kW/cm^2)	11.5	43.9	76	30.8	20.3
$\beta_{min} I_{sab}$ (kW/cm^2)	5.89	20.8	34.9	16.9	4.1
I_p , (kW/cm^2) (T=0.03, L=0.2cm)	0.78	2.5	3.1	2.2	0.62
$N_2 \text{ optimal}$ (10^{19}cm^{-3})	7	5	2.5	4.5	4

Из представленной модели следует, что порог непрерывной генерации обратно пропорционален времени жизни накопительного уровня $^4\text{I}_{13/2} \text{Er}^{3+}$. Это время жизни в кристаллах с пониженной симметрией кристаллической структуры, как правило, меньше, чем в фосфатных стеклах. В кристаллах боратов квантовый выход люминесценции с этого уровня меньше единицы, поэтому наблюдаются особенно малые значения времени жизни $^4\text{I}_{13/2} \text{Er}^{3+}$. Например, как следует из таблицы, в кристаллах LSB оно составляет всего 0,68 ms, что почти в 20 раз ниже, чем в фосфатном стекле (9,0 ms). По остальным параметрам кристаллы LSB ($\sigma_e = 5,2 \cdot 10^{-21} \text{cm}^2$; $\beta_{min} = 0,46$) не намного, превосходят фосфатные стекла ($\sigma_e = 5,0 \cdot 10^{-21} \text{cm}^2$; $\beta_{min} = 0,51$), поэтому и характеризуются намного более высокими порогами непрерывной генерации ($I_{pLSB} = 3,1 \text{ кВт}/\text{см}^2$; $I_{pF-glass} = 0,78 \text{ кВт}/\text{см}^2$).

Время жизни лазерного уровня в кристаллах CBFB уступает фосфатным стеклам примерно в 10 раз. Вместе с тем, сечению поглощения на длине волны

накачки в СВФВ (в одной из поляризаций) превосходят фосфатные стекла более чем в 5 раз. Квантовый выход передачи энергии в СВФВ высокий и при низких уровнях возбуждения приближается к 100 % [144, 173, 165, 178, 210, 235, 254]. С ростом уровня возбуждения скорость переноса энергии падает, но, поскольку параметр β_{min} в СВФВ низкий (см. Табл. 17), то, как показывает анализ, приведенное сечение поглощения $\sigma_p^* = \eta \sigma_p$ остается высоким и в этом случае. Параметр трехуровневости (минимальные трехуровневые потери) β_{min} в СВФВ рекордно низкий среди всех известных кристаллических матриц и составляет 0,2, что более чем в 2,5 раза ниже, чем в фосфатных стеклах. В результате совокупного действия указанных факторов пороги генерации кристаллов СВФВ с иттербием и эрбием не превосходят порогов генерации фосфатных стекол.

Особое внимание обращает на себя зависимость пороговой интенсивности накачки, от концентрации акцепторов в ниобате лития, с традиционным однородным легированием кристалла. Это может быть основанием для рассмотрения его в качестве эффективной лазерной среды для 1,5 мкм генерации. Таким образом, была проведена оценка эффективностей генерационных параметров в рамках приближения уравнений скоростного баланса без учета кумулятивных и нелинейных эффектов, при помощи которого получено выражение для порога генерации идеализированной сенсibilизированной лазерной среды; введен параметр приведенное сечение накачки, который учитывает эффективность переноса энергии от доноров к акцепторам. При помощи вычислений в рамках единой методики показано, что по порогам генерации в непрерывном режиме кристаллы Yb,Er,Ce:CGS и СВФВ:Yb,Er и LiNbO₃:Yb,Er приближаются к фосфатным стеклам.

6.2. Процессы безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в оптических градиентно-активированных кристаллах LiNbO₃:Yb,Er

Рассмотрим результаты экспериментальных исследований процессов безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в системе Er-Yb гра-

диентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ характеристики концентрационных профилей которого рассмотрены в главе 2, а его спектрально-люминесцентные свойства исследованы в главе 5. Теоретическое описание полученных результатов будет основываться на модели, представленной в п. 6.1.

На рисунке 93 приведен пример кинетики затухания люминесценции Yb , измеренной на длине волны 970 нм после возбуждения YAG:Nd -лазера на длине волны генерации 1,064 мкм. На рисунке 94 представлены экспериментальные данные по измерению кинетики затухания люминесценции Yb^{3+} при комнатной температуре, которые регистрировались на длине волны 970 нм после возбуждения импульсом основной гармонике YAG Nd лазера с длиной волны генерации 1,064 нм. Измерения проводились по всей длине монокристаллической пластины с шагом 2 мм. В процессе обработки экспериментальных данных была получена зависимость люминесцентного времени жизни ионов Yb^{3+} от концентрации иттербия в кристалле.

В таблице 18 приведены полученные из экспериментальных данных и обработанные в рамках теории прыжкового механизма Ферстера-Декстера-Галанина [21] параметры переноса энергии электронного возбуждения в системе донорно-акцепторного взаимодействия Yb-Er относительно концентраций примесных ионов.

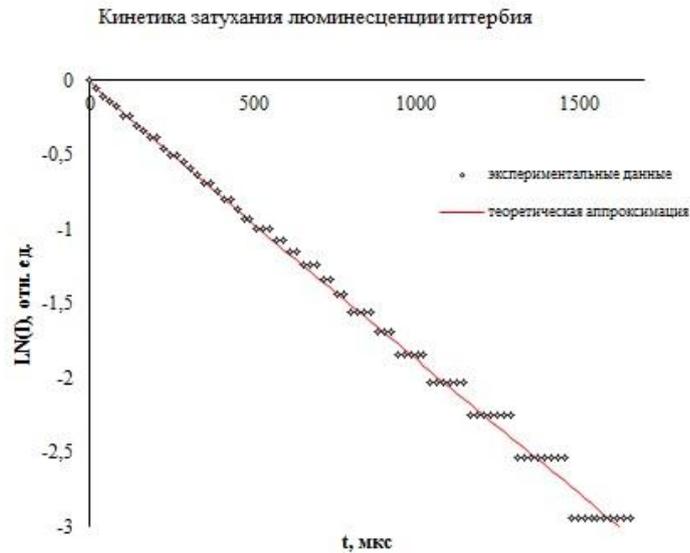


Рисунок 93 – Кинетика затухания люминесценции ионов Yb^{3+} в градиентно-активированном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}, \text{Yb}$, в логарифмическом масштабе и ее теоретическая аппроксимация в рамках теории Ферстера-Декстера (красная линия)

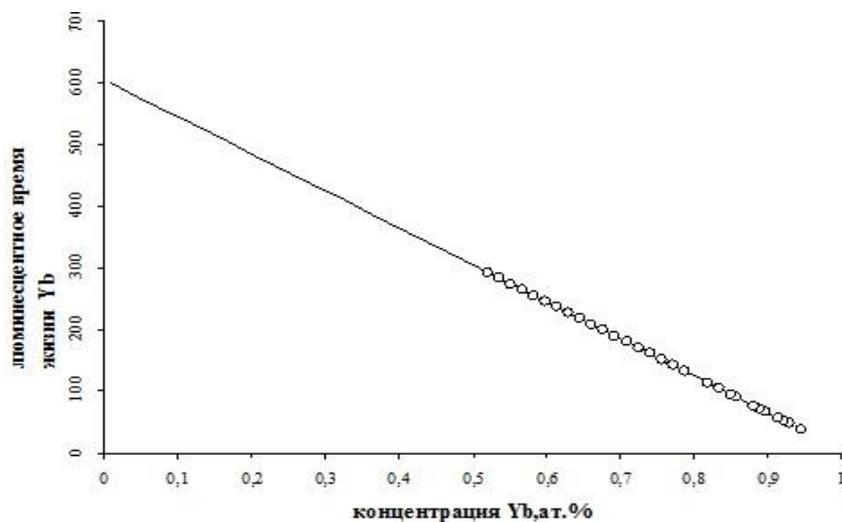


Рисунок 94 – Экстраполяция зависимости люминесцентного времени жизни ионов Yb^{3+} в градиентно-активированном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}, \text{Yb}$ к нулевой концентрации ионов Yb^{3+}

Определение люминесцентного времени жизни ионов иттербия, при концентрациях, стремящихся к нулю ($\tau_{\text{Yb}} = 629,294$ мкс) обусловлена необходимостью учета эффекта реабсорбции в системе доноров Yb при определении эффективности переноса энергии электронного возбуждения.

Таблица 18 – Параметры донорно-акцепторного взаимодействия в системе Er-Yb в градиентно-активированном кристалле LiNbO₃:Er, Yb

№, п/п	Концентрация Er, *10 ¹⁹ , см ⁻³	Концентрация Yb, *10 ²⁰ , см ⁻³	W _m (Yb-Er), с ⁻¹	γ, см ³ /с	1/τ _{Yb} , с ⁻¹	η, %
1	1,29	1,639	74,14	1,57	1589,08	4,6
2	1,68	1,580	93,04	2,05		5,8
3	2,14	1,490	111,91	2,61		7,0
4	2,59	1,431	129,87	3,15		8,1
5	3,01	1,342	141,4	3,66		8,9
6	3,40	1,312	156,27	4,14		9,8
7	3,94	1,222	168,89	4,80		10,8
8	4,11	1,192	171,8	5,0		11,0
9	4,34	1,103	171,42	5,4		11,2
10	4,74	1,043	173,24	5,77		11,5
11	5,02	0,983	173,09	6,11		11,7

Рассчитанные по экспериментальным данным микропараметры переноса энергии электронного возбуждения имеют следующие значения: $C_{dd} = 5,04 \cdot 10^{-38}$ см⁶/с и $C_{da} = 2,69 \cdot 10^{-40}$ см⁶/с. Такое относительно низкое значение микропараметра C_{da} по сравнению с микропараметром C_{dd} объясняется наличием нескольких релаксационных каналов для системы Yb-Er наряду с прямым переносом энергии от доноров к акцепторам. Подробно о релаксационных каналах и квантовой эффективности некоторых из них было подробно рассказано в главе 5.

На рисунке 95 представлена зависимость квантовой эффективности переноса энергии электронного возбуждения (формула 58) от отношения концентрации доноров к акцепторам.

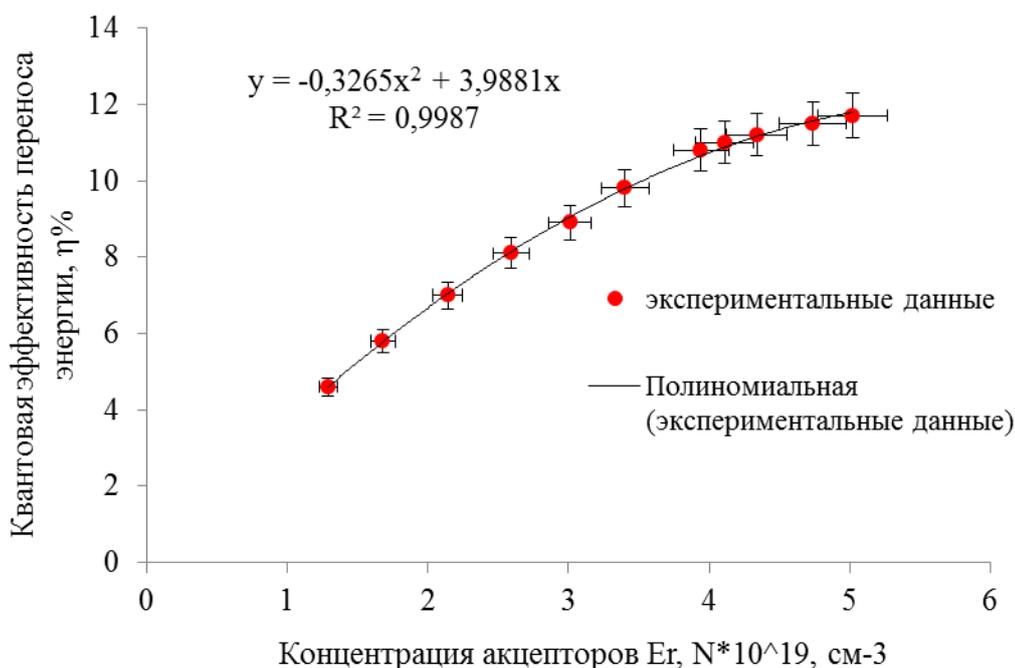


Рисунок 95 – Зависимость квантовой эффективности переноса энергии электронного возбуждения от концентрации акцепторов

Из представленных результатов теоретических расчетов видно, что функция эффективности безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в градиентно-активированном кристалле носит характер насыщения от концентрации акцепторов и имеет максимум при значениях концентрации E_r в области $(4-5) \cdot 10^{19}$ см⁻³.

На рисунке 96 представлены результаты моделирования зависимостей скорости переноса энергии электронного возбуждения в системе $Yb \leftrightarrow Er$ от различных видов функций концентрационных профилей оптических центров. В случае постоянной концентрации для расчетов использовали следующие значения: концентрация доноров Yb^{3+} составляет $N_{Yb} = 1,2 \cdot 10^{20}$ см⁻³, концентрация ионов-акцепторов Er^{3+} составляет $N_{Er} = 10^{19}$ см⁻³. Концентрационные профили оптических центров выбирали исходя из реального кристалла (гл. 2, п. 2.3).

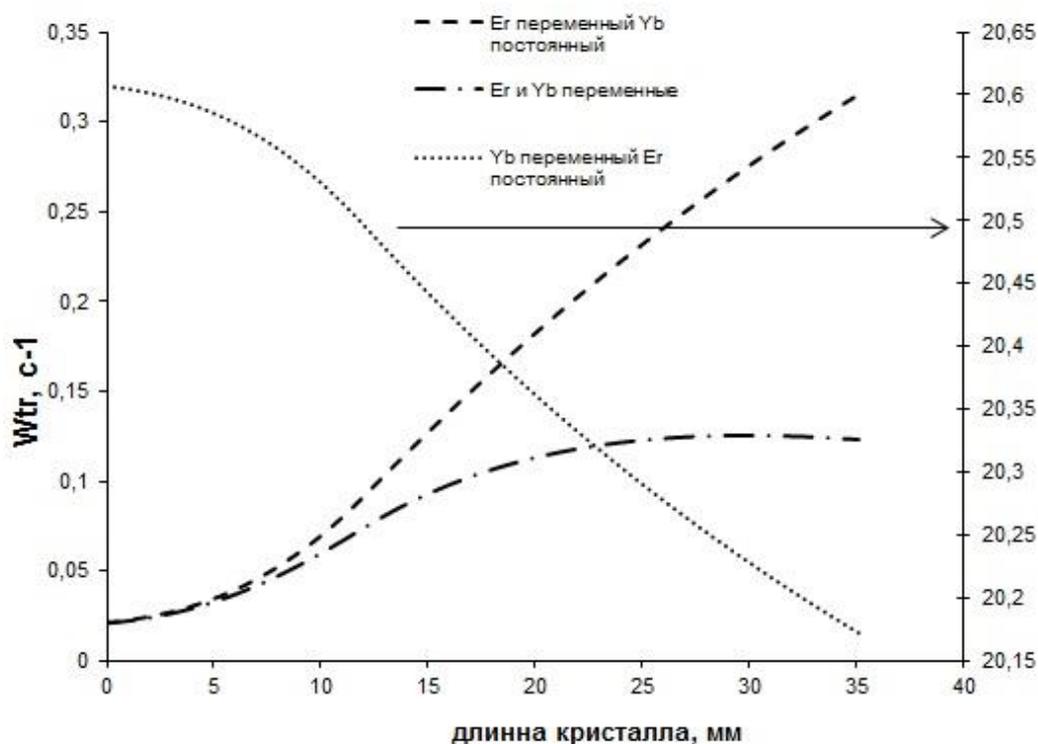


Рисунок 96 – Зависимости величины скорости переноса энергии электронного возбуждения в системе Yb-Er от продольной координаты градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}, \text{Yb}$ при различных сочетаниях концентрационных профилей оптических центров

Из представленных зависимостей на рисунке 96 видно, что при наличии одновременно двух концентрационных профилей оптических центров доноров и акцепторов, безызлучательная скорость переноса энергии электронного возбуждения между ионами Yb-Er достигает эффекта насыщения на половине длины активного элемента. Данный эффект позволяет создать условия инверсной населенности за один проход оптической накачки внутри резонатора уже на половине длины активного лазерного элемента, что обеспечит увеличение квантовой эффективности продольной накачки градиентно-активированных кристаллов на более, чем 20% [102].

6.3. Исследование динамики населенностей уровней в системе доноров (Yb) и акцепторов (Er) в оптическом градиентно-активированном кристалле ниобата лития

Результаты, полученные в п. 6.1 показывают, что в процессе переноса энергии электронного возбуждения, при исследованиях квантовой эффективности 1,5 мкм излучения присутствует эффект «насыщения». Помимо этого, наличие нескольких релаксационных каналов в системе взаимодействующих центров Yb ↔ Er является причиной для детального изучения процессов, связанных с изменением населенностей энергетических состояний ионов-акцепторов и ионов-доноров, что позволит оценить квантовые эффективности релаксационных каналов ионов Er.

Исследования, проведенные в главе 5, показали, что излучение ионов-акцепторов в области 1,5 мкм описывается функцией распределения ионов-доноров Yb³⁺ вдоль оси роста кристалл. Функции, описывающие распределение примесей имеют вид (63):

$$C_{Er}(z) = -a'z^3 + b'z^2 + c'z + d' \quad (63)$$

(одна

$$C_{Yb}(z) = az^3 - bz^2 - cz + d \quad \text{формула}$$

63??)

где:

$a', a, b', b, c', c, d', d$ – некоторые константы;

z – координата кристаллической були.

В первом приближении, для объяснения спектрально-люминесцентных свойств градиентно-активированных кристаллов (гл. 5) была рассмотрена физико-математическая модель для однородно легированного кристалла ниобата лития, в котором концентрации оптических центров имеют среднее значение относитель-

но их концентрационных профилей: концентрация Er^{3+} составляет 0,45 ат.%, концентрация Yb^{3+} составляет 2 ат.%. Для рассмотрения вопроса об изменении населенностей релаксационных излучательных каналов предложена схема расположения энергетических уровней, представленных на рисунке 97.

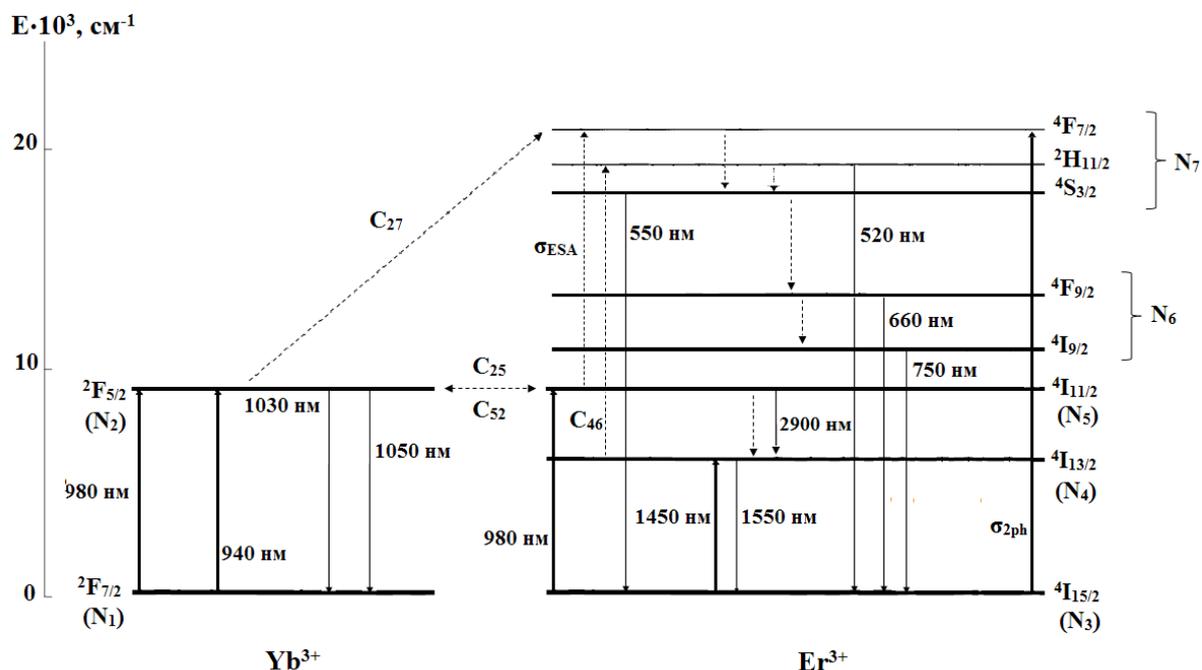


Рисунок 97 – Схема расположения энергетических уровней в системе взаимодействующих оптических центров $\text{Yb} \leftrightarrow \text{Er}$ и возможные переходы между ними

Для разработки модели по определению квантовой эффективности релаксационных каналов в качестве накачки рассматривалась торцевая накачка с длиной волны 980 нм, за счет которой происходит резонансное поглощение энергии ноль-фононной линией ионов Yb^{3+} , а также заселение предлазерного уровня $4I_{11/2}$ (для $\lambda=1,5$ мкм) и верхнего уровня $4F_{7/2}$ ионов Er^{3+} .

Процессы ап-конверсии ионов Er в зеленой ($\lambda = 520$ нм и $\lambda = 550$ нм) и красной ($\lambda = 660$ нм и $\lambda = 750$ нм) спектральных областях, определяются релаксационными процессами уровня $4F_{7/2}$. На рисунке 97 коэффициентами C_{ij} характеризуются параметры процесса резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения, полученные в рамках теории Ферстера-Дерстера. В

предложенной модели, процесс «прямого» резонансного безызлучательного переноса энергии между $\text{Yb} \rightarrow \text{Er}$ характеризуется коэффициентом C_{25} , процесс обратного безызлучательного переноса энергии между $\text{Er} \rightarrow \text{Yb}$, характеризуется коэффициентом C_{52} . Процессы ап-конверсии являются определяющими в заселении верхних энергетических состояний.

В данной модели заселение верхних уровней происходит посредством трех процессов:

1. Процесс безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от иона Yb^{3+} (состояние $^2F_{5/2}$) к ионам Er^{3+} (состояние $^4F_{7/2}$). Данный процесс количественно характеризуется коэффициентом C_{27} , который частично определяет вклад в процесс ап-конверсии в «зеленой» области люминесценции эрбия видимого диапазона.

2. Второй процесс состоит из нескольких этапов:

1) Частично электроны с предлазерного уровня $^4I_{11/2}$ безызлучательно релаксируют на лазерный уровень $^4I_{13/2}$, населенность которого на рисунке 73 обозначена как N_5 . Параметр, который определяет скорость или вероятность такого процесса – W_{54} , с^{-1} ;

2) Ионы эрбия, которые успели релаксировать в процессе накачки до энергетического состояния $^4I_{13/2}$, поглощают фотоны излучения накачки, что вызывает их ап-конверсионный переход на уровень $^4F_{9/2}$. Населенность уровня $^4I_{13/2}$ на рисунке 97 обозначена как N_5 , населенность уровня $^4F_{9/2}$ – N_6 ; параметр, характеризующий скорость или вероятность данного процесса – C_{46} ;

3) Излучение с уровня N_6 в «красной» области излучения видимого диапазона (центральные спектральные линии $\lambda = 660$ нм и $\lambda = 750$ нм).

3. Третий процесс ап-конверсии – это поглощение излучения накачки предлазерным уровнем (сечение возбужденного поглощения с уровня N_5 задается величиной σ_{ESA} , см^2), который завершается ап-конверсией до уровня $^4F_{7/2}$ (зеленое излучение).

Для физико-математического описания данных процессов методом Рунге-Кутты четвертого порядка была использована система кинетических уравнений (64–68) [120], которая описывает кинетику всех рассматриваемых возбужденных состояний (N_2, N_4, N_5, N_6, N_7):

$$\begin{aligned} \frac{dN_2(t)}{dt} = & \sigma_{Yb_{abs}} \varphi(t) N_1(t) + C_{52} N_5(t) N_1(t) - C_{25} N_2(t) N_3(t) \\ & - C_{27} N_5(t) N_2(t) - C_{46} N_4(t) N_2(t) - A_2 N_2(t) \end{aligned} \quad (64)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_4(t)}{dt} = & A_{74} N_7(t) + A_{64} N_6(t) + (A_{54} + W_{54}) N_5(t) \\ & - C_{46} N_4(t) N_2(t) - A_4 N_4(t) \end{aligned} \quad (65)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_5}{dt} = & \left(\sigma_{Er_{abs}} N_3(t) - \sigma_{ESA} N_5(t) \right) \varphi(t) + A_{75} N_7(t) \\ & + (A_{65} + W_{65}) N_6(t) + C_{25} N_2(t) N_3(t) \\ & - C_{52} N_5(t) N_1(t) - C_{27} N_5(t) N_2(t) - A_5 N_5(t) \end{aligned} \quad (66)$$

$$\frac{dN_6(t)}{dt} = (A_{76} + W_{76}) N_7(t) + C_{46} N_4(t) N_2(t) - A_6 N_6(t) \quad (67)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_7(t)}{dt} = & \left(\sigma_{2ph} N_3(t) + \sigma_{ESA} N_5(t) \right) \varphi(t) + C_{27} N_5(t) N_2(t) \\ & - A_7 N_7(t) \end{aligned} \quad (68)$$

где:

A_{ij} – постоянная времени радиационного распада i -ого энергетического состояния в j -ое состояние, c^{-1} ;

W_{ij} – постоянная времени безызлучательного распада i -ого энергетического состояния в j -ое состояние, c^{-1} ;

C_{ij} – коэффициент эффективности переноса энергии, $cm^3 \cdot c^{-1}$;

A_i – постоянная времени распада i -ого энергетического состояния, c^{-1} ;

σ_{Ybabs} , σ_{Erabs} – сечения поглощения ионов иттербия и эрбия на длине волны накачки, соответственно;

σ_{2ph} , σ_{ESA} – сечения ап-конверсионных процессов для ионов эрбия: двухфотонного поглощения и поглощения энергии возбужденными состояниями (ESA – excited-state absorption), соответственно;

$N_i(t)$ – концентрация ионов в i -м энергетическом состоянии (Рис. 2), см^{-3} ;

$\varphi(t)$ – форма временного профиля накачки в единицах плотности потока фотонов, $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$.

Как отмечалось выше, в качестве оптической накачки использовалось излучение лазерного диода, работающего в непрерывном режиме с длиной волны генерации 980 нм и мощностью 20 мВт. Время нарастания мощности накачки до максимального значения составляет порядка 1 мс. Для моделирования профиля оптической накачки была выбрана функция Хэвисайда $\Phi(t)$, вид которой представлен уравнением (55). Размерность профиля оптической накачки соответствует концентрации фотонов в объеме кристалла (см^{-3}).

$$\Phi(t) = \frac{N_{ph0}}{1 + \exp(-2Kt)} \quad (69)$$

где:

$\Phi(t)$ – форма временного профиля накачки в единицах концентрации фотонов в объеме кристалла, см^{-3} .

N_{ph0} – нормирующее значение концентрации фотонов в пучке накачки, см^{-3} ;

K – постоянная нарастания функции Хэвисайда, с^{-1} .

Следует отметить, что в условиях непрерывной накачки без обратной связи для кристалла длиной L выполняется тождество (70)

$$\varphi(t) = \Phi(t) \frac{L}{t} \quad (70)$$

где:

L – оптическая длина кристалла, см;

$t = 1$ с.

Для системы уравнений (64–68) были подобраны начальные условия таким образом, чтобы учесть все три канала поглощения излучения накачки (71–75):

$$N_2(t_0) = \Phi(t_0)(1 - \exp(-\sigma_{Yb_{abs}} N_{Yb} L)) \quad (71)$$

$$N_4(t_0) = 0 \quad (72)$$

$$N_5(t_0) = \Phi(t_0)(1 - \exp(-\sigma_{Er_{abs}} N_{Er} L)) \quad (73)$$

$$N_6(t_0) = 0 \quad (74)$$

$$N_7(t_0) = \Phi(t_0)(1 - \exp(-\sigma_{2ph} N_{Er} L)) \quad (75)$$

где:

N_{Yb} , N_{Er} – полные концентрации ионов иттербия и эрбия в активной среде, см^{-3} .

Для численного решения системы кинетических уравнений (64–68) были использованы значения спектрально-кинетических характеристик кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}, \text{Yb}$, полученные в рамках экспериментов и аналитических вычислений согласно теории Джудда-Офельта, в том числе, в работах [120, 256], приведенных в таблице 21.

Таблица 21 – Пример численных значений спектрально-кинетических параметров [120, 256]

A_2	1720 с^{-1}	A_{76}	0 с^{-1}
A_4	370 с^{-1}	W_{76}	19900 с^{-1}
A_5	4550 с^{-1}	W_{54}	4130 с^{-1}
A_6	5880 с^{-1}	W_{65}	583945 с^{-1}
A_7	40000 с^{-1}	C_{25}	$2,4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$
A_{54}	60 с^{-1}	C_{52}	$1,8 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$
A_{63}	3940 с^{-1}	C_{27}	$4,8 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$
A_{64}	190 с^{-1}	C_{46}	$1,44 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$
A_{65}	160 с^{-1}	$\sigma_{Yb_{abs}}$	$2,1 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$

A_{73}	2730 с^{-1}	$\sigma_{Er_{abs}}$	$5,5 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$
A_{74}	960 с^{-1}	σ_{ESA}	$3,5 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$
A_{75}	210 с^{-1}	σ_{2ph}	$5 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$

Геометрические параметры идеализированного активного лазерного элемента, амплитуды потока накачки, а также концентрации центров, используемые в физико-математической модели, приведены в таблице 22.

Таблица 22 – Численные значения внешних параметров модели

N_{Yb}	$5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (2 мол. %)
N_{Er}	$1,13 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (0,45 мол. %)
N_{ph0}	$9,272 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$
L	3,5 см
K	$1 \cdot 10^{-7} \text{ с}$

Графические результаты аналитического решения системы кинетических уравнений представлены на рисунке 98 (а, б). Рисунки 98(а) и 98(б) отличаются между собой только масштабом по времени.

Кривая 1 (Рис. 98) соответствует временному профилю оптической накачки $\Phi(t)$ (55). Кривая 2 отображает кинетику распада лазерного уровня ионов эрбия ${}^4I_{13/2}$ (N_4) с полным характеристическим временем жизни $\tau_4 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}$, которое определяет временной интервал выхода системы в стационарный режим генерации для всех энергетических уровней. Кривые 3 и 4 соответствуют динамикам распадов донорного (${}^2F_{7/2} \text{ Yb}^{3+} - N_2$) и акцепторного (${}^4I_{11/2} \text{ Er}^{3+} - N_5$) уровней, которые участвуют в резонансном безызлучательном переносе энергии между ионами иттербия и эрбия (полные характеристические времена жизни уровней составляют $\tau_2 = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ и $\tau_5 = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ соответственно). Ап-конверсионные уровни ионов эрбия ${}^4F_{7/2}$ (N_7 , кривая 5) и ${}^4F_{9/2}$ (N_6 , кривая 6) имеют полное время жизни $\tau_7 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}$ и $\tau_6 = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ с}$, соответственно.

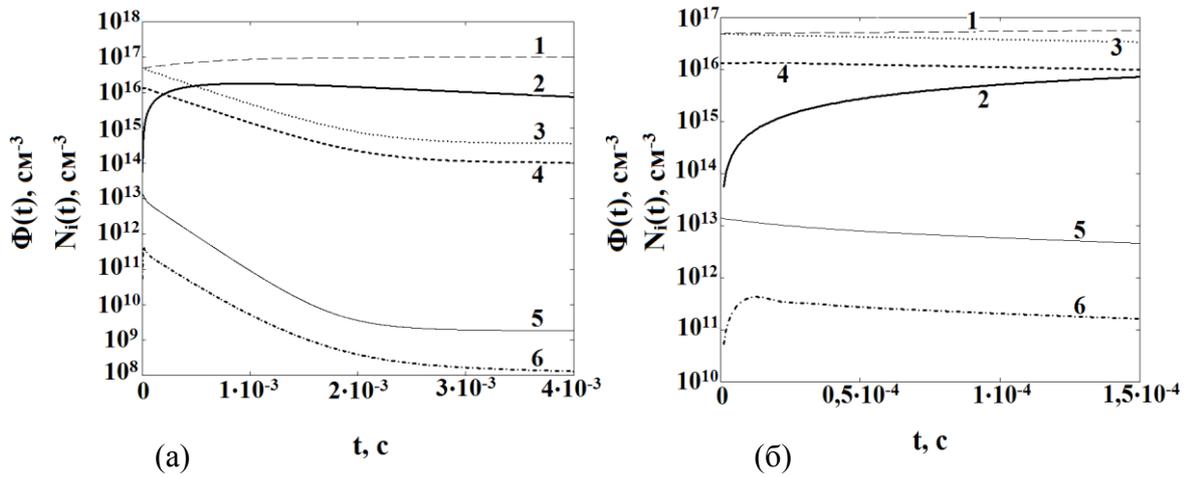


Рисунок 98 — Временные зависимости оптической накачки и кинетик населенностей уровней эрбия и иттербия (логарифмический масштаб) ((а) — временной масштаб 4 мс; (б) — временной интервал 0,15 мс): 1 — динамика оптической накачки $\Phi(t)$; 2 — ${}^4I_{13/2} \text{Er}^{3+}$ (лазерный уровень N_4 ; $\lambda=1,5$ мкм); 3 — ${}^2F_{7/2} \text{Yb}^{3+}$ (донорный уровень N_2); 4 — ${}^4I_{11/2} \text{Er}^{3+}$ (предлазерный уровень N_5); 5 — ${}^4F_{7/2} \text{Er}^{3+}$ (верхний уровень N_7 ; $\lambda=520$ и 550 нм); 6 — ${}^4F_{9/2} \text{Er}^{3+}$ (верхний уровень N_6 ; $\lambda=660$ и 750 нм)

Как видно из рисунка 98 (а, б), населённости верхних ап-конверсионных уровней на несколько порядков уступают населёностям уровней, участвующих в полуторамикронной генерации. В главе 5 было показано, что эффективность излучения в процессе ап-конверсии достигает порядка 10 % и зависит от вида концентрационного профиля в исследуемом образце. Для сопоставления с этими данными из уравнений (64–68) были получены формулы (76–77) для расчета квантовой эффективности ап-конверсионных процессов зеленой (η_g) и красной (η_r) люминесценции эрбия [98]:

$$\eta_{gr}(t) = \frac{A_{73}N_7(t)}{C_{27}N_2(t)N_5(t) + (\sigma_{ESA} + \sigma_{2ph})\varphi(t)N_3(t)} \quad (76)$$

$$\eta_{red}(t) = \frac{A_{63}N_6(t)}{C_{46}N_2(t)N_4(t) + (A_{76} + W_{76})N_7(t)} \quad (77)$$

Выражения (76–77) позволяют сделать оценку отношения скоростей излучательной дезактивации соответствующего энергетического уровня в объеме кри-

стала к скоростям заселения этого уровня в объеме кристалла. Графическое представление результатов оценки квантовых эффективностей процессов апконверсий в «зеленой» и «красной» спектральной области видимого диапазона приведены на рисунке 99 (а, б).

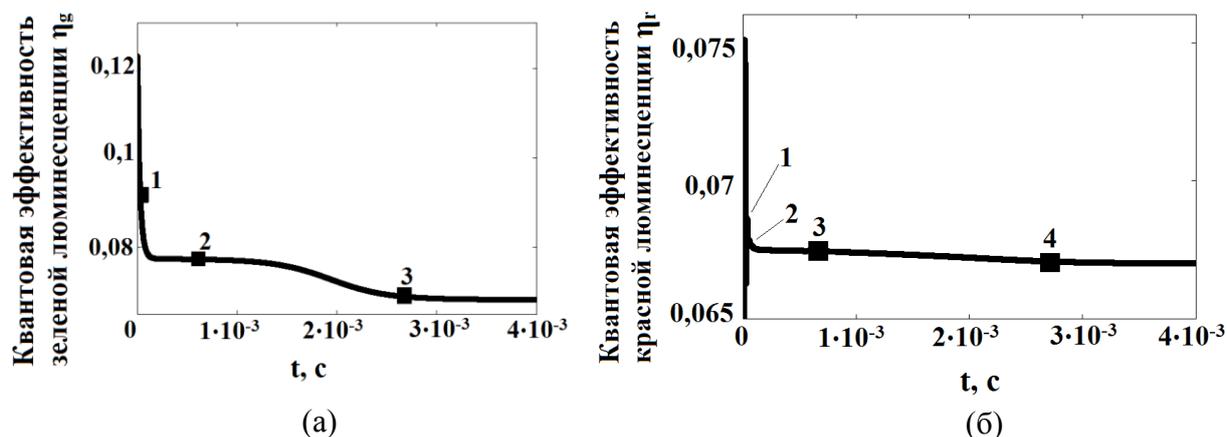


Рисунок 99 – Зависимость квантового выхода люминесценции ионов эрбия от времени:

- а) теоретическая квантовая эффективность зеленой люминесценции η_g :
 маркер 1 – $\tau_7 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ с; маркер 2 – $\tau_2 = 5,8 \cdot 10^{-4}$ с;
 маркер 3 – $\tau_4 = 2,7 \cdot 10^{-3}$ с;
- б) теоретическая квантовая эффективность красной люминесценции η_r :
 маркер 1 – $\tau_6 = 1,7 \cdot 10^{-6}$ с; маркер 2 – $\tau_7 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ с;
 маркер 3 – $\tau_2 = 5,8 \cdot 10^{-4}$ с; маркер 4 – $\tau_4 = 2,7 \cdot 10^{-3}$ с

Из рисунка 99 следует, что под действием оптической накачки (начальная стадия процесса) наблюдается резкое увеличение населенностей обоих верхних уровней (за время выхода на стационарный режим, значения населенностей уровней уменьшаются более чем в 10 раз), что соответствует данным, приведенным на рисунке 98. Это также отражается на графиках зависимостей квантовых эффективностей люминесценции от времени (Рис. 99 (а, б)), где пиковое значение эффективности зеленой спектральной линии составляет величину порядка 12 %, а для красной – 0,75 %. Снижение населенностей уровней $^4S_{3/2}$ и $^4F_{9/2}$ сопровождается падением квантовой эффективности. На рисунке 99 (а, б) этап снижения эффективности отмечен маркером 1 (в этой точке квантовая эффективность падает в 2,773 раза (e -раз) от своего пикового значения). В случае зеленой люминесценции

кривая эффективности выходит на небольшое временное плато, которое длится, вплоть до времени жизни донорного уровня $^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} (рисунок 99 (а), маркер 2). Этот уровень является основным источником заселения N_7 уровня $^4F_{7/2}$ ионов Er^{3+} . Снижение скорости энергообмена выражается в длительном падении эффективности, вплоть до времени выхода на стационарный режим, который наступает в момент полной дезактивации лазерного уровня $^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} (Рис. 99 (а), маркер 3). После этого эффективность люминесценции процесса ап-конверсии с уровня N_7 окончательно выходит на плато со значением 6,8 %. Динамика изменения квантовой эффективности для люминесценции процесса ап-конверсии с уровня N_6 во многом аналогична изменению квантовой эффективности зеленого излучения (см. Рис. 99 (б), маркеры 3 и 4). Однако из-за наличия безызлучательной подпитки с уровней $^4F_{7/2}$, $^4H_{11/2}$ (N_7) ионов Er^{3+} наблюдается еще один период спада (Рис. 99 (б), маркер 2). Квантовая эффективность люминесценции процесса ап-конверсии с уровня N_6 в стационарном режиме составляет 0,67%.

Сложность процессов дезактивации возбужденных состояний в энергетической системе взаимодействия ионов $Yb \leftrightarrow Er$ подтверждаются данными, полученными в работе [69], а также представленными на рисунке 100 в качестве экспериментально полученных кинетик затухания люминесценции нижнего уровня возбужденного состояния $^4I_{13/2}$ (измерения проводились после возбуждения образца градиентно-активированного кристалла $LiNbO_3:Yb,Er$ импульсом основной гармоники $YAG:Nd$ -лазера на длине волны 1620 нм).

В рамках предложенной физико-математической модели была выполнена оценка квантовой эффективности процесса ап-конверсии в зеленой области спектра. Для проведения расчетов были выбраны концентрационные профили, которые соответствуют реально синтезированному кристаллу, являющегося объектом исследований в данной работе (гл. 2, п. 2.2) и описывающиеся функциями (63). Результаты моделирования и экспериментальные данные представлены на рисунке 101. На графике изображено пространственное распределение квантовой эффективности ап-конверсионного излучения, рассчитанное по формуле (73) в условиях стационарного режима люминесценции для момента времени $t = 4 \cdot 10^{-3}$ с

(пунктирная линия). Маркерами отмечены экспериментальные данные по квантовой эффективности излучения.

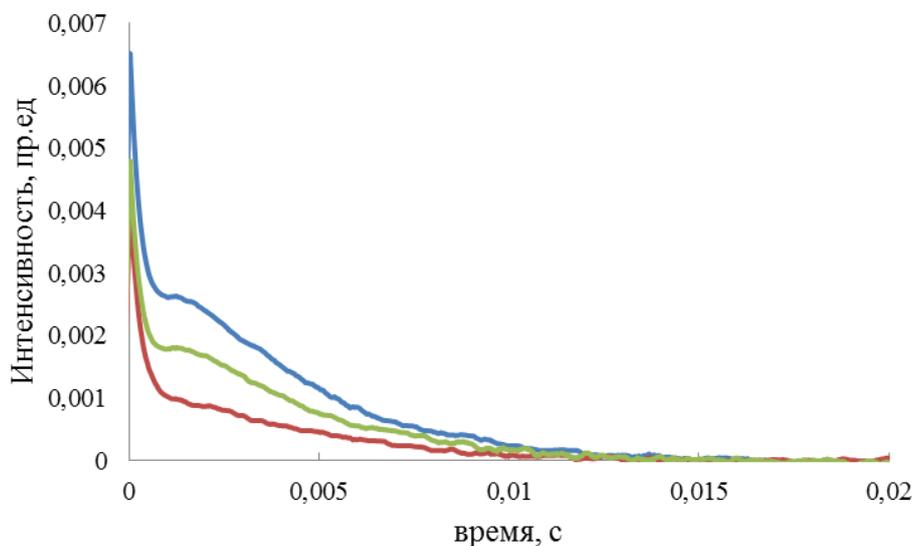


Рисунок 100 – Серия экспериментальных кинетик затухания люминесценции на длине волны 1620 нм, измеренных в различных координатах градиентно-активированного кристалла LiNbO₃:Yb,Er

Как видно, теоретические и экспериментальные данные с высокой точностью (более 90 %) коррелируют между собой, а также с концентрационным профилем ионов эрбия (сплошная линия). Из полученного результата следует, что квантовая эффективность зеленой люминесценции демонстрирует обратную корреляцию с соотношением концентраций C_{Yb}/C_{Er} .

Таким образом, в результате выполненных исследований установлено и подтверждено теоретически, что интегральная интенсивность излучения оптических центров в видимой области коррелирует с точностью более 90 % с концентрационным профилем ионов-акцепторов Er^{3+} .

Кинетическая модель энергетических уровней системы ионов $Yb^{3+} \leftrightarrow Er^{3+}$ в матрице ниобата лития позволила визуализировать динамику населенностей основных энергетических состояний, а также динамику квантовой эффективности люминесценции для видимого ап-конверсионного излучения ионов эрбия. Величина квантовой эффективности для стационарного режима процесса люминес-

ценции на длине волны 520 нм составляет порядка 10 %, что с точностью 85 % соответствует экспериментально полученным данным (гл. 5). Величина квантовой эффективности красного излучения по расчетам кинетической модели составила 0,67 % для стационарного режима генерации на длине волны 660 нм.

Полученные в рассмотренной главе результаты по изучению многоканальной релаксации ионов Er^{3+} соответствуют результатам работ, изложенных в [117, 145, 155, 206, 233, 257 и др.].

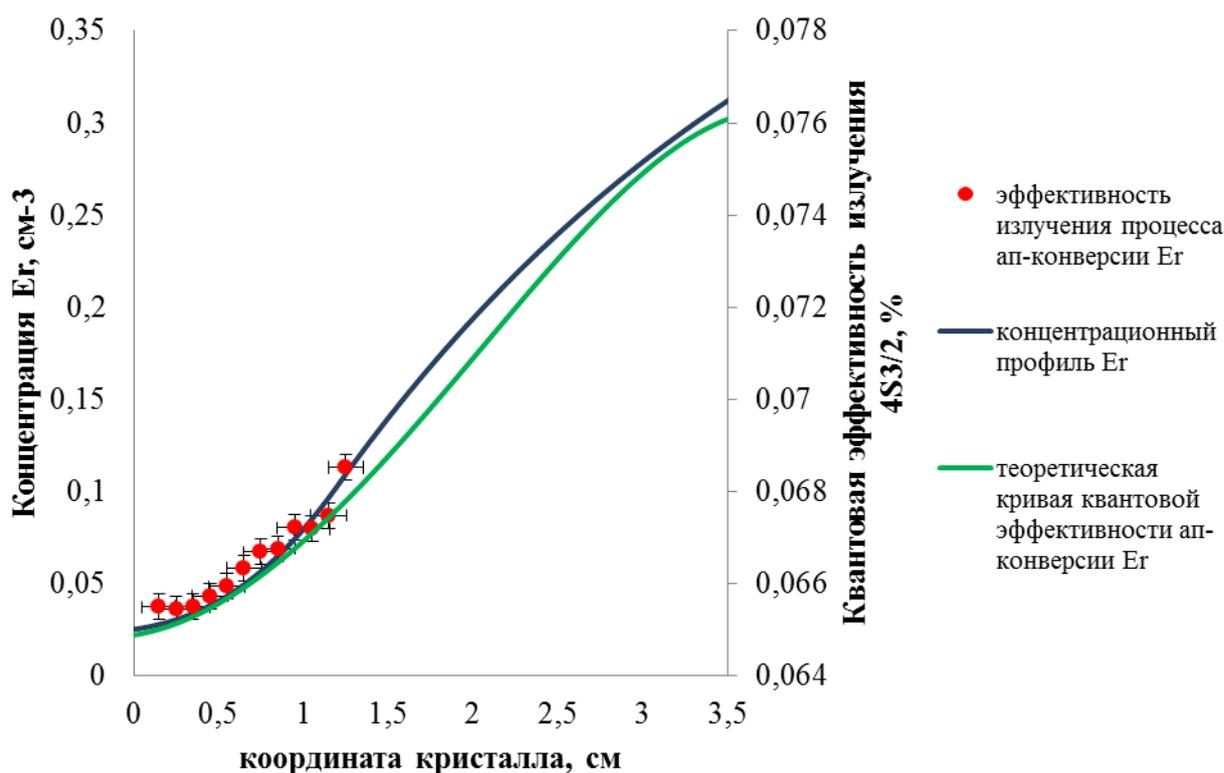


Рисунок 101 – Сопоставление графиков квантовой эффективности зеленой люминесценции ионов Er^{3+} (маркеры) с концентрационным профилем оптических центров и расчетной кривой квантовой эффективности процесса ап-конверсии в зеленой области спектра

Выводы к главе 6:

1. Установлены закономерности влияния концентрационных профилей оптических центров на процессы безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в градиентно-активированном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ (концентрационный профиль ионов Yb^{3+} изменяется от 1,2 ат.% до 0,6 ат.%; концентрацион-

ный профиль ионов Er^{3+} изменяется от 0,003 ат.% до 0,3 ат.%), которые заключаются в следующем:

1) процесс прямого переноса энергии электронного возбуждения $\text{Yb} \rightarrow \text{Er}$ характеризуется низкими значениями микропараметров $C_{dd} = 5,04 \cdot 10^{-38} \text{ см}^6/\text{с}$ и $C_{da} = 2,69 \cdot 10^{-40} \text{ см}^6/\text{с}$, что объясняется наличием нескольких релаксационных каналов возбуждения в системе ионов-акцепторов Er^{3+} ;

2) квантовая эффективность переноса энергии электронного возбуждения имеет тенденцию к насыщению и описывается функциональной зависимостью:

$$F(N_{Er}) = -aN_{Er}^2(z) + bN_{Er}(z) \quad (1),$$

где:

$F(N_{Er})$ – функция зависимости квантовой эффективности безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от концентрации акцепторов;

$N_{Er}(z)$ – функция распределения концентрации (концентрационный профиль) ионов-акцепторов Er^{3+} вдоль продольной координаты кристалла z ;

a, b – некоторые константы, определяющиеся начальными значениями концентрационного профиля оптической примеси.

2. Разработана физико-математическая модель динамики населенностей уровней в системе донорно-акцепторного взаимодействия $\text{Yb} \leftrightarrow \text{Er}$ градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}, \text{Er}$ с учетом всех основных релаксационных каналов ионов-акцепторов Er^{3+} . В рамках разработанной модели впервые получены временные зависимости кинетик населенностей уровней ионов-акцепторов Er^{3+} и зависимость изменений квантовых эффективностей люминесценции процессов ап-конверсии ионов Er^{3+} от времени. Проведена количественная оценка квантовой эффективности процессов ап-конверсии, которая для зеленого спектрального диапазона (максимум излучения в области 520 нм) составляет порядка 10 %, а для красного спектрального диапазона (максимум в области 660 нм) – менее 1 %.

Получено, что теоретическое моделирование квантовой эффективности релаксационных процессов ап-конверсии с точностью более 80 % совпадает с экспериментальными результатами, полученными в главе 5, что является подтверждением адекватности теоретической модели взаимодействующих оптических центров.

Глава 7. Исследование возможностей применения полученных результатов для разработки оптических лазерных элементов и устройств

Основные результаты, полученные в рамках исследований по данной главе, опубликованы в работах автора [22, 23, 25, 30, 31, 34, 66, 85, 88, 91, 94, 101, 102, 136, 222].

В последние годы разработки по эффективным лазерным средам с высоким и средним уровнем выходной мощности сместились в область керамических материалов [117, 145, 174, 199, 206, 229, 233]. Объяснить такую нацеленность исследователей весьма просто – низкие энергозатраты, отсутствие сложных ростовых установок с дорогостоящим оборудованием и оснасткой, сокращение времени затрачиваемого на получение оптической среды, возможность получения образцов большого диаметра и т.д.

Однако, несмотря на все эти неоспоримые преимущества, у оптической керамики имеются недостатки, связанные с тем, что наиболее высокие генерационные и оптические параметры демонстрирует керамика с кубической симметрией кластеров, либо с симметрией близкой кубической. Не решена до конца в лазерной керамике и одна из основных проблем оптических сред с продольной диодной накачкой – проблема возникновения эффекта «тепловых линз». Особенность возникновения этого явления заключается в неравномерности распределения теплового поля внутри активного лазерного элемента. Причина явления кроется в том, что при традиционных коэффициентах поглощения высококонцентрированных сред (порядка нескольких десятком см^{-1}) практически на 3–5 мм длины лазерного активного элемента энергия оптической накачки полностью поглощается. Остальной объем активного лазерного элемента остается в состоянии с не инвертированной населенностью. Таким образом, все традиционные активные лазерные элементы (однородно легированные) имеют неравномерное распределение теплового поля внутри, что приводит к ухудшению оптического качества лазерного излучения и возникновению тепловых напряжений внутри активного элемента.

Не смотря на широкий спектр полученных и изученных матриц оптических керамических материалов, они не решают проблему создания на одной подложке интегрально-оптической схемы для высокоскоростных средств передачи и обработки информации. Поэтому в данной главе рассматривается возможность получения на градиентно-активированном кристалле ниобата лития, легированного ионами эрбия и иттербия-эрбия активного оптического лазерного элемента с диодной накачкой. Такое решение использовать именно ниобат лития в качестве матрицы активной среды лазерного элемента продиктовано возможностью получения на этом кристалле параметрической генерации с возможностью одновременно получить излучение на нескольких длинах волн (550 нм и 1,5 мкм) и принадлежащее к различным окнам прозрачности оптического волокна и/или атмосферы.

7.1. Исследование способов увеличения эффективности оптической накачки активных лазерных элементов на основе градиентно-активированных оптических материалов

Среди материалов для активированных лазерных элементов с полупроводниковой накачкой наибольшее распространение получили элементы из монокристаллов $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), активированные различными ионами редкоземельных элементов. Например, широкое применение кристаллов YAG:Nd обусловлено сочетанием максимальных пиковых показателей сечения излучения и поглощения в спектральном диапазоне 0,8–1,06 мкм, высокой оптической однородностью и эксплуатационными характеристиками (высокая теплопроводность, малый коэффициент теплового расширения, высокая твердость и др.).

При разработке новых высокоэффективных лазерных устройств особое место уделяется пороговому значению интенсивности и предельному значению мощности накачки лазерных элементов. С одной стороны, минимальные пороги позволяют достигать высоких КПД при накачке активных элементов, с другой стороны, высокие мощности накачки индуцируют тепловые эффекты лазерных элементов в виде «тепловых линз», что приводит к снижению эффективности ра-

боты лазерного устройства. Как отмечалось выше, причина проявления «тепловых линз» связана непосредственно с высокой степенью поглощения оптического излучения накачки на начальном участке активированного лазерного элемента при однородном легировании кристаллической матрицы.

В работах [10, 56, 128] были предложены методы повышения эффективности лазеров с полупроводниковой накачкой, связанные с изменениями геометрии активного элемента при постоянном уровне легирования оптической примесью, а также методы, связанные с изменениями формы импульса накачки. Главным критерием в таких методах выступает максимально возможная эффективность накачки: отношение испущенных фотонов к числу поглощенных в лазерном элементе в пределах импульса накачки. Существуют другие методы и приемы, которые могут повышать эффективность продольной накачки лазеров. Одним из них может являться применение в качестве лазерных элементов нового класса оптических материалов – оптической керамики с неоднородным распределением примеси вдоль активного лазерного элемента [171, 172., 247–249].

Основа использования неравномерной легированной керамики заключается в некотором наборе отдельных керамических сегментов YAG:Nd с различными концентрациями ионов Nd^{3+} . Такой «сэндвич» подвергают процессу твердофазного синтеза и получают единый лазерный элемент с неравномерным распространением примеси внутри (Табл. 22; Рис. 102).

Таблица 22 – Различные варианты наборов сегментов лазерного элемента – их длины и концентрации в них оптической примеси Nd^{3+} [128]

№ п/п	Сегмент 1	Сегмент 2	Сегмент 3	Сегмент 4	Сегмент 5
1	7 мм 0,0 ат.%	40 мм 0,1 ат.%	7 мм 0,0 ат.%	– –	– –
2	7 мм 0,0 ат.%	25 мм 0,1 ат.%	15 мм 0,3 ат.%	7 мм 0,0 ат.%	– –
3	7 мм 0,0 ат.%	22 мм 0,1 ат.%	11 мм 0,23 ат;	7 мм 0,6 ат.%	7 мм 0,0 ат.%

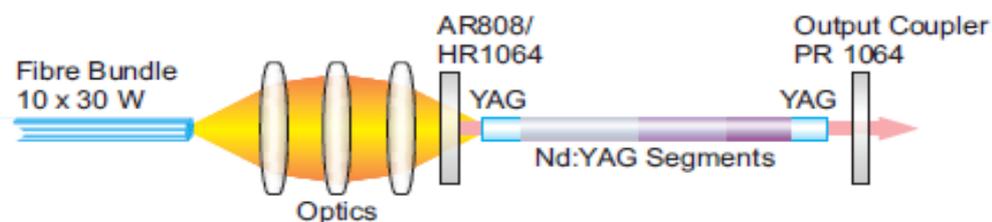


Рисунок 102 – Схема торцевой накачки сегментированного лазерного элемента в многомодовом резонаторе [253]

На рисунке 103 приведена зависимость выходной оптической мощности многосегментного лазерного элемента на керамике YAG:Nd от поглощенной энергии накачки. Однако для создания мощных твердотельных лазеров с полупроводниковой накачкой наиболее приемлемыми являются матрицы YAG:Yb³⁺ с длиной волны генерации $\lambda = 1,029$ мкм (длина волны накачки $\lambda_p = 0,97$ мкм), позволяющие получать квантовую эффективность до 89 %. Такой выбор определяется, прежде всего, меньшими стоксовыми потерями по сравнению с материалом YAG:Nd и, как следствие, меньшими потерями энергии на негативные тепловые эффекты с повышением мощности накачки оптического излучения.

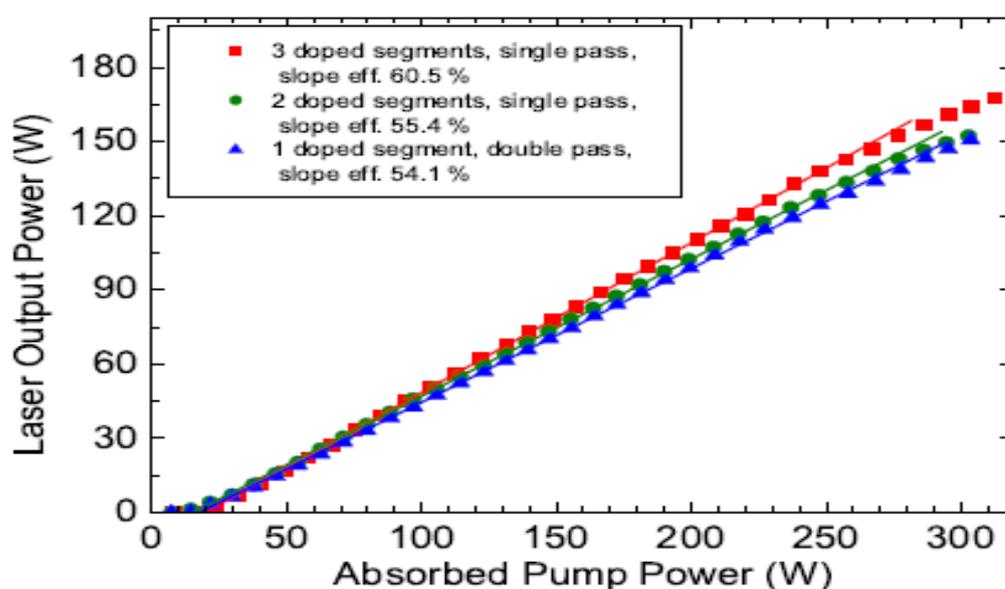


Рисунок 103 – Зависимость выходной оптической мощности сегментированного лазерного элемента на керамике YAG:Nd в условиях многомодового резонатора от поглощенной энергии накачки [128]

Наиболее эффективным типом мощных твердотельных лазеров с полупроводниковой накачкой являются так, называемые, дисковые лазеры на основе алюмо-иттриевого граната $YAG:Yb^{3+}$, с концентрацией оптической примеси равной 1,5 ат. % [7, 123]. Так как поглощение оптических центров Yb^{3+} имеет коэффициент поглощения несколько десятков $см^{-1}$, то порядка 90% от торцевой накачки излучения поглощается на расстоянии 3–5 мм длины активного элемента. Поэтому в дисковых лазерах толщина активного элемента на монокристаллическом материале $YAG:Yb$ не превышает 200 мкм. Это дополнительно позволяет обеспечивать продольному лазерному излучению температурный градиент в активной среде и позволяет сохранять достаточно высокое качество лазерного излучения при увеличении плотностей мощности излучения накачки.

Однако при увеличении мощности оптического излучения накачки полностью избавиться от эффекта оптических искажений в материале активного элемента с распределением температурного поля между многослойной системой металл-диэлектрик и материалом активного лазерного элемента не удастся.

Для предотвращения нежелательных тепловых эффектов необходимо обеспечить одно из условий:

- или эффективный отвод тепла от активного элемента;
- или обеспечить равномерное перераспределения теплового поля между активным лазерным элементом и многослойными металл-диэлектрическими покрытиями (количество слоев более 30) с минимальными температурными сопротивлениями [7].

В данной работе предлагается в качестве активного лазерного элемента использовать монокристалл, в котором концентрация оптической примеси изменяется не скачком, как в примере с оптической керамикой, а плавно, по некоторому заданному концентрационному профилю (гл. 2).

Для сравнительного анализа распределения тепловых полей и процессов формирования областей активного лазерного элемента с градиентом температуры (тепловые линзы) рассмотрим матрицу YAG , в которой концентрационные про-

фили оптической примеси Yb^{3+} изменяются по длине кристалла в соответствии с распределениями, представленными на рисунке 104.

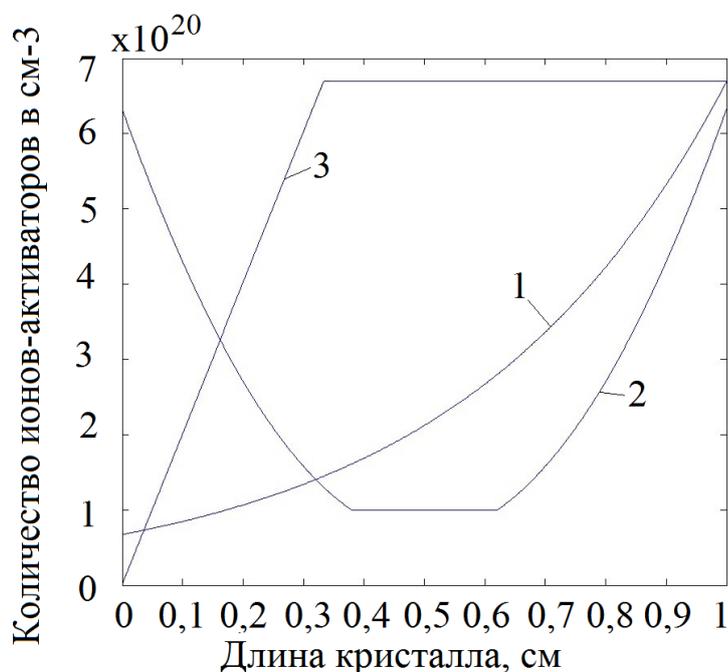


Рисунок 104 – Зависимость изменения концентраций (концентрационные профили) Yb^{3+} в градиентно-активированных кристаллах YAG от координаты кристалла: 1 – экспоненциальный; 2 – параболический; 3 – нарастающий, затем постоянный

Для определения эффективности продольной накачки лазерного элемента применялась физическая модель, рассмотренная в работе [128] по распределению мощности излучения накачки вдоль оси кристалла:

$$\frac{\partial I^{+(-)}(z, t)}{\partial z} = -(+)\sigma(f_a N_0(z, t) - f_b N_1(z, t)) I^{+(-)}(z, t)$$

$$\frac{\partial N_1(z, t)}{\partial t} = \sigma(f_a N_0(z, t) - f_b N_1(z, t)) \frac{I^+ + I^-}{h\nu} - \frac{N_1(z, t)}{\tau} \quad (78)$$

$$N_t(z) = N_0(z, t) + N_1(z, t)$$

где:

$\Gamma^+(z,t)$ – интенсивность падающей волны накачки;

$\Gamma(z,t)$ – интенсивность отраженной волны накачки;

σ – сечение поглощения на длине волны накачки;

f_a – больцмановский коэффициент населенности основного уровня;

f_b – больцмановский коэффициент населенности верхнего уровня;

$N_0(z,t)$ – количество атомов на основном уровне;

$N_1(z,t)$ – количество атомов на возбужденном уровне;

$h\nu$ – энергия фотона;

τ – время жизни возбужденного состояния;

$N_i(z)$ – общее количество атомов.

Система уравнений (78) применялась к такой геометрии лазерного элемента, где толщина много меньше диаметра. Накачка производится параллельным пучком тонких монохроматических лучей с торца лазерного элемента. Излучение накачки дважды проходит элемент – прямая и обратная волны, а накачка имеет форму – П-образного импульса. Функция $N_i(z)$ представляет собой концентрационный профиль распределения оптической примеси вдоль распространения излучения накачки. В реальных системах накачки с использованием СИД-линеек существует множество тонких лучей, распространяющихся в различных направлениях, пронизывающих активную среду лазерного элемента в различных её участках. Суммарный вклад от каждого источника на элементарном участке СИД-линейки, эквивалентен системе тонких лучей, распространяющихся параллельно [128].

В случае рассмотрения ситуации, когда кристалл имеет два различных типа оптических центров, как в ситуации с градиентно-активированным кристаллом $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ применялась модель периодической (решетчатой) структуры: исходный кристалл представлялся как сумма элементарных пластинок толщиной dz , содержащих только один вид оптических центров.

Результаты прохождения «прямой» и «обратной» волны представлены на рисунке 105 (г–е) при варьировании концентраций оптических центров лазерного элемента вдоль оси z (Рис. 105 (а–в) соответственно).

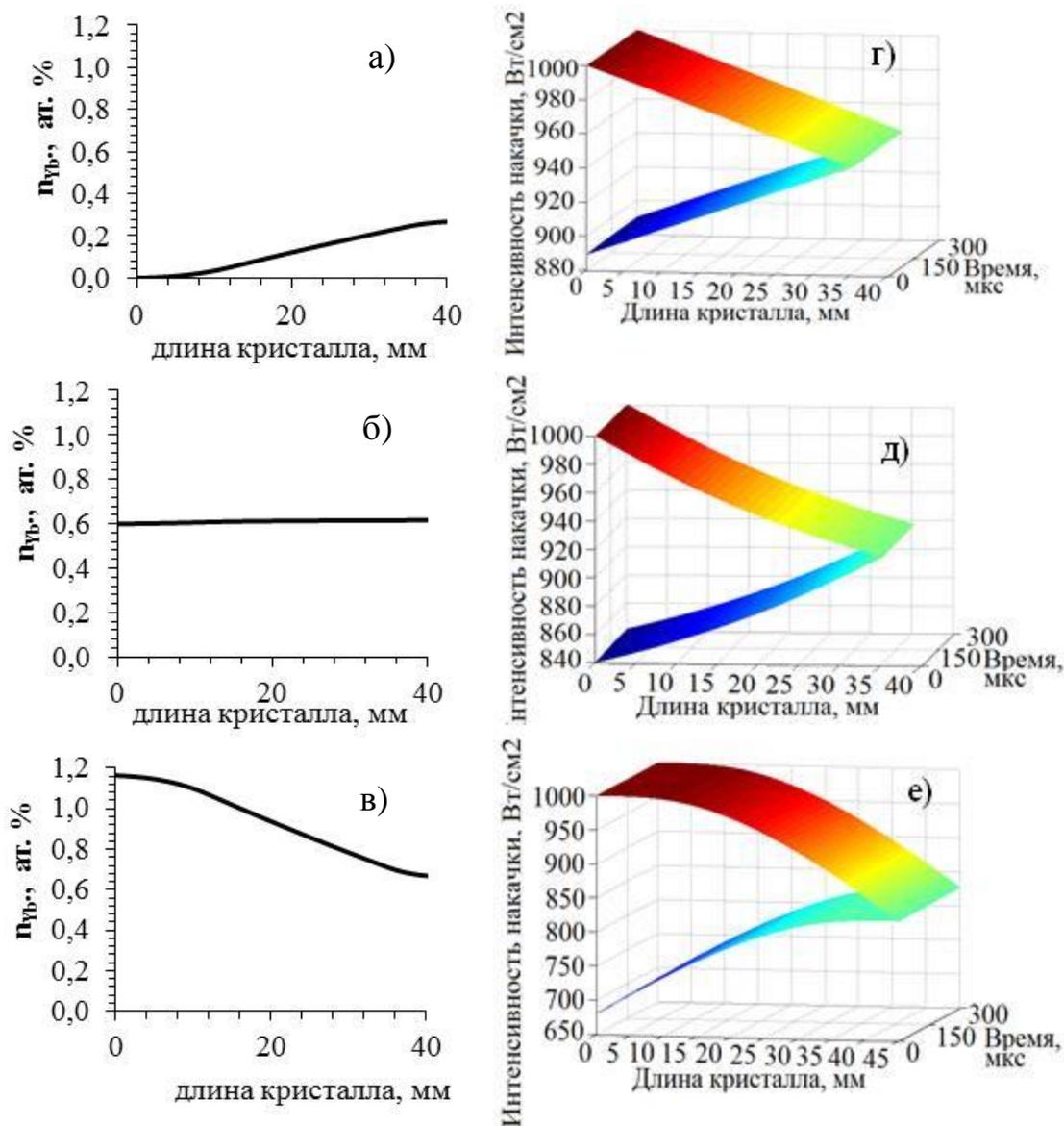


Рисунок 105 – Зависимость распределения поглощенной энергии накачки для прямой и отраженной волн в лазерном элементе (г–е) при различных концентрационных профилях оптических центров (а–в) соответственно

Для математического моделирования процесса распределения теплового поля по координатам кристалла была рассмотрена система дифференциальных

уравнений (78), дополненная уравнением теплопроводности (79) с граничными условиями 3-го рода для одномерного случая [9, 10].

$$\begin{aligned} \frac{d^2T(z)}{dz^2} &= -\frac{q(z)}{\lambda} \\ \frac{dT(z)}{dz} \Big|_{z=0} &= \frac{\alpha}{\lambda}(T(0) - T_f) \\ \frac{dT(z)}{dz} \Big|_{z=h} &= -\frac{\alpha}{\lambda}(T(h) - T_f) \end{aligned} \quad (79)$$

где:

$T(z)$ – температура кристалла в соответствующей координате;

$q(z)$ – суммарная объемная плотность мощности источников тепловыделения внутри кристалла, из системы уравнений (78), она равна dl/dz – производной интенсивности накачки, рассеянной при безызлучательном переходе;

λ – коэффициент теплопроводности для YAG равен $0,14 \text{ Вт см}^{-1} \text{ К}^{-1}$;

α – коэффициент теплообмена между лазерным элементом и окружающей средой (зависит от геометрии теплообмена и охлаждающей среды), для лазерного элемента, изготовленного из YAG полагали его равным 0,5; 0,6 и 0,7 $\text{Вт}/(\text{см}^2 \text{ К})$;

$T(0)$ и $T(h)$ – температуры боковых поверхностей лазерного элемента при $z = 0$ и $z = h$;

T_f – температура окружающей среды равна 300 К.

Так как геометрия лазерного элемента максимально схожа с конфигурацией дискового лазерного элемента, то будем считать, что боковая поверхность диска теплоизолированная, охлаждение идет путем теплоотвода с торцов. Для численного решения системы уравнений (78–79) применялся метод конечных разностей, с шагом $4 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ [9, 10]. Так как характерные времена распространения теплового поля малы по сравнению с длительностью импульса, то уравнение теплопроводности является квазистационарным. Для анализа были выбраны постоянный, экс-

пониженный, нарастающий и параболический концентрационные профили, представленные на рисунке 104.

Расчеты проводились при импульсной накачке с частотой следования импульсов $f = 10$ Гц, энергия импульса накачки $E_{и} = 0,3$ Дж и длительностью импульса 300 мкс. В используемой модели учитывалось, что поглощенная некоторым участком кристалла энергия накачки тратится на безызлучательный переход на метастабильный уровень (сопровождается тепловыделением) и излучательным на рабочей длине волны лазера (3-х уровневая схема).

На рисунке 106 приведены результаты физико-математического моделирования распределения теплового поля для кристалла с постоянным концентрационным профилем (рисунок 106(а)). Функция распределения поля по длине кристалла представляет собой параболу, с максимумом на некотором расстоянии от торцов кристалла. На графиках рисунка 106 (а-г) для каждого концентрационного профиля представлено по три кривые, которые отличаются коэффициентами теплообмена α с торцов дискового лазерного элемента и равны 0,5; 0,6 и 0,7 Вт/(см²·К) соответственно.

При экспоненциальном концентрационном профиле (Рис. 104, (кривая 1)) графическое представление распределения теплового поля остается практически неизменным, по сравнению с традиционно однородно активированными монокристаллами. Распределение теплового поля показано на рисунке 106 (б).

Нарастающий концентрационный профиль (Рис. 104 (кривая 3)), имеет худшую по сравнению с постоянным концентрационным профилем картину распределения теплового поля по длине кристалла. Амплитудное значение температуры оказывается выше, и ее максимум приходится на центральную часть активного лазерного элемента. Такая картина наблюдается вследствие того, что основная часть излучения будет поглощаться в центре кристалла и, как следствие, теплоотвод в этой области будет весьма затруднен (Рис. 106 (в)).

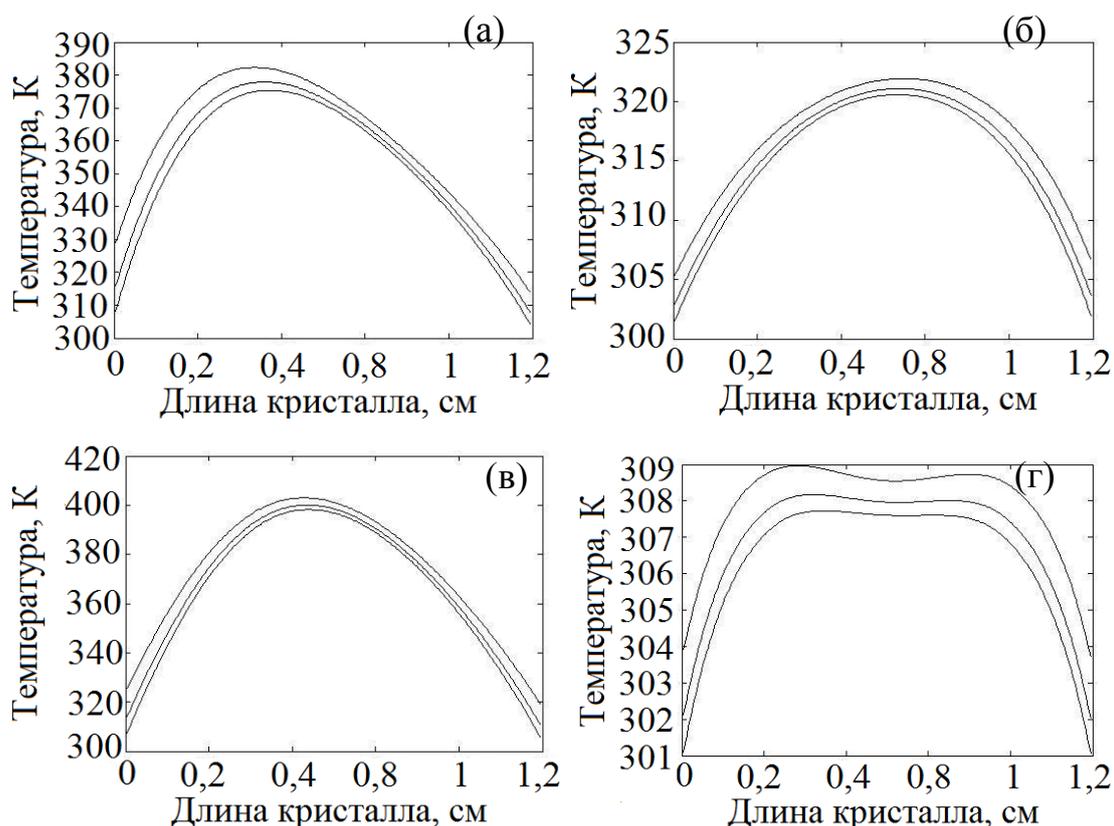


Рисунок 106 – Зависимости распределения тепловых полей в градиентно-активированном кристалле YAG:Yb от координаты кристалла и различных концентрационных профилей: а) постоянного; б) экспоненциального; в) линейно нарастающего и г) параболического

При параболическом концентрационном профиле (Рис. 104 (кривая 2)) наблюдается сильное сглаживание температурного градиента (Рис. 106 (г)). Около 80 % длины лазерного элемента находится в среднем при одинаковой температуре, размах температурной нелинейности ΔT не превосходит 8 К, при условии, что температура окружающей среды составляет 300 К.

Таким образом, моделирование процесса распределения теплового поля показывает, что при параболическом концентрационном профиле тепловых нагрузок лазерный элемент практически не испытывает.

Для определения эффективности продольной полупроводниковой накачки лазерного элемента рассчитывали стационарную конфигурацию низшей гауссовой моды. Были проанализированы лазерные элементы с различными концентрационными профилями (Рис. 104 (кривые 1 и 2)). На рисунках 107–109 представлены картины гауссовой моды для лазерных элементов с различными градиента-

ми концентраций с распределением интенсивности накачки, изменяющимся по формуле [13]:

$$U = G \frac{b}{\sqrt{z^2 + b^2}} \exp \left[-\frac{kbr^2}{2(z^2 + b^2)} + i \left(\frac{kr^2z}{2(z^2 + b^2)} - \arctg \left(\frac{z}{b} \right) + kz + \varphi \right) \right] \quad (80)$$

где:

$b = ka^2$ – параметр конфокальности;

a – радиус перетяжки, который в рассматриваемом случае равен 0,125 см (задан как внешний параметр);

k – волновое число;

φ – начальная фаза;

G – амплитудный коэффициент, в который входит зависимость от градиента концентрации оптических центров, как функция:

$$G = \sqrt{\exp(\sigma_{em} F(z) mhz)} \quad (81)$$

где:

σ_{em} – сечение излучения, в случае YAG:Yb $\sigma_{em} (\lambda_{em} = 1050 \text{ нм}) = 5 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$;

$F(z)$ – градиент концентрации примеси, который нормирован на пиковое значение в атомных процентах ($m = 16,5\% \text{ ат.}$) и на концентрацию, соответствующую одному атомному проценту ($h = 1,36 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$).

Для расчета мощности оптического излучения находили квадрат реальной части интенсивности гауссового пучка (80):

$$U = \left\{ \text{Re} \left[G \frac{b}{\sqrt{z^2 + b^2}} \exp \left(-\frac{kbr^2}{2(z^2 + b^2)} \right) \right] \right\}^2 \quad (82)$$

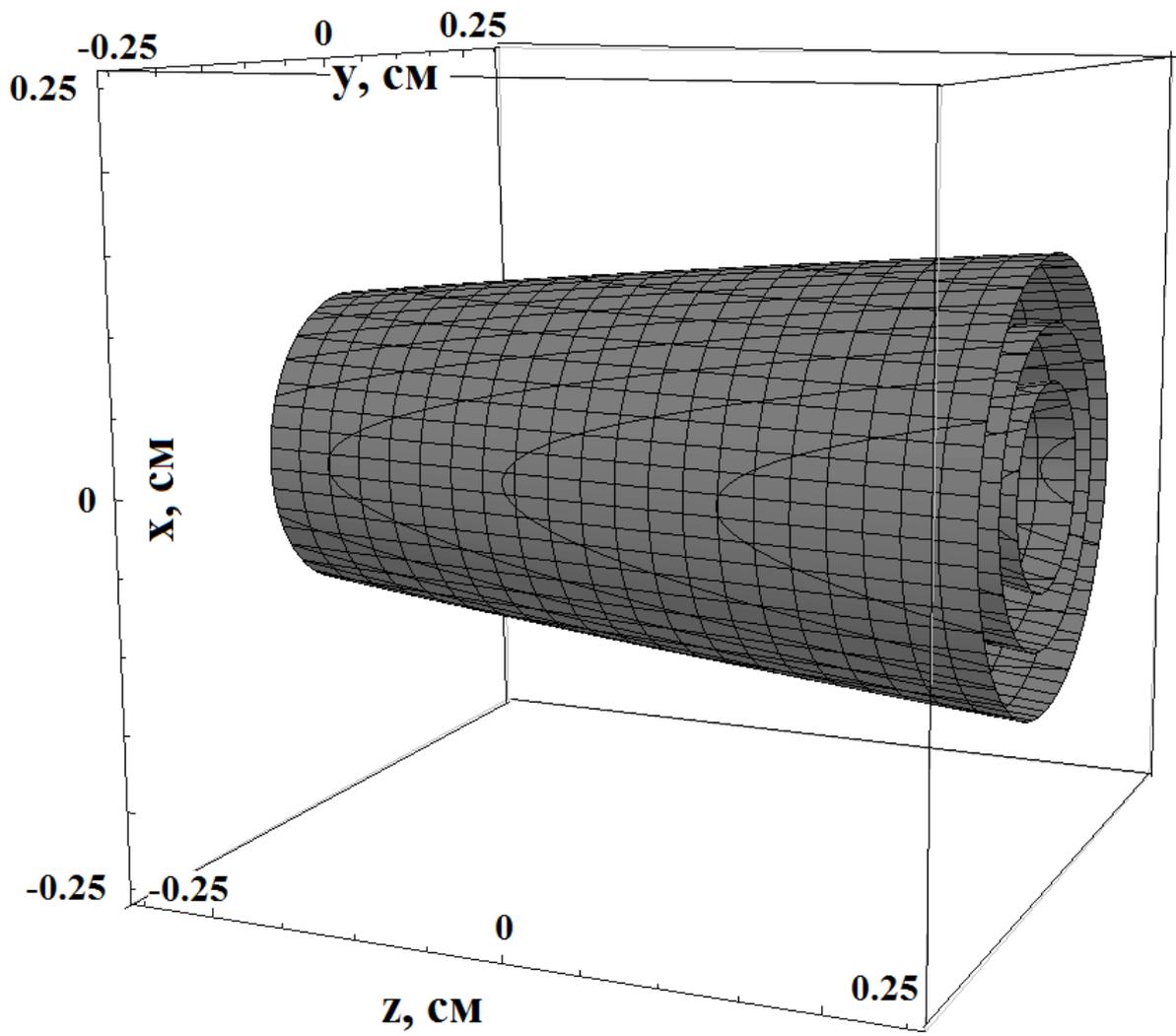


Рисунок 107 – 3D зависимость интенсивности гауссовой моды от объема резонатора после одного прохода при постоянном концентрационном профиле

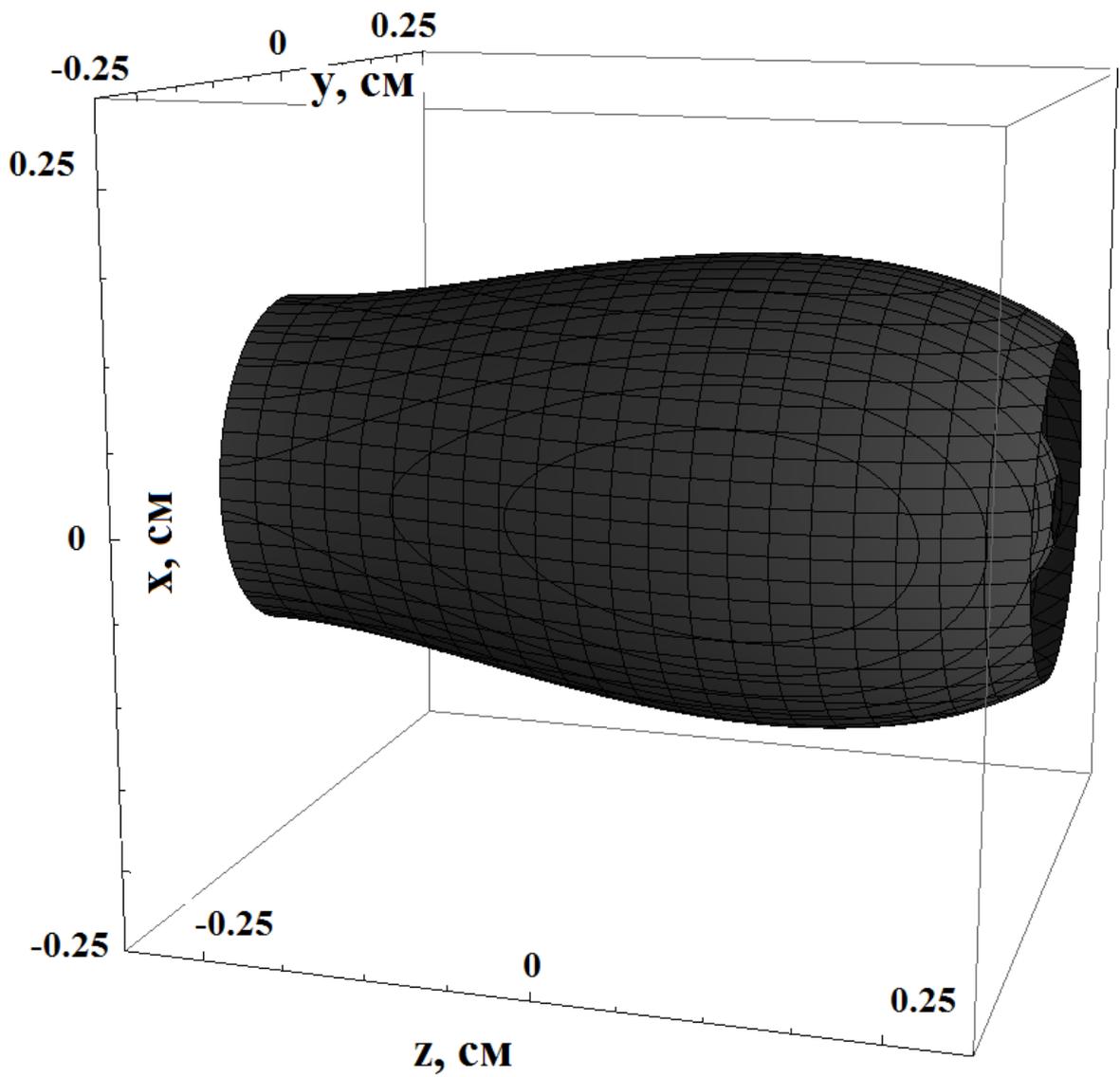


Рисунок 108 – 3D зависимость интенсивности гауссовой моды от объема резонатора после одного прохода при симметричном концентрационном профиле относительно центра кристалла (Рис. 104 (кривая 1))

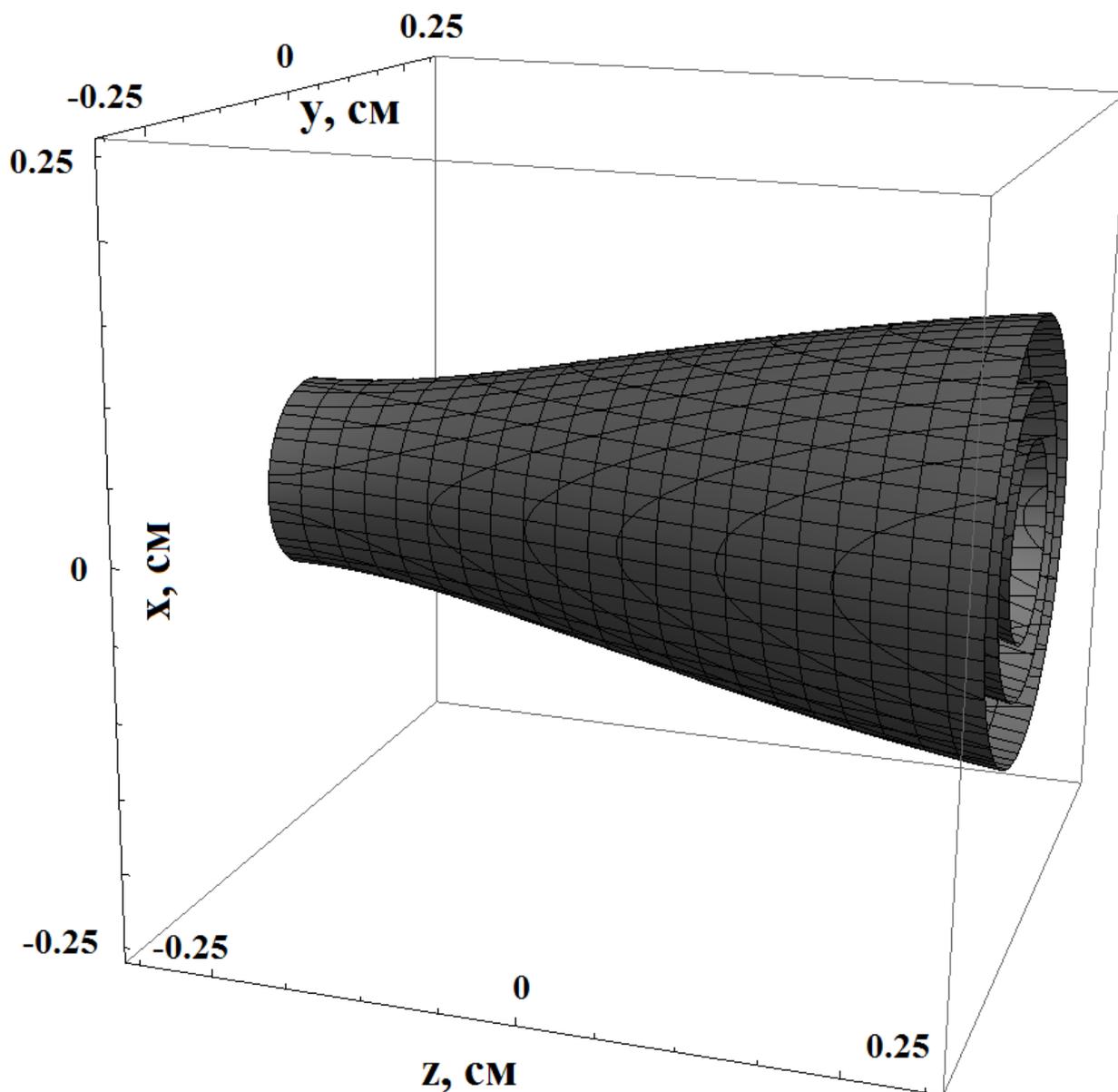


Рисунок 109 – 3D зависимость интенсивности гауссовой моды от объема резонатора после одного прохода в несимметричном концентрационном профиле оптических центров (концентрационные профили (рисунок 104 (кривая 2))

После нескольких проходов вдоль резонатора распределение мощности излучения становится более равномерным. На рисунке 110 изображен профиль этого распределения после двойного прохода волны по активной среде для центрального сечения градиентного кристалла координатной плоскостью YZ ($x = 0$).

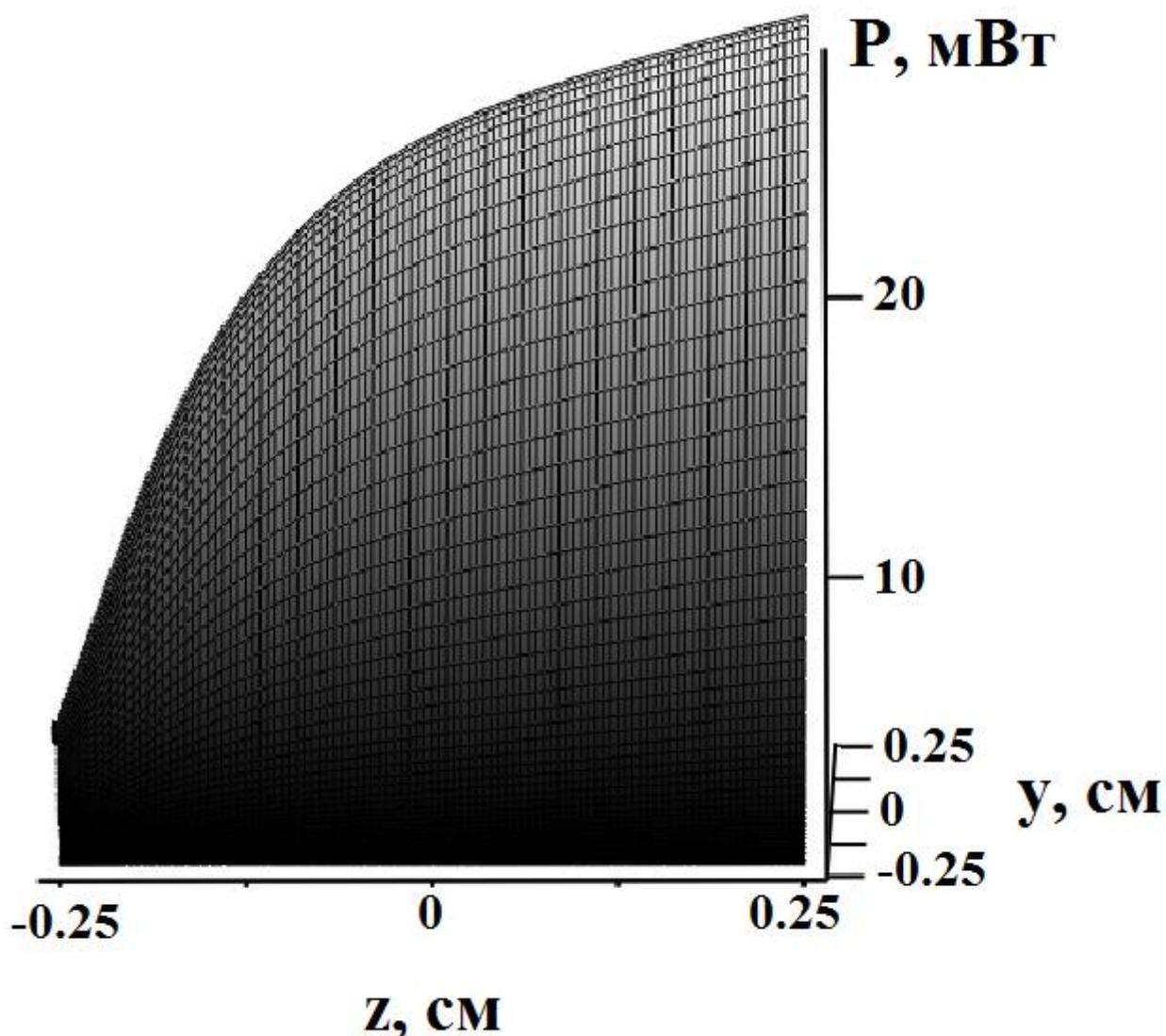


Рисунок 110 – Зависимость распределения мощности оптического излучения после двойного прохода для центрального сечения YZ ($x = 0$) градиентного кристалла YAG:Yb (концентрационный профиль Yb³⁺ представлен на рисунке 80 (кривая 1), $\lambda_{\text{нак}} = 940$ нм) от объема резонатора.

В таблице 23 приведены значения мощности оптического излучения градиентно-активированных кристаллов YAG:Yb³⁺, рассчитанные на длине волны $\lambda_{\text{изл}} = 1050$ нм при условии одинакового значения мощности накачки, полученные при усилении в режиме малого сигнала. Расчетные значения мощности приведены для координат выходной грани кристаллов ($z = 0,25$ см), центр кристалла находится в координате $z = 0$. Также в таблице 23 приведены пиковые значения выходной мощности при координате $z = 0,08$ см.

Таблица 23 – Значение мощности выходного излучения (величина входного сигнала 1 мВт) в кристаллах YAG с различными концентрационными профилями Yb³⁺, мощность накачки 115 мВт ($\lambda_p = 940$ нм) и 120 мВт ($\lambda_p = 980$ нм)

Вид градиента концентрации Yb ³⁺	Мощность излучения в кристаллах YAG:Yb на длине волны $\lambda_{изл}=1050$ нм, мВт	
	$\sigma_p = 3 \cdot 10^{-21}$ см ² $\lambda_p = 980$ нм	$\sigma_p = 1 \cdot 10^{-21}$ см ² $\lambda_p = 940$ нм
однородно легированный	2,1 (z=0,25 см)	9,4 (z=0,25 см)
в виде симметричной параболы	1,0 (z=0,25 см)	1,0 (z=0,25 см)
	1,9 (z=0,08 см)	7,3 (z=0,08 см)
в виде асимметричной параболы	3,1 (z=0,25 см)	28,9 (z=0,25 см)

Выполненные расчеты и полученные результаты исследований показывают, что применение разработанного метода выращивания (гл. 2) позволяет не только управлять составом монокристаллов, но и формировать лазерные среды, в которых при продольной накачке будет обеспечиваться более высокое значение доли поглощенной энергии накачки по сравнению с однородно легированными оптическими средами. Данный факт свидетельствует об увеличении эффективности накачки лазерных кристаллов (более чем на 25 %) в случае наличия специального вида концентрационного профиля оптической примеси в лазерном элементе.

Приведенные методики моделирования и расчетов распределения, тепловых полей в объеме лазерного элемента являются универсальными и могут быть использованы для различных кристаллических матриц.

7.2. Сравнительные генерационные характеристики 1,5 мкм излучения в кристаллах LiNbO₃:Yb,Er

Используя результаты, полученные в главе 6 по разработке модели взаимодействия оптических центров Yb-Er в градиентно-активированных кристаллах, проведем сравнительный анализ пороговой эффективности накачки в кристаллах

LiNbO₃:Er и LiNbO₃:Yb, Er с градиентными и равномерными концентрационными профилями активных ионов. Функции и графическое представление распределения оптических центров в градиентно-активированных кристаллах рассмотрены в главе 6, п. 6.3 (63). Значения констант для функций приведены в таблице 24.

Таблица 24 – Численное значение констант для расчета функций концентрационных профилей

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>a'</i>	<i>b'</i>	<i>c'</i>	<i>d'</i>
0.0205	-0.1118	-0.0372	1.2089	-0.0098	0.0511	0.0221	0.0205

Значения концентраций оптических центров при рассмотрении однородно легированных кристаллов брались как численное интегрирование кривых концентрационных профилей, что составило 0,91 ат.% для Yb³⁺ и 0,16 ат.% для Er³⁺.

Используя из п. 6.3 (гл. 6) выражение для скорости накачки:

$$W_p = \frac{W_{tr}}{\eta \left(\frac{N_d \tau_a W_{tr}}{N_a \beta} - 1 \right)} \quad (59)$$

Получим выражение пороговой мощности накачки:

$$P_{thr} = \frac{S_p W_p h c}{\lambda_p \sigma_p} = \frac{S_p W_{tr} h c}{\eta \lambda_p \sigma_p \left(\frac{N_d \tau_a W_{tr}}{N_a \beta} - 1 \right)} \quad (83)$$

где:

S_p – площадь пятна накачки, см².

В случае отсутствия ионов-доноров формула (59) преобразуется в вид:

$$W_p = \frac{\beta}{\tau_a (1 - \beta)} \quad (84)$$

При подстановке функций концентрационных профилей для оптических центров вместо параметров N_d , N_a получим функцию зависимости изменения порога оптической накачки от длины лазерного элемента для градиентно-активированных кристаллов. Рассмотрим результаты моделирования на примере

кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (Рис. 111). В низколегированной области вблизи входного торца неоднородного кристалла значение пороговой мощности ожидаемо выше, чем в однородном кристалле (Рис. 111 (б)). Во второй половине кристалла концентрация ионов эрбия становится выше, однако это не дает существенного падения значения пороговой мощности, т. к. количество невозбужденных ионов уменьшается с расстоянием вдоль длины кристалла. Тем не менее даже это небольшое преимущество позволяет нивелировать разницу в зависимости пороговой мощности от радиуса пятна накачки, которая заметна вблизи входного торца кристалла (Рис. 111 (в)).

Кристаллы, с двойным легированием оптических центров (Yb , Er), отличаются не только гораздо более низким порогом накачки, но и более сложной формой кривой его пространственного распределения (Рис. 112). Как было показано в главе 6, соотношение концентраций $C_{\text{Yb}}/C_{\text{Er}}$ отрицательно коррелирует с эффективностью переноса энергии «донор-акцептор» между ионами Yb^{3+} и Er^{3+} , что находит отражение и в кривой пространственного распределения пороговой мощности накачки (Рис. 112 (а)).

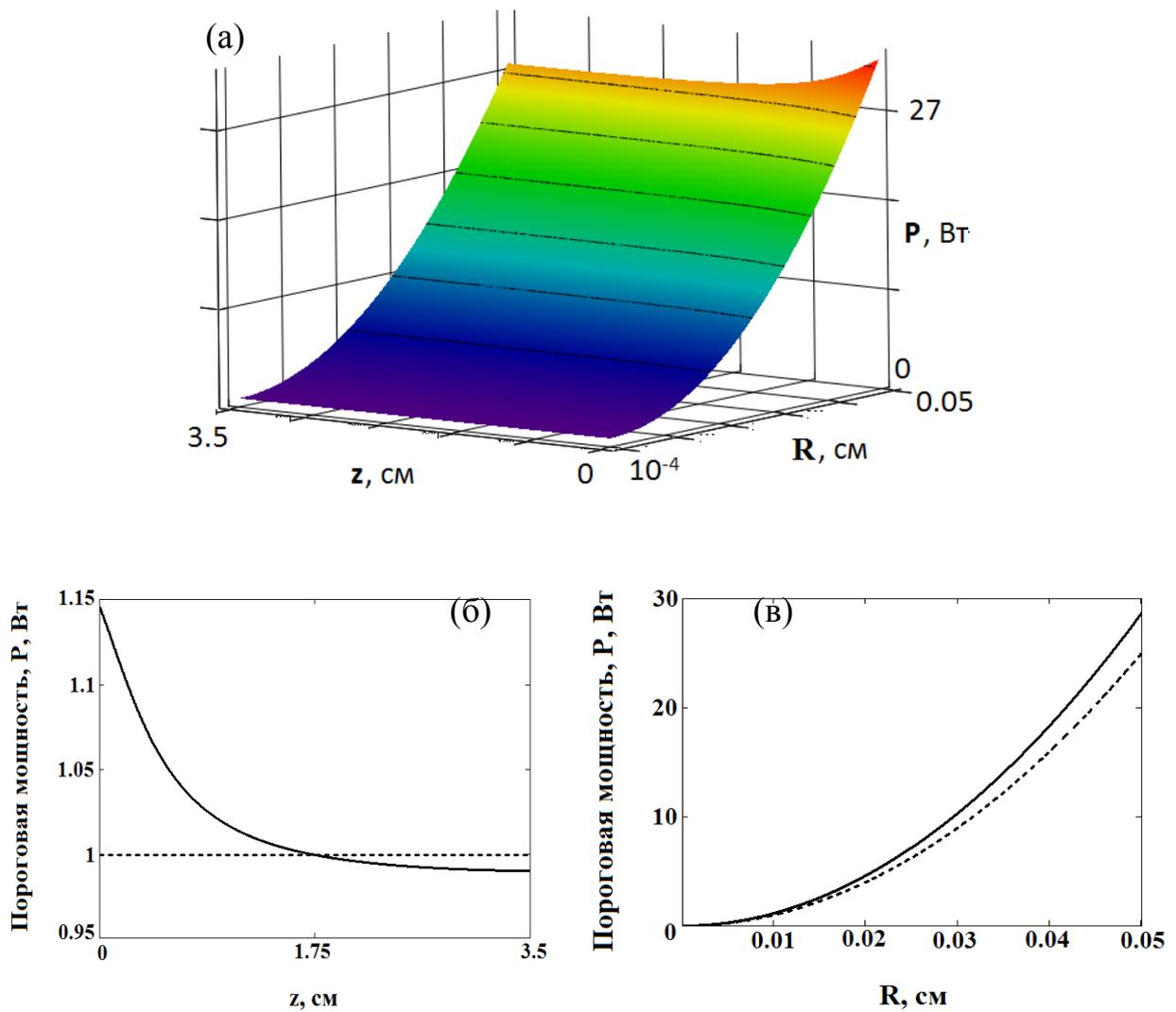


Рисунок 111 – Пороговая мощность накачки в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$:
 а) зависимость пороговой мощности накачки в неоднородном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ от продольной координаты z и радиуса пятна накачки R ;
 б) сравнение зависимостей пороговой мощности накачки от продольной координаты z в неоднородном (сплошная линия) и однородном (пунктирная линия) кристалле в неоднородном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ при $R = 0,01$ см; в) сравнение зависимостей пороговой мощности накачки от радиуса пятна накачки R на входном торце ($z = 0$ см) неоднородного (сплошная линия) и однородного (пунктирная линия) кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$

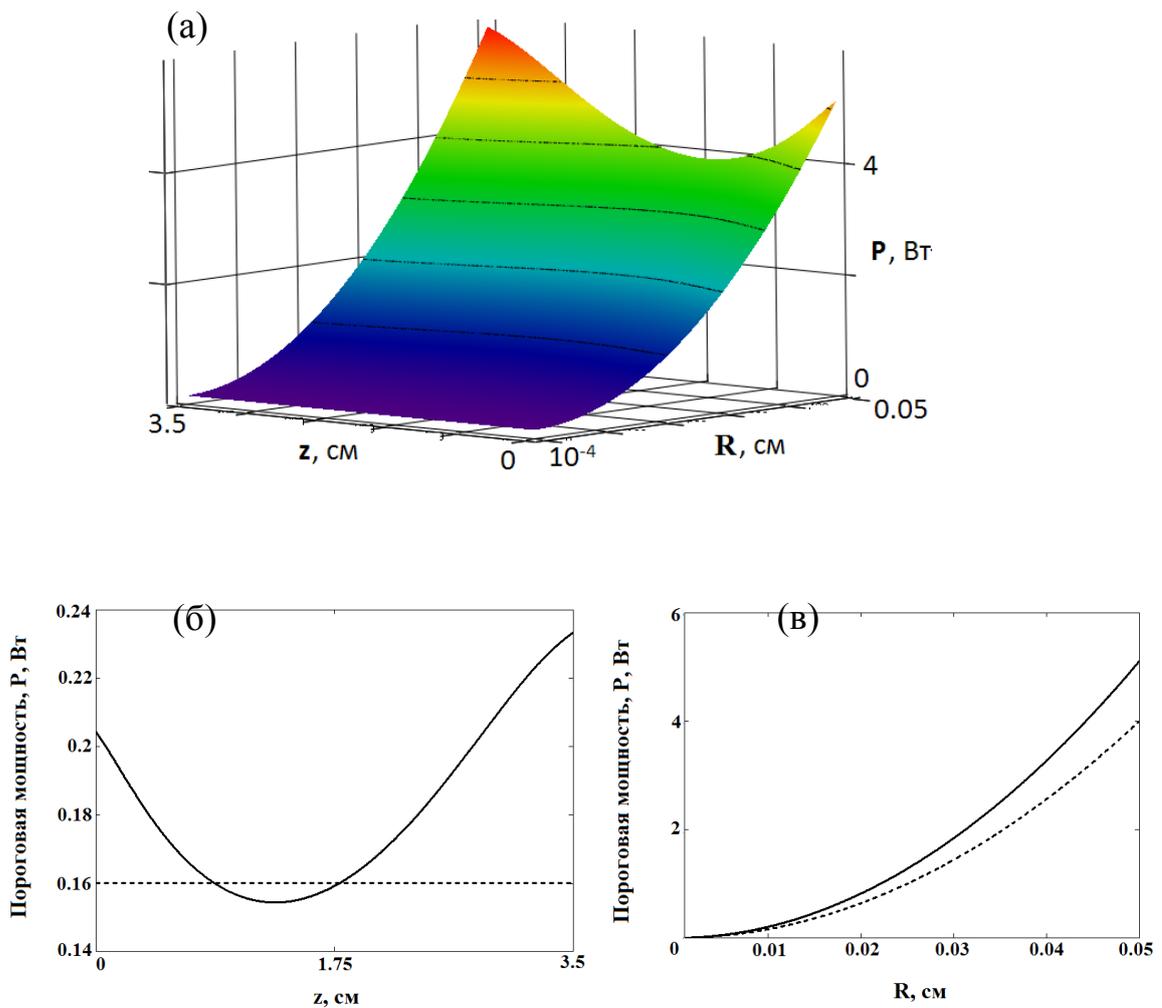


Рисунок 112– Пороговая мощность накачки в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Yb, Er}$:
 а) зависимость пороговой мощности накачки в неоднородном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Yb, Er}$ от продольной координаты z и радиуса пятна накачки R ;
 б) сравнение зависимостей пороговой мощности накачки от продольной координаты z в неоднородном (сплошная линия) и однородном (пунктирная линия) кристалле в неоднородном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Yb, Er}$ при $R = 0,01$ см;
 в) сравнение зависимостей пороговой мощности накачки от радиуса пятна накачки R на входном торце ($z=0$ см) неоднородного (сплошная линия) и однородного (пунктирная линия) кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb, Er}$

На графике рисунке 112 (б) заметен ярко выраженный минимум функции, который можно охарактеризовать как область с оптимальным соотношением концентраций Yb/Er при заданном среднем количестве активных ионов. Таким образом, можно предположить, что с помощью оптимизации формы концентрационных профилей можно расширить область пониженного порога мощности накачки за счет управления скоростью переноса энергии Yb-Er вдоль длины кристалла.

В таблице 25 приведены сравнительные генерационные параметры для кристаллов ниобата лития и высокоэффективных лазерных сред (CBFB, F-glass) для 1,5 мкм лазерных активных элементов.

Таблица 25 – Спектрально-люминесцентные и лазерные параметры сред для 1,5-мкм лазеров

Параметры	Постоянная концентрация примеси Er, Yb				Градиент концентрации примеси	
	Er:LN	Yb,Er:LN	F. Glass	Yb,Er:CBFB	Er:LN	Yb,Er,:LN
I_{sat} (кВт/см ²)	14,87	17,06	11,5	20,3	14,73	25,58
$\beta \cdot I_{sat}$ (кВт/см ²)	2,833	3,25	5,89	4,1	2,833	4,918
I_p (кВт/см ²) (T=0.03)	3,213	0,514	0,78	0,62	3,249	0,498

Из приведенных в таблице расчетных параметров видно, что пороговые мощности для градиентно-активированных кристаллов ниобата лития с оптическими центрами иттербия и эрбия имеют минимальные значения (0,498 кВт/см²), что является почти в 1,5 раз меньше, чем для промышленных фторидных волокон (0,78 кВт/см²).

7.3. Особенности спектров усиления в оптических градиентно-активированных кристаллах LiNbO₃ с примесью ионов Er³⁺ и двойным легированием ионами Yb³⁺ и Er³⁺

Для подтверждения перспектив использования градиентно-активированных кристаллов была проведена серия экспериментов по получению спектров усиления в исследуемых образцах. Для экспериментов был собран стенд, фотография

которого представлена на рисунке 113 (а), а оптическая схема – на рисунке 113 (б). В состав оптической схемы входят следующие элементы: 1 – источник оптической накачки полупроводниковый лазер «Латус» с длиной волны генерации 980 нм с волоконным выходом и максимальной выходной мощностью 10 Вт; 2 – опорное одномодовое лазерное излучение с длиной волны генерации 1546 нм (полупроводниковый лазер THORLABS); 3, 4, 8, 9 – элементы оптомеханики (система линз); 5 – разделительная пластинка; 6 – измеритель мощности оптического излучения THORLAB PM200 спектрального диапазона 1–1,7 мкм с максимумом спектральной чувствительности на 1550 нм; 7 – градиентно-активированный кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$; 10 - оптический спектроанализатор YOKOGAWA AQ 6370C (внешний вид спектроанализатора представлен на фото 114).

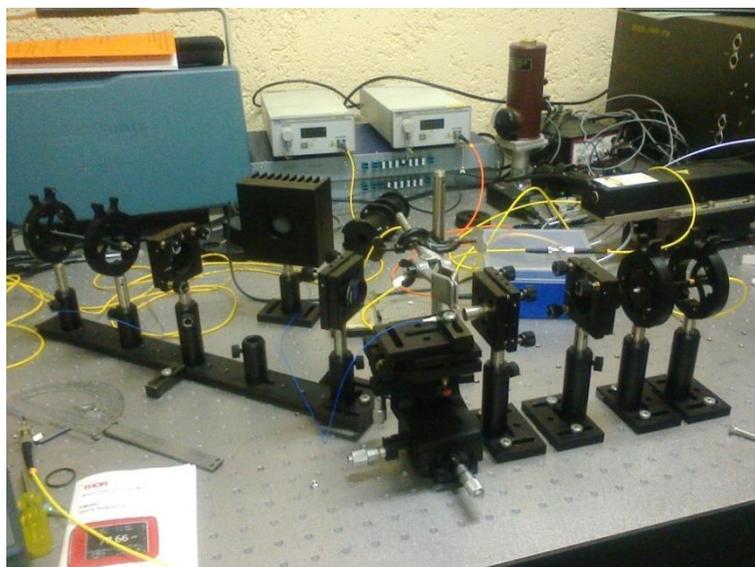


Рисунок 113 (а) – Фото экспериментальной установки по получения спектров усиления исследуемых образцов

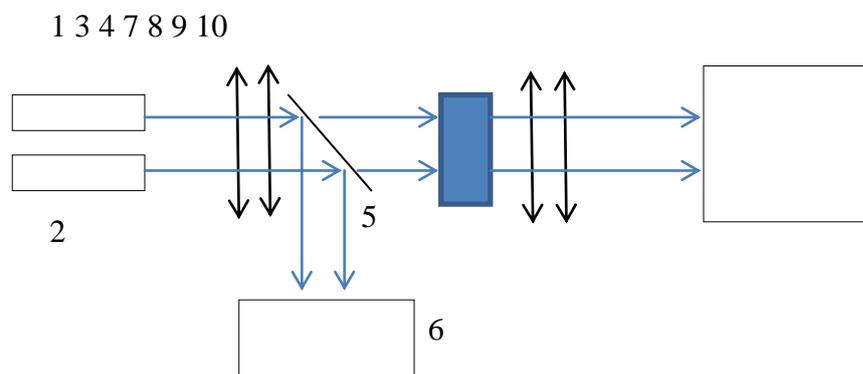


Рисунок 113 (б) – Оптическая блок-схема проведения экспериментов по получению спектров усиления градиентно-активированных кристаллов



Рисунок 114 – Внешний вид оптического спектроанализатора YOKOGAWA AQ6370C

Оптическая схема по получению спектров усиления юстировалась таким образом, чтобы пятно оптической накачки и пятно опорного реперного лазерного сигнала сходились в одной точки на поверхности кристалла [63, 105].

Исследования усиления оптического сигнала проводили в произвольных продольных координатах градиентно-активированных кристаллов, характеристики которых отмечены в таблицах 26 (для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$) и 27 (для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$).

Таблица 26 – Координаты и концентрации оптических центров Yb, Er исследуемых точек градиентно-активированного кристалла LiNbO₃:Yb,Er

	продольная координата кристалла, мм	концентрация Yb, ат%	концентрация Er, ат%
точка 1	28	0,69	0,26
точка 2	20	0,85	0,19

Спектроанализатор позволял проводить измерения с различной дискретизацией, например $\Delta\lambda = 0,08$ нм, что позволяет оценить модовую структуру излучения лазерного диода (Рис. 115). Примеры полученных результатов с различным разрешением приведены на рисунках 116.

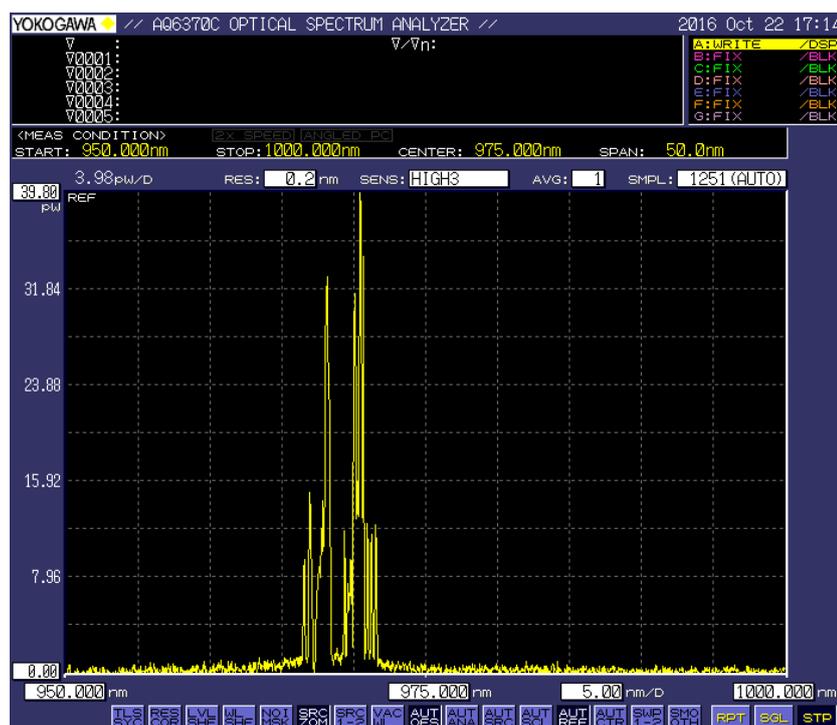
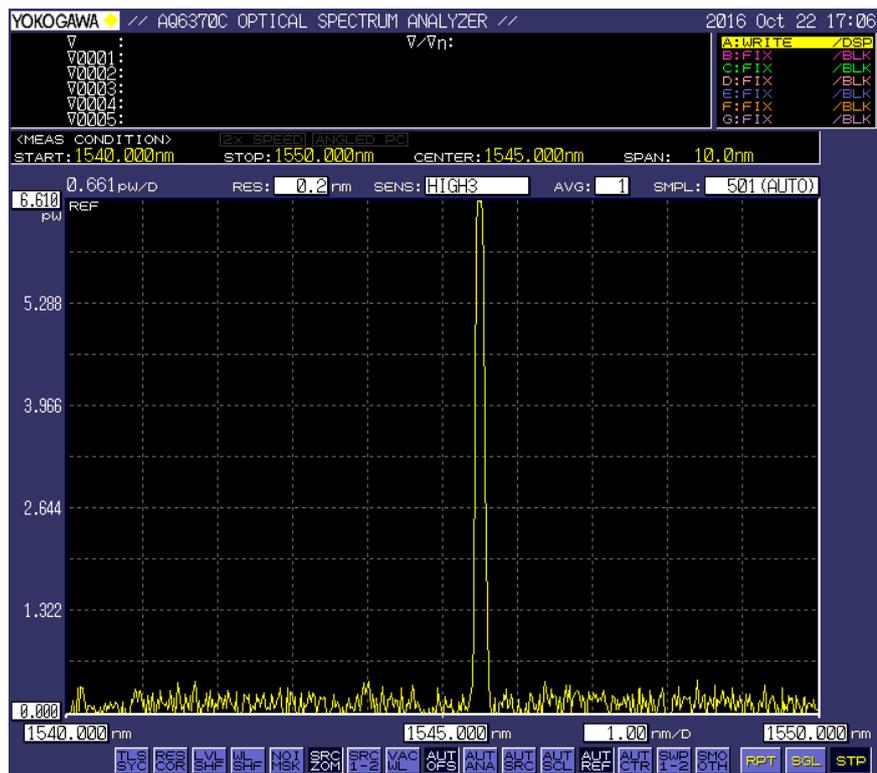
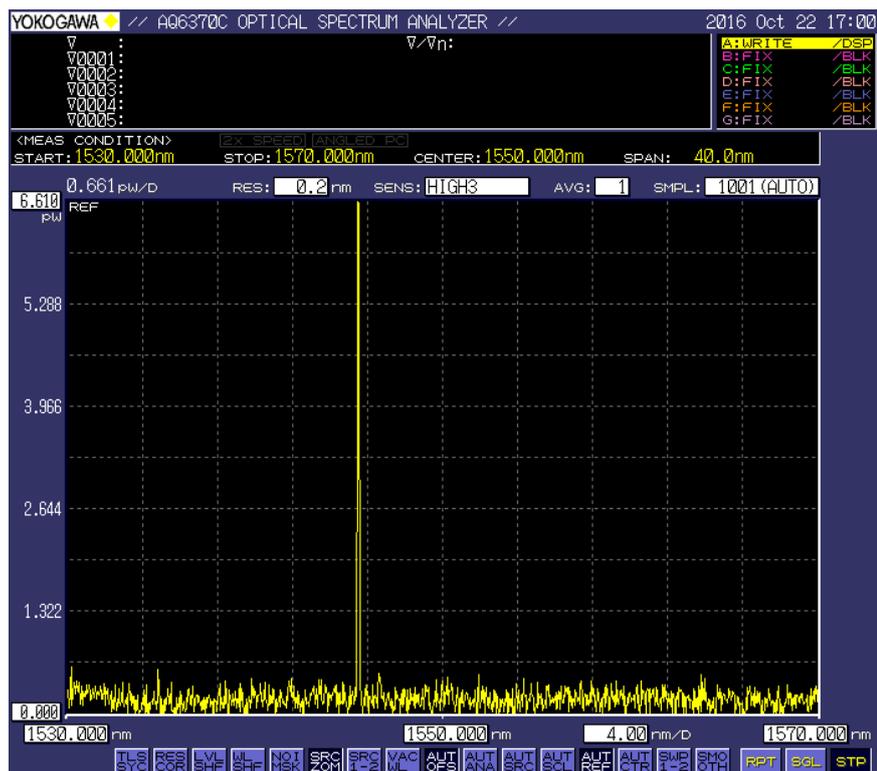


Рисунок 115 – Модовая структура спектра излучения оптической накачки лазерного диода «ЛАКУС»



(a)



(б)

Рисунок 116 – Спектр усиления, полученный в различных спектральных диапазонах с разным разрешением: а) диапазон 1540–1550 нм; б) диапазон 1530–1570 нм

Для проверки отсутствия посторонних сигналов относительно опорного лазерного излучения на 1550 нм был измерен спектр усиления в диапазоне 1545–1620 нм. После того, как было подтверждено отсутствие сторонних сигналов, порядков и бликов лазерных сигналов при измерении усиления в области реперного опорного излучения, были проведены детальные исследования спектров усиления в различных координатах кристаллов.

На рисунке 117 приведена картинка спектра усиления с высоким разрешением, измеренная в диапазоне 1544–1546 нм, режим которого и был выбран при проведении серии экспериментов.

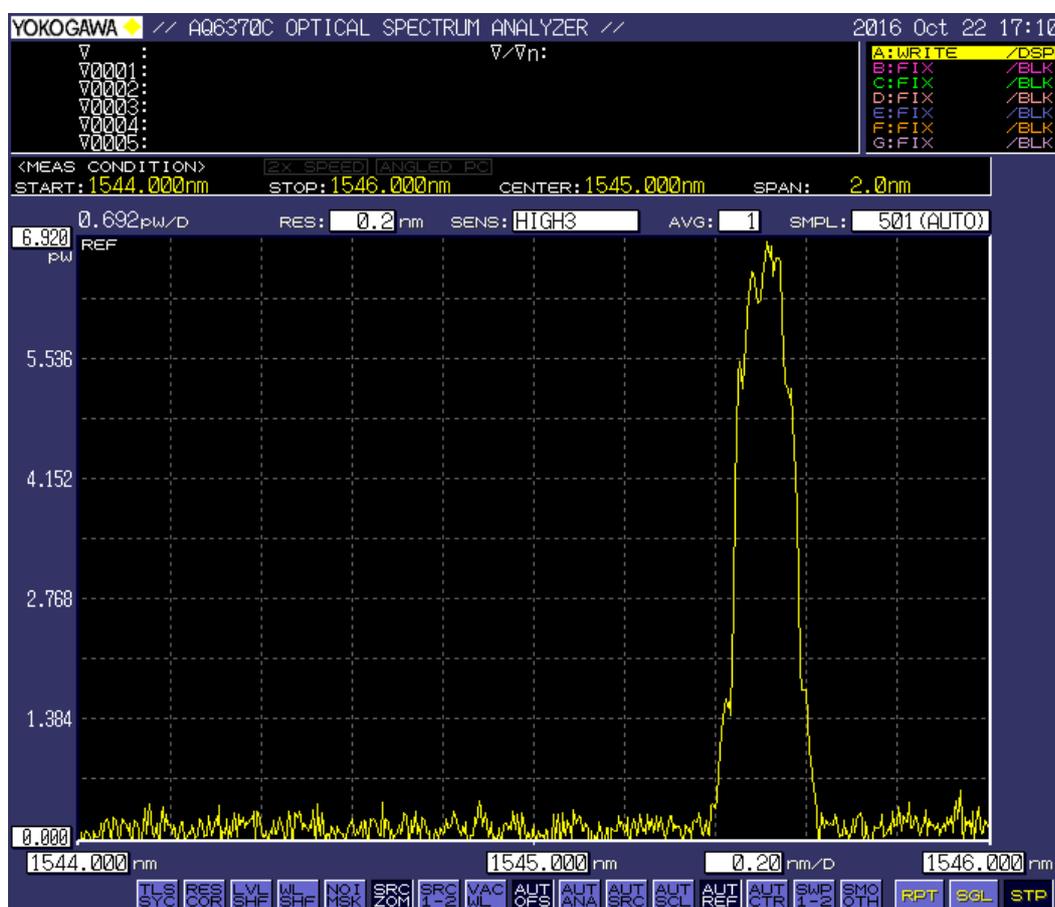


Рисунок 117 – Спектр усиления сигнала в диапазоне 1544 – 1546 нм

Экспериментальные спектры усиления были получены для двух уровней мощности опорного сигнала – 0,12 мВт и 0,41 мВт. На рисунках 118–120 приведены примеры спектров усиления градиентно-активированных кристаллов при различных уровнях сигнала, измеренные в различных координатах (Табл. 26) с

разным уровнем разрешения. В таблице 26 указаны координаты и концентрации оптических центров, в которых проводились исследования по получению усиления сигнала.

Таблица 26 – Координаты и концентрация оптических центров ионов Er^{3+} и Yb^{3+} в исследуемых точках градиентно-активированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$

	Кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$		Кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$		
	координата, мм	концентрация Er, ат%	координата, мм	концентрация Er, ат%	концентрация Yb, ат%
точка 1	8	2,75	28	0,69	0,26
точка 2	25	1,59	20	0,85	0,19

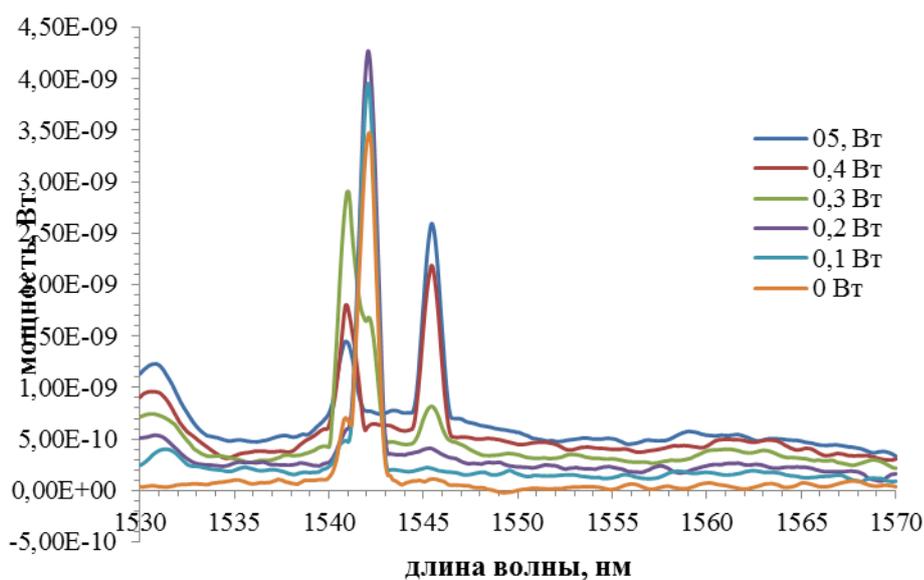


Рисунок 118 – Спектры усиления кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ в точке 1 при различных уровнях мощности накачки (от 0 до 0,5 Вт) и уровне реперного сигнала 0,12 мВт с высоким разрешением

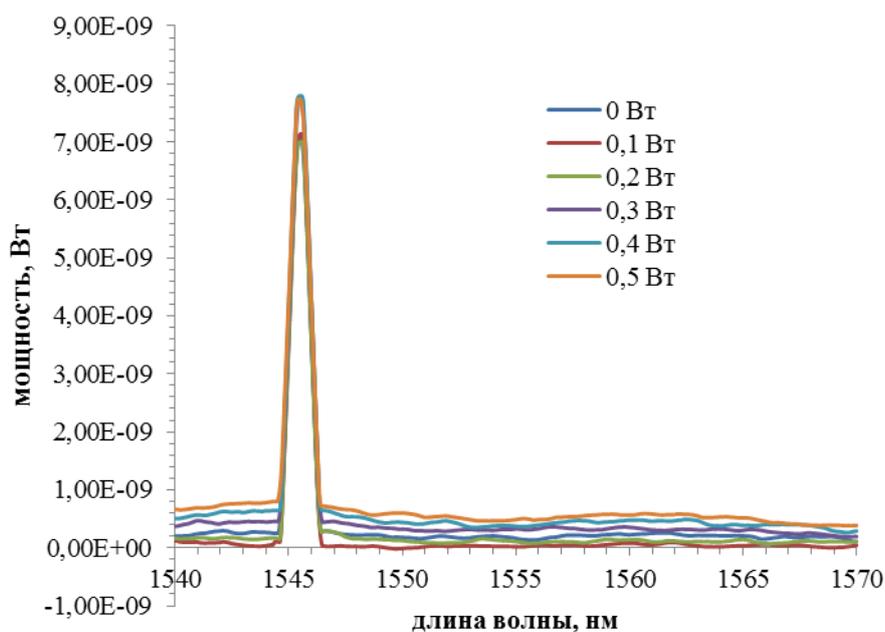


Рисунок 119 – Спектры усиления кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ в точке 1 при различных уровнях мощности накачки (от 0 до 0,5 Вт) и уровне реперного сигнала 0,41 мВт с низким разрешением

Для определения уровня мощности, попадающего на образец градиентно-активированного кристалла, в оптическую схему (Рис. 113) перед экспериментальным образцом помещался делитель оптического излучения, часть которого попадала на измеритель оптической мощности (THORLAB PM200 с максимумом спектральной чувствительности на 1550 нм). Получена зависимость значений мощности излучения на волоконном выходе лазера накачки от показаний измерителя мощности оптического излучения, попадающего на поверхность кристалла (Рис. 121).

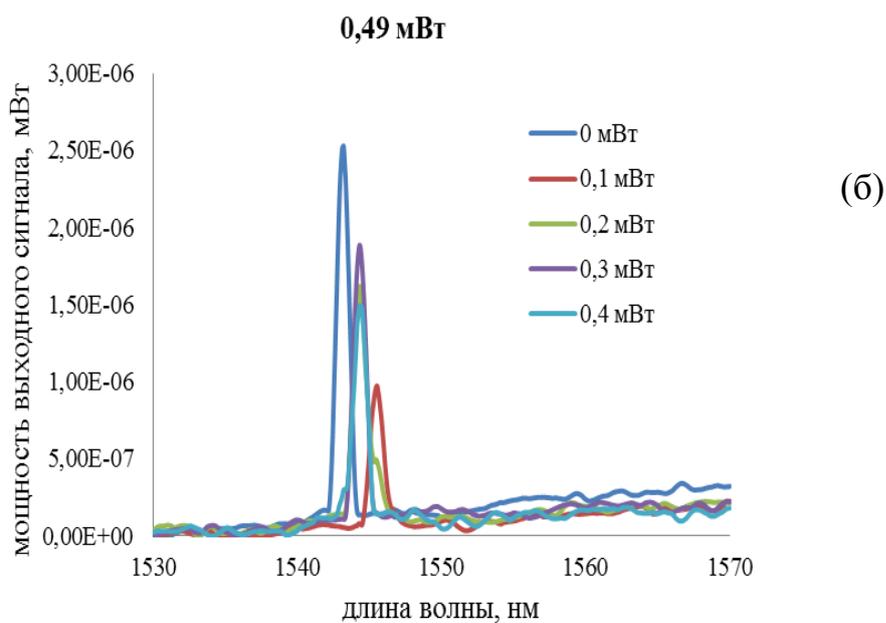
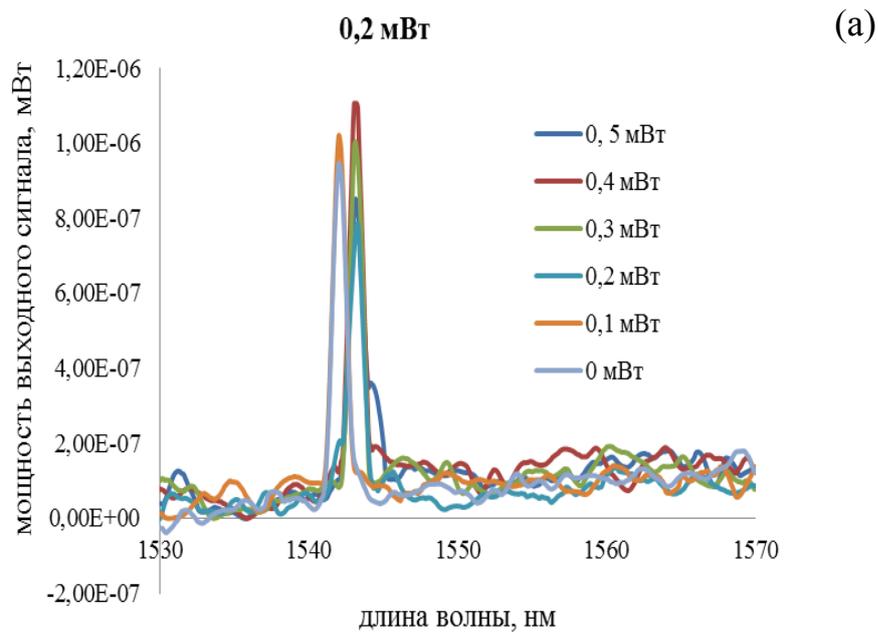


Рисунок 120 – Спектры выходной мощности оптического сигнала относительно различного уровня опорного реперного излучения лазера для точки 1 (Табл. 23): а) 0,2 мВт; б) 0,49 мВт

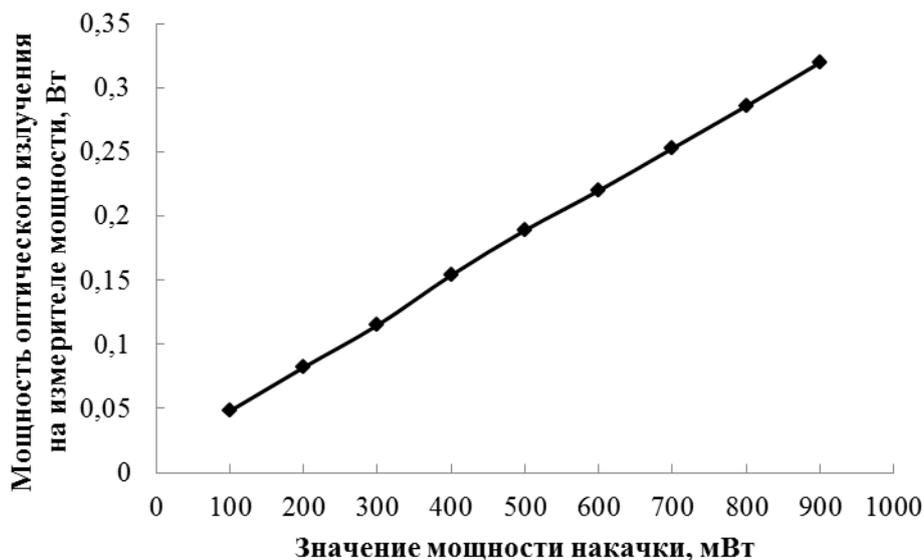


Рисунок 121 – Зависимость мощности оптического сигнала, фиксируемого измерителем мощности от величины мощности накачки

Из рисунка 121 видно, что в качестве поправочного коэффициента выступает тангенс угла наклона кривой зависимости, фактических значений мощности от значений мощности на выходе лазерного диода накачки, $k = 0,386$.

Используя формулу для расчета усиления уровня сигнала I ,

$$I(\text{дБ}) = 10 * \log_{10} \frac{\Sigma I_{\lambda(P_i)}}{\Sigma I_{\lambda(P_0)}} \quad (85)$$

где:

$\Sigma I_{\lambda(P_i)}$ – интегральная интенсивность спектральной полосы усиления при определенной мощности накачки;

$\Sigma I_{\lambda(P_0)}$ – интегральная интенсивность спектральной полосы усиления при значении мощности накачки 0 Вт,

были получены значения усиления. На рисунке 122 приведен характерный пример полученного спектра усиления для градиентно-активированного кристалла ниобата лития с двойным концентрационным профилем оптических центров с концентрациями примесей, указанных в таблице 26. В таблицах 27 и 28 представ-

лены параметры и характеристики спектров усиления, полученные при различных условиях.

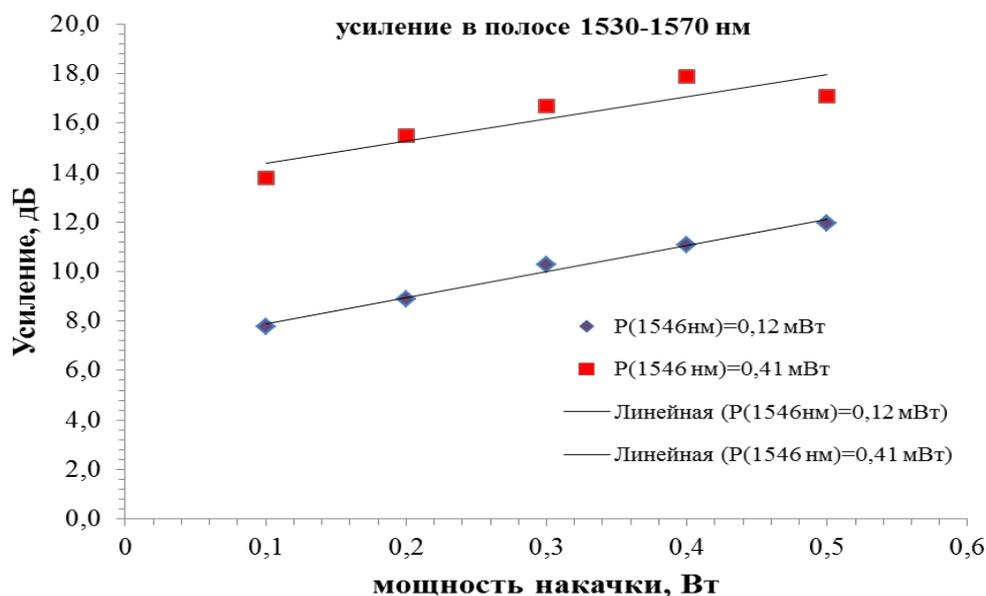


Рисунок 122 – Зависимость усиления сигнала излучения градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ от мощности оптической накачки при различных уровнях опорного сигнала

Таблица 27 – Параметры усиления градиентно-активированных кристаллов $\text{iNbO}_3:\text{Yb,Er}$

Мощность оптической накачки, мВт	Градиентно-активированный кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$			
	Усиление в спектральной полосе 1530–1570 нм, дБ		Усиление на длине волны 1546 нм, дБ	
	1 точка	2 точка	1 точка	2 точка
	<i>Мощность опорного сигнала 0,12 мВт</i>			
100	2,5	7,8	3,1	6,4
200	3,7	8,9	5,9	9,5
300	4,8	10,3	7,4	8,9
400	5,5	11,1	9,9	10,6
500	6,2	12,0	10,5	10,9
	<i>Мощность опорного сигнала 0,41 мВт</i>			
100	-2,0	13,8	0,0	0,7
200	-0,9	15,5	-0,1	0,7
300	1,2	16,7	0,4	0,6
400	2,0	17,9	0,4	1,1
500	2,6	17,1	0,4	0,8

Таблица 28 – Параметры усиления градиентно-активированных кристаллов LiNbO₃:Er

Мощность оптической накачки, мВт	Градиентно-активированный кристалл LiNbO ₃ :Er			
	Усиление в спектральной полосе 1530–1570 нм, дБ		Усиление на длине волны 1546 нм, дБ	
	1 точка	2 точка	1 точка	2 точка
	Мощность опорного сигнала 0,2 мВт			
100	3,02	1,64	0,69	-1,37
200	1,22	2,28	-0,562	-1,37
300	4,58	5,37	0,918	0,41
400	2,65	2,66	0,843	-1,147
500	7,45	5,53	1,31	-0,76
	Мощность опорного сигнала 0,49 мВт			
100	-5,72	2,14	-4,46	1,02
200	-4,88	8,11	2,74	4,77
300	-1,85	7,84	-1,36	3,59
400	0,64	8,36	-1,7	3,95
500		8,3		3,77

Экспериментальные данные, полученные по коэффициентам усиления исследуемого образца градиентно-активированного кристалла LiNbO₃:Yb,Er показывают их конкурентоспособность по отношению к волоконным усилителям EDFA, которые при уровне мощности входного сигнала -10÷+10 дБм демонстрируют уровень выходной мощности порядка 28 дБм (усилитель оптический EDFA HA5128).

Полученные результаты исследований в главе 6 и 7 полностью коррелируют между собой. Усиление и эффективность переноса энергии в системе Yb-Er имеет тенденцию к насыщению. Величина усиления имеет наибольшее значение в точках, расположенных вблизи области насыщения для функции эффективности переноса энергии электронного возбуждения в системе Yb-Er.

Выводы к главе:

1. Разработана физико-математическая модель распределения теплового поля внутри активного лазерного элемента на основе градиентно-активированных кристаллов. Впервые установлено, что применение градиентно-активированных

кристаллов в качестве активных элементов дисковых лазеров позволяет снизить градиент теплового поля до величины менее $\Delta T = 10\text{K}$, при одновременном увеличении эффективности накачки лазерного элемента на 20–30% по сравнению с традиционно используемыми однородно легированными кристаллическими лазерными элементами.

2. Разработан комплекс программных средств расчета тепловых и генерационных параметров градиентно-активированных кристаллов, при помощи которого получены распределения тепловых полей и пороговые значения развития генерационных процессов для различных конфигураций концентрационных профилей оптических центров [66, 85].

3. Впервые получены коэффициенты усиления градиентно-активированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er,Yb}$ в точках концентрационного профиля, соответствующих следующим значениям концентраций оптических центров: $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ ($\text{Er}^{3+} = 1,59 \text{ ат.}\%$) и $\text{LiNbO}_3:\text{Er,Yb}$ ($\text{Yb}^{3+} = 0,85 \text{ ат.}\%$ и $\text{Er}^{3+} = 0,19 \text{ ат.}\%$). Установлено, что градиентно-активированные кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ обладают коэффициентом усиления порядка 2,5 дБ на длине волны 1546 нм; градиентно-активированный кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Er,Yb}$ имеет коэффициент усиления порядка 17 дБ на длине волны 1546 нм.

Полученные параметры усиления градиентно-активированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er,Yb}$ демонстрируют перспективность исследуемых образцов и являются конкурентоспособными по отношению к известным оптическим усилителям сигналов, используемых в волоконно-оптических линиях связи.

Заключение

В процессе выполнения диссертационного исследования были получены следующие основные результаты:

1. Разработаны физико-технологические основы нового способа синтеза и выращивания, оптических градиентно-активированных кристаллов ниобата лития с продольным распределением концентрации примесных центров с заданной функциональной сложностью. Отличительной характеристикой разработанного способа является контроль состава основных компонентов, а также примесных компонентов в процессе выращивания монокристалла методом температурного контроля состава расплава в тигле-реакторе и основном тигле перед началом ростового процесса путем сопоставления показаний термопары, подведенной к фронту кристаллизации растущего кристалла и сигнала датчика веса растущего кристалла. В момент резкого скачка в показаниях на кривой изменения веса кристалла производят сопоставление значений с теоретическим составом расплава по фазовой диаграмме основных компонентов. Если определенный и теоретический составы совпадают, то начинают процесс вытягивания кристалла со скоростью V_{cr} , а реактор перемещают со скоростью, рассчитанной по формуле:

$$V_{т-р} = \frac{(\mu - 1) \cdot V_{cr}}{\rho \cdot S_i} + \frac{V_{cr}}{\rho \cdot S_0},$$

где:

$\mu = V_l/V_{cr}$ – параметр подпитки;

V_l – массовая скорость расплава, поступающего из основного тигля в тигель-реактор;

V_{cr} – массовая скорость вытягивания кристалла;

S_i – площадь поперечного сечения тигля-реактора;

S_0 – площадь поперечного сечения основного тигля;

ρ – плотность расплава.

Если определенный и теоретически рассчитанный составы расплава по основным компонентам в тигле-реакторе не совпадают, то рассчитывают недостающую массу основного компонента, которую добавляют в тигель-реактор, после чего производят температурный контроль с повторением процедуры до полного совпадения определенного и теоретически рассчитанного состава расплава. На основе заданного распределения примесных компонент по длине кристалла в тигель-реактор и основной тигель добавляют примесные компоненты в разных массовых соотношениях и задают параметр подпитки.

Проведены ростовые эксперименты, в результате которых получены оптические градиентно-активированные кристаллы ниобата лития различного состава и диаметра:

1) LiNbO_3 ($R = 0,97 \pm 0,0194$) постоянного состава по длине кристаллического слитка, диаметром $d = 5$ см;

2) LiNbO_3 ($R = 0,97 \pm 0,0194$) с постоянной концентрацией ионов Cr^{3+} 0,05 ат.% и концентрационным профилем ионов Mg^{2+} , в котором концентрация Mg^{3+} плавно изменялась от величины 3 ат.% до 1 ат.%, диаметр кристалл $d = 2$ см;

3) LiNbO_3 ($R = 0,97 \pm 0,0194$) с незначительным концентрационным профилем ионов Cr^{3+} , концентрация которых изменялась от 0,038 ат.% до 0,00356 ат.% и концентрационным профилем ионов Mg^{2+} , в котором концентрация Mg^{3+} плавно изменялась от рекордной величины 7 ат.% до 3 ат.%, диаметр кристалл $d = 2$ см;

4) LiNbO_3 ($R = 0,94 \pm 0,0141$) с двойным концентрационным профилем ионов Yb^{3+} , в котором концентрация плавно изменялась от 1,2 ат.% до 0,6 ат.% и концентрационным профилем ионов Er^{3+} , в котором концентрация изменялась от 0,02 ат.% до 0,22 ат.%, диаметр кристалла $d = 2$ см;

5) LiNbO_3 ($R = 0,94 \pm 0,0141$) с концентрационным профилем ионов Er^{3+} , в котором концентрация изменялась от 4,2 ат.% до 2,2 ат.%, диаметр кристалла $d = 2$ см.

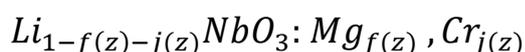
2. Разработаны модифицированные методы исследования оптических свойств градиентно-активированных кристаллов:

2.1. $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Cr}$ с двойным легированием ионами нефоторефрактивной примесью Mg^{2+} и ионами Cr^{3+} , концентрации которых изменяются в соответствие с заданными распределениями относительно координат кристалла (концентрационные профили) – метод определения центрального состава и метод спектров кинетик люминесценции;

2.2. $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ с одним и/или двойным концентрационным профилем редкоземельных ионов Yb^{3+} и/или Er^{3+} – метод расчета пространственно-временных характеристик люминесценции.

3. Установлены закономерности влияния нефоторефрактивной примеси Mg^{2+} на формирование дефектной структуры в градиентно-активированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Cr,Mg}$.

3.1. Впервые получены пороговые значения концентраций нефоторефрактивной примеси Mg^{2+} и концентрационный интервал, примеси Mg^{2+} в пределах которого происходит перестройка доминирующих оптических центров ионов Cr^{3+} в градиентно-активированных кристаллах ниобата лития, соответствующих составу $R = 0,97$. Для градиентно-активированных кристаллов, в которых изменение состава определяется в соответствии с химической формулой:



где:

$f(z)$ – концентрационный профиль нефоторефрактивной примеси ионов Mg^{2+} ;

$j(z)$ – концентрационный профиль оптических центров ионов Cr^{3+} ,

в случае, когда:

- 1) предельные значения функции $f(z)$ плавно изменяются от 3 ат.% до 1 ат.%, а функция $j(z)$ остается постоянной величиной на уровне 0,05 ат.%, пороговое значение магния, соответствующее смене доминирующих оптических центров, составляет 2,35 ат.%, при этом концентрационный интервал перестройки центрального состава, составляет 0,13 ат.% Mg^{2+} ;
- 2) предельные значения функции $f(z)$ плавно изменяются от рекордного 7 ат.% до 3 ат.%, а функция $j(z)$ плавно изменяется в пределах от 0,036 ат.% до 0,035 ат.%, пороговое значение магния, соответствующее смене доминирующих оп-

тических центров, составляет 6,67 ат.%, при этом концентрационный интервал перестройки центрового состава, составляет 0,029 ат% Mg^{2+} .

3.2. Уточнен механизм дефектообразования в градиентно-активированных кристаллах с двойным легированием ионами Cr^{3+} и Mg^{2+} . Установлено, что согласно принципу зарядовой компенсации, оптический центр Cr_{Nb} представляет собой ион Cr^{3+} в ниобиевой кристаллографической позиции, а также имеет в ближайшем кристаллографическом окружении (первая координационная сфера) междуузельный ион Mg^{2+} в позиции структурной вакансии.

4. Выявлены законы и условия влияния ионов Mg^{2+} на спектрально-кинетические свойства доминирующих оптических центров ионов Cr^{3+} в градиентно-активированных кристаллах $LiNbO_3:Cr,Mg$ с концентрационными профилями ионов Mg^{2+} (от 3 ат.% до 1 ат.% и от 7 ат.% до 3 ат.%) и концентрационными профилями ионов Cr^{3+} (постоянной концентрации 0,05 ат.% и от 0,036 ат.% до 0,035 ат.%) соответственно.

4.1. Впервые установлены люминесцентные времена жизни возбужденных состояний, положения максимумов и ширина спектральных линий люминесценции оптических центров Cr_{Nb} ($\lambda_{\max} = 920$ нм; $\Delta\lambda \sim 1400$ см⁻¹), Cr_{Li} ($\lambda_{\max} = 880$ нм; $\Delta\lambda \sim 2000$ см⁻¹) в градиентно-активированных кристаллах ниобата лития с составом $R = 0,97$.

4.2. Установлено пространственно-временное разделение оптических центров для градиентно-активированных кристаллов $LiNbO_3:Cr,Mg$ ($R = 0,97$) с параметрами концентрационных профилей, указанных в п. 4 (2) и п. 4 (3):

- 1) оптические центры Cr_{Nb} локализованы в длинноволновой области общего спектра люминесценции по сравнению с центрами Cr_{Li} ;
- 2) люминесцентные времена жизни возбужденных состояний оптических центров Cr_{Nb} составляют $\sim 8,64$ мкс, а $Cr_{Li} \sim 1,28$ мкс;
- 3) в рамках разработанной модели невзаимодействующих оптических центров определены параметры внутрицентрального взаимодействия, что позволило впервые установить квантовую эффективность люминесценции

оптических центров Cr_{Nb} и Cr_{Li} , которая при комнатной температуре составляет порядка 22 % (Cr_{Li}) и 6 % (Cr_{Nb});

- 4) установлена зависимость спектров сечения излучения для оптических центров Cr_{Li} и Cr_{Nb} от концентрации нефоторефрактивной примеси Mg^{2+} для градиентно-активированного кристалла $LiNbO_3:Cr,Mg$ ($R = 0,97$) с концентрационным профилем магния от 3 ат.% до 1 ат.% и постоянной концентрацией хрома 0,05 ат.%, которая коррелирует с результатами исследований центрального состава с погрешностью до 12 %.

5. Определена степень влияния концентрационных профилей оптических центров редкоземельных элементов (ионов Yb^{3+} и/или Er^{3+}) на спектрально-люминесцентные и генерационные свойства градиентно-активированных кристаллов $LiNbO_3:Yb,Er$ и $LiNbO_3:Er$.

5.1. Впервые установлены закономерности влияния концентрационных профилей оптических центров ионов Yb^{3+} и/или Er^{3+} на спектрально-люминесцентные свойства градиентно-активированных кристаллов $LiNbO_3:Er$ (концентрационный профиль ионов Er^{3+} изменяется в пределах от 4,2 ат.% до 2,2 ат.%) и $LiNbO_3:Yb,Er$ (концентрационный профиль ионов Yb^{3+} изменяется в пределах от 1,2 ат.% до 0,6 ат.%; концентрационный профиль ионов Er^{3+} изменяется в пределах от 0,03 ат.% до 0,3 ат.%). Впервые получено, что в градиентно-активированном кристалле $LiNbO_3:Yb,Er$ свойства излучательных релаксационных каналов ионов Er^{3+} в спектральной области 1,5 мкм и 3 мкм не соответствуют изменению его концентрационного профиля.

5.2. Установлены закономерности влияния концентрационных профилей оптических центров на процессы безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в градиентно-активированном кристалле $LiNbO_3:Yb,Er$ (концентрационный профиль ионов Yb^{3+} изменяется от 1,2 ат.% до 0,6 ат.%; концентрационный профиль ионов Er^{3+} изменяется от 0,003 ат.% до 0,3 ат.%), которые заключается в следующем:

1) процесс прямого переноса энергии электронного возбуждения $Yb \rightarrow Er$ характеризуется низкими значениями микропараметров $C_{dd} = 5,04 \cdot 10^{-38}$ см⁶/с и C_{da}

$= 2,69 \cdot 10^{-40} \text{ см}^6/\text{с}$, что объясняется наличием нескольких релаксационных каналов возбуждения в системе ионов-акцепторов Er^{3+} ;

2) квантовая эффективность переноса энергии электронного возбуждения имеет тенденцию к насыщению и описывается функциональной зависимостью от концентрации ионов-акцепторов.

5.3. Разработана физико-математическая модель распределения теплового поля внутри активного лазерного элемента на основе градиентно-активированных кристаллов.

Впервые установлено, что применение градиентно-активированных кристаллов в качестве активных элементов дисковых лазеров позволяет снизить градиент теплового поля до величины менее $\Delta T = 10\text{К}$, при одновременном увеличении эффективности накачки лазерного элемента на 20–30 % по сравнению с традиционно используемыми однородно легированными кристаллическими лазерными элементами.

6. Разработана физико-математическую модель динамики населенностей уровней в системе донорно-акцепторного взаимодействия $\text{Yb} \leftrightarrow \text{Er}$ градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ с учетом всех основных релаксационных каналов ионов-акцепторов Er^{3+} .

6.1. Впервые получены временные зависимости кинетик населенностей уровней ионов-акцепторов Er^{3+} и зависимость изменений квантовых эффективностей люминесценции процессов ап-конверсии ионов Er^{3+} от времени. Проведена количественная оценка квантовой эффективности процессов ап-конверсии, которая для люминесценции с уровня $^4\text{S}_{3/2}$ (максимум излучения в области 520 нм) составляет порядка 10 %, а для люминесценции с уровня $^4\text{F}_{9/2}$ (максимум в области 660 нм) – менее 1 %. Получено, что теоретические расчеты квантовой эффективности релаксационных процессов ап-конверсии в видимом спектральном диапазоне с точностью более 80 % совпадают с экспериментальными результатами, полученными в главе 5, что является подтверждением адекватности теоретической модели взаимодействующих оптических центров.

6.2. Впервые получены коэффициенты усиления градиентно-активированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er},\text{Yb}$ в точках концентрационного профиля, соответствующих следующим значениям концентраций оптических центров: $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ ($\text{Er}^{3+} = 1,59$ ат.%) и $\text{LiNbO}_3:\text{Er},\text{Yb}$ ($\text{Yb}^{3+} = 0,85$ ат.% и $\text{Er}^{3+} = 0,19$ ат.%). Установлено, что градиентно-активированные кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ обладают коэффициентом усиления порядка 2,5 дБ на длине волны 1546 нм; градиентно-активированный кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Er},\text{Yb}$ имеет коэффициент усиления порядка 17 дБ на длине волны 1546 нм.

7. Разработан комплекс программных средств для определения спектрально-кинетических параметров оптических центров с сильным пересечением спектральных полос люминесценции для градиентно-активированных оптических кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{Cr}$; пространственно-временных характеристик люминесценции, распределения тепловых полей и расчета генерационных параметров для градиентно-активированных оптических кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Er}$.

Список литературы

1. Аванесов, А. Г. Выращивание кристаллов стехиометрического ниобата лития / Аванесов А.Г., Галуцкий В.В., Лебедев В.А, Михайленко А.Л., Писаренко В.Ф., Саакян А.В., Строганова Е.В. // Тезисы докладов X семинара совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 6–11 июня 2004г.
2. Аванесов, А. Г. Модернизация установок для вытягивания монокристаллов методом Чохральского в режиме автоматического контроля диаметра слитка / Аванесов А.Г., Галуцкий В.В., Лебедев В.А, Михайленко А.Л., Писаренко В.Ф., Саакян А.В., Строганова Е.В. и др. // Тезисы докладов X семинара совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 6 – 11 июня 2004 г.
3. Аванесов, А. Г. Тушение люминесценции хрома в стехиометрических кристаллах $\text{Cr}^{3+} : \text{LiNbO}_3$ / Аванесов А.Г., Галуцкий В.В., Строганова Е.В. и др. // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2005г. – № 4.
4. Аванесов, А. Г. Эффект сенсбилизации излучения и его применение для повышения эффективности активных сред твердотельных лазеров / Аванесов А.Г. [и др.] // Препринт №161 ФИ АН СССР. М., 1981. 19 с.
5. Аванесов, А. Г. Широкополосная люминесценция хрома в стехиометрических кристаллах $\text{Cr}^{3+} : \text{LiNbO}_3$ (Cr : SLN) / А.Г. Аванесов, Галуцкий В.В., Игнатьев Б.В., Лебедев В.А., Михайленко А.Л., Строганова Е.В. // Тезисы докладов XI семинара совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 18–23 сентября 2005 г.
6. Авдонин, Н. А. Математическое описание процессов кристаллизации. – Рига : Зинатие. – 1980. – 180 с.
7. Активный элемент дискового лазера. Европейский патент EP 0632551; Шестаков А.В., Козлов А.Б., Митькин М.И., Левчук Е.А., Семеновский Н.Н., Шестакова И.А., Бадалян Н.П. Патент на изобретение № 2439761. – ФГП «НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха».

8. Алимпиев, А. И. Перестраиваемая генерация на электронно-колебательном переходе ${}^4T_2-{}^4A_2$ ионов Cr^{3+} в $BeAl_6O_{10}$ / Алимпиев А.И., Пестряков Е.В., Петров В.В. и др. // Квантовая электроника. – 1988. – т. 15. – № 3. – с. 509 – 511.
9. Алпатьев, А. Н. Особенности тепловых режимов лазерных активных элементов в форме прямоугольной пластины при стационарной накачке / Алпатьев А. Н., Смирнов В. А., Щербаков И. А. // Квантовая электроника. – 2010. – №1. – с. 35 – 44.
10. Алпатьев, А. Н. Тепловые режимы и предельные интенсивности накачки дискового лазера при одномерном распределении температуры внутри диска / А. Н. Алпатьев, Смирнов В. А., Щербаков И. А. // Квантовая электроника. – 2009. – №39. – с. 1033–1040.
11. Багдасаров, Х. С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава / Багдасаров, Х. С. – М. : ФИЗМАТЛИТ. – 2004. – 160 с. – ISBN 5 – 9221 – 0482 – 9.
12. Белов, А. А. Исследование нелинейной математической модели расчета тепловых полей кристаллов, выращиваемых по методу Чохральского / Белов А.А., Захаров В.Ю., Стрелов В.И. // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – № 5. – с. 99 – 102.
13. Быков, В. П. Лазерные резонаторы / В.П. Быков, О.О. Силичев. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 320с.
14. Бьюб, Р. Фотопроводимость твердых тел / Бьюб Р. – М. : Издательство иностранной литературы, 1962. – 559 с.
15. Вайнштейн, Б. К. Современная кристаллография / Вайнштейн Б.К. [и др.]: в 4 т. – М. : Наука. – 1979 – 1981. DOI : 10.3367/UFNr.0143.198405h.0133.
16. Валяшко, В. Г. Окраска корунда и методы ее исследования / Валяшко В.Г., Грум-Гржимайло С.В. // Труды Института кристаллографии АН СССР. – 1953. – вып. 8. – с. 111-128.
17. Вильке, К.Т. Методы выращивания кристаллов / Вильке К.Т. – Ленинград. – Издательство «Недра». – 1977. – 600с.

18. Волк, Т. Р. Изменение двупреломления кристаллов LiNbO₃ под действием рентгеновского излучения (эффект рентге-норефракции) / Волк Т.Р., Шрамченко С.А., Шувалов Л.А. // ФТТ, 1984.-Т. 26.-В. 12.-С. 3548-3554.
19. Волк, Т.Р. Фоторефракция в кристаллах с нестационарным фотовольтаическим током / Волк Т.Р., Астафьев С.Б., Разумовский Н.В. // ФТТ. – 1995. – т.37. - № 4. – с.1073.
20. Воронько, Ю.К. Твердотельные перестраиваемые лазеры на центрах окраски в ионных кристаллах / Воронько Ю.К., Осико В.В., Щербаков И.А. // Известия АН СССР, Сер. Физ., 1982, т.46, № 8, с.1600-1610.
21. Галанин, М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах // Галанин М.Д., Агранович В.М. – Москва. – 1978. – Изд. : Наука. – 383 с.
22. Галуцкий, В. В. Q-фактор в градиентных кристаллах / Галуцкий В.В., Строганова Е.В., Яковенко [и др.] // Научно – техническая конференция – семинар по фотонике и информационной оптике НИЯУ МИФИ – 2011. – ISBN 978 – 5 – 7262 – 1390 – 3. – с.155 – 156.
23. Галуцкий, В. В. Влияние скважности фотошаблона на формирование градиентного PPLN / Галуцкий В.В., Строганова Е.В., Кузора В.Ф. и др. // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2016. – № 3. – с. 18 – 22.
24. Галуцкий, В. В. Использование температурного ПИД – регулятора при выращивании концентрационно – профилированных кристаллов ниобата лития / Галуцкий В.В., Строганова Е.В., Прытков А.Ю. // Актуальные вопросы развития современной науки, техники и технологий. – I Всероссийская научно-практическая (заочная) конференция. – Москва. – 15 – 31 декабря, 2009. – с.44 – 46.
25. Галуцкий, В. В. Исследование параметров формирования доменной структуры в градиентном ниобата лития / Галуцкий В.В., Строганова Е.В., Шмаргилов С.А. [и др.] // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2015. – № 4. – с.37 – 42.

26. Галуцкий, В. В. Исследования профилированных монокристаллов, выращенных методом Чохральского с управляемым реактором / Галуцкий В.В., Строганова Е.В., Игнатъев Б.В. [и др.] // Тезисы докладов XIII семинара совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 30 сентября – 6 октября 2007г.
27. Галуцкий, В. В. Люминесцентные свойства доминирующих центров ионов хрома в кристаллах ниобата лития с магнием / Галуцкий В.В., Строганова Е.В. // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2008. – № 3.
28. Галуцкий, В. В. Методика изучения концентрационной релаксации расплава при выращивании монокристаллов по Чохральскому с подпиткой / Галуцкий В.В., Строганова Е.В., Яковенко [и др.] // Наука Кубани. – 2010. – №4. – с.4 – 8.
29. Галуцкий, В. В. Методика контроля состава расплава при выращивании монокристаллов методом Чохральского с подпиткой / Галуцкий В.В., Строганова Е.В., Березний С.Г. [и др.] // Известия высших учебных заведений Северо – Кавказский регион. Естественные науки. – 2009. – №2. – с.32 – 34.
30. Галуцкий, В. В. Модель оптических логических элементов на основе PPLN – преобразователя из градиентного ниобата лития / Галуцкий В.В., Строганова Е.В., Кузора В.Ф. [и др.] // Наука и мир. – 2014. – т.1. – № 4. – вып. 8. – с.18 – 22.
31. Галуцкий, В. В. Особенности преобразования частоты в градиентных кристаллах PPLN / Галуцкий В.В., Строганова Е.В., Шмаргилов С.А. [и др.] // Квантовая электроника. – 2014. – т. 44. – № 1. – с. 30 – 33.
32. Галуцкий, В. В. Пороговый эффект в формировании центров Cr^{3+} в кристаллах SLN с магнием / Галуцкий В.В., Игнатъев Б.В., Лебедев В.А., Строганова Е.В. и др. // Тезисы докладов XI семинара совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 18 – 23 сентября 2005г.
33. Галуцкий, В. В. Структурные, спектроскопические и люминесцентные исследования концентрационно профилированных кристаллов стехиометриче-

- ского ниобата лития / Галуцкий В.В., Строганова Е.В., Игнатьев Б.В. [и др.] // Тезисы докладов XII семинара совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 1 – 7 октября 2006г.
34. Галуцкий, В. В. Функциональные элементы на основе градиентного PPLN / Галуцкий В.В., Строганова Е.В., Кузора В.Ф. [и др.] // Международный конгресс Интерэкспо Гео – Сибирь – 2015. – г. Новосибирск. – т. 1. – с. 95 – 100.
35. Галуцкий, В. В. Широкополосная люминесценция ионов Cr^{3+} в кристаллах ниобата лития : Автореф. диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. – Краснодар : КубГУ, 2006. – 24 с.
36. Горелик, В. С. Исследование связанных и континуальных колебательных состояний диэлектрических кристаллов методом комбинационного рассеяния света / Горелик В.С. // Тр. ФИАН СССР. Том 132. – 1982. – с.15 – 140.
37. ГОСТ Р 8.585 – 2001. ГСИ. Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования.
38. Гусева, Л.М. Исследование некоторых оптических характеристик сегнетоэлектрика ниобата лития. / Гусева Л.М. [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. физ., 1967.- Т.31.- №7.-С. 1161-1163.
39. Демтрёдер, В. Лазерная спектроскопия : Основные принципы и техника эксперимента / В. Демтрёдер; пер. с англ., под ред. И.И. Собельмана. – М. : Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1985. – 608 с.
40. Денисенко, В. В. Компьютерное управление технологическим процессом, экспериментом, оборудованием / В. В. Денисенко – М. : Горячая линия – Телеком. – 2009. – 608 с.
41. Ельяшевич, М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия / Ельяшевич М.А. 2-е изд. – М. : Эдиториал УРСС. – 2001. – 896 с.
42. Жариков, Е. В. Исследование новой активной среды лазера кристалла гадолиний-скандий-галлиевого граната, активированного хромом и неодимом / Е.В. Жариков [и др.] // Препринт ФИАН, № 14. М., 1982; Квантовая электроника, 1983, т.10, с.144.

43. Жариков, Е. В. Конкуренция катионов в октаэдрических положениях галлиевых гранатов / Жариков Е.В. [и др.] // Препринт ШАН, 1983, № 267, 21с.
44. Жариков, Е. В. Определение оптимальных концентраций неодима в кристаллах гадолиний-скандий граната / Е.В. Жариков [и др.] // Препринт ФИАН, №20. М., 1983; Квантовая электроника, 1983, т.10, с.1916.
45. Жариков, Е. В. Перестраиваемый лазер на кристалле гадолиний – скандий – галлиевого граната, работающий на электронно-колебательном переходе хрома / Жариков Е.В. [и др.] // Препринт ФИАН. – 1983. – №20. М.// Квантовая электроника – 1983 – т.10. – № 9. – с.1916 – 1919.
46. Жариков, Е. В. Сенсбилизация люминесценции ионов неодима ионами хрома в кристалле $Gd_3Ga_5O_{12}$ / Е.В. Жариков [и др.] // Квантовая электроника. – 1982. – т.9. – № 3. – с.568 – 573.
47. Захарова, Н. Я. Получение и исследование кристаллов ниобата лития / Захарова Н.Я., Кузьминов Ю.С. // Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы. – 1969. – т. 5.- № 6. – с. 1086- 1090.
48. Зверев, Г. М. Твердотельные лазеры на кристаллах и их применение / Зверев Г.М. // Спектроскопия кристаллов. Л. : Наука, 1989. – с. 4 – 9.
49. Иона, Ф. Сегнетоэлектрические кристаллы / Иона Ф., Ширане Д. – «Мир». – 1965.
50. Исмаилзаде, И. Г. Рентгенографическое исследование ниобата лития при высоких температурах / Исмаилзаде И.Г., Нестеренко В.И., Миршли Ф.А. // Кристаллография. – 1968, т.13, с. 13 – 37.
51. Исмаилзаде, И.Г. Рентгенографическое исследование фазового перехода в ниобате лития / Исмаилзаде И.Г. // Кристаллография. – 1965. – т. 10. – с. 287.
52. Калинин, В. Т. Фундаментальные основы технологии высокосовершенных монокристаллов ниобата и танталата лития : аналитический обзор / Калинин В.Т., Сидоров Н.В., Палатников М.Н. – Апатиты : КНЦ РАН. – 2005.
53. Каминский, А. А. Лазерные кристаллы / Каминский А. А. М. : Наука, 1975. – 256 с.

54. Каминский, А. А. Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров / Каминский А.А., Антипенко Б.М. М. : Наука. – 1989. – 270 с.
55. Киргинцев, А. Н. Распределение примеси при направленной кристаллизации / Киргинцев А.Н., Исаенко Л.И., Исаенко В.А.. – Новосибирск. – «Наука». – 1977. – 256с.
56. Кравцов, Н. В. Основные тенденции развития твердотельных лазеров с полупроводниковой накачкой / Кравцов Н. В. // Квантовая электроника. – 2001. – № 31. – с. 661 – 677.
57. Кузьминов, Ю. С. Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики / Кузьминов Ю.С. . – М. : Наука. – 1975. – 224 с.
58. Кузьминов, Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития / Кузьминов Ю.С. – М. : Наука. – 1987. – 264 с.
59. Лапицкий, А. В. Безводные метаниобаты и метатанталаты щелочных металлов / Лапицкий А.В, Пчелкина М.А.// Журнал общей химии. – 1954. – т. 24. – № 7. - с. 1101-1104.
60. Лапицкий, А. В. Безводный метаниобат лития / Лапицкий А.В. // Журнал общей химии. – 1952. – т. 22. – № 1. – с. 38.
61. Лапицкий, А. В. О литиевых солях ортониобиевой и орто-танталовой кислот / Лапицкий А.В., Симанов Ю.П. // Вестник Московс. ун-та. Серия физ.-мат. и естеств. наук. -1954. – вып.1. - № 2. – с.69-72.
62. Лебедев, В. А. Спектрально-люминесцентные свойства боратов и силикатов редких земель – активных сред твердотельных лазеров ближнего ИК-диапазона : Автореф. диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. – Краснодар : Кубанский государственный университет, 2001. – 46 с.
63. Ляпин, А. А. Спектрально-люминесцентные свойства монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ и их применение в лазерной физике : Автореф. диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. – Саранск : ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева», 2014. – 46 с.

64. Мак, А. А. Лазеры на неодимовом стекле / Мак А.А. [и др.]. М. : Наука. – 1990. – 288 с.
65. Мильвидский, М. Г. Форма фронта кристаллизации и характер распределения примеси по поперечному сечению монокристаллов, выращенных по методу Чохральского / Мильвидский М. Г. // Кристаллография, 1961, т.6, вып.5, с.803
66. Монокристаллический материал для дискового лазера. Пат. на изобретение № 2591257 РФ. / Строганова Е.В., Галуцкий В.В., Ткачев Д.С., Яковенко Н.А// Бюл.– 2016. – № 20.
67. Монокристаллический материал с неоднородным распределением оптических примесей для активного лазерного элемента. Пат. № 2591253 РФ. / Строганова Е.В., Галуцкий В.В., Налбантов Н.Н., Цема А.А., Яковенко Н.А.// Бюл. – 2016. – № 20.
68. Мужикян, П. Г. Фотолюминесценция кристаллов LiNbO_3 , легированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+} / Мужикян П.Г. // Известия НАН Армении. Физика. – 2011. – т. 46. – № 1. – с.28 – 35.
69. Налбантов, Н. Н. Квантовая эффективность переноса энергии в градиентных лазерных кристаллах Er:Yb:LiNbO_3 / Налбантов Н. Н., Строганова Е. В., Галуцкий В. В. // Сборник научных трудов V всероссийской конференции по фотонике и информационной оптике. – 2016. – с. 39 – 40.
70. Палатников, М. Н. Дефектная структура и особенности фазовой диаграммы ниобата лития / Палатников М.Н. [и др.] // Труды Третьей международной конференции «Кристаллы, рост, свойства, реальная структура, применение». – Т.1 – Александров : ВНИИСИМС, 1997. – С. 349 – 374.
71. Палатников, М. Н. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала / Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т.. – СПб. : Наука. – 2002. – 304 с.
72. Палатников, М. Н. Спонтанная униполярность и аномалии диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости исходно полидоменных сильно-

- легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ / Палатников М.Н. [и др.] // Физика твердого тела. – 2015. – т.57. – вып.8. – с.1515 – 1520.
73. Педько, Б. Б. Формирование наведенной оптической неоднородности на полярных срезах монокристаллов ниобата лития / Б. Б. Педько [и др.] // Тезисы IX Национальной конференции, по росту кристаллов. Москва: ИК РАН, 2000.-С. 175.
74. Рост кристаллов : сб. – т.т. I – XII. – М. : Издательство АН СССР. – 1957 – 1975.
75. Роуз, А. Проблемы физики полупроводников : сб / А. Роуз. // ИЛ. – 1957. – с. 130.
76. Севастьянов, Б.К. Спектроскопические и генерационные характеристики лазера на александрите ($\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$) / Севастьянов Б.К. [и др.] // ДАН СССР. – 1981. – т. 256. – с.373.
77. Сидоров, Н. В. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Сидоров Н.В. [и др.]. – М. : Наука. – 2003. – 250 с.
78. Сидоров, Н. В. Особенности структуры, свойства и спектры комбинационного рассеяния света кристаллов ниобата лития различного химического состава / Сидоров Н.В. [и др.] // Неорганические материалы. – 1997. – т.33. – № 4. – с. 496 – 506.
79. Сидоров, Н. В. Процессы разупорядочения в сегнетоэлектрических кристаллах и их проявление в спектрах комбинационного рассеяния света / Сидоров Н.В., Калинин В.Т.. – Апатиты : КНЦ РАН. – 2001. – 158 с.
80. Сидоров, Н. В. Спектры комбинационного рассеяния света и особенности строения кристаллов ниобата лития / Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинин В.Т. // Оптика и спектроскопия. – 1997. –т.82. – № 1. – с.38 – 45.
81. Смирнов, А. Сенсбилизация излучения для повышения эффективности активных сред твердотельных лазеров / Смирнов А., Щербаков И. // Квантовая электроника. 1982. Т.9. №4. С.681-688.

82. Способ выращивания монокристаллов с заданным распределением примесей по его длине. Пат. № 24026446 РФ. / Галуцкий В.В., Строганова Е.В. // Бюл. – 2010. – № 30.
83. Способ получения монокристаллов Пат. РФ № 2293146. / В.А. Лебедев // Бюл. – 2007. – №4.
84. Строганова, Е. В. Изучение влияния концентрационного профиля доноров и акцепторов на генерационные параметры твердотельных эрбиевых лазеров / Е. В. Строганова [и др.] // Современные проблемы физики, биофизики и информационных технологий. – Материалы Всероссийской заочной научно – практической конференции. – Краснодар – 2010. – с. – 147 – 157.
85. Строганова, Е. В. Интерактивный комплекс расчета тепловых и генерационных параметров в градиентных лазерных кристаллах / Е. В. Строганова [и др.] : Свидетельство регистрации программы для ЭВМ № 2012618765.
86. Строганова, Е. В. Исследование квантовой эффективности многоканальной релаксации в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ / Е. В. Строганова [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2016. – т. 121. – № 6. – с.922 – 928.
87. Строганова, Е. В. Исследование фоторефракции градиентных кристаллов LiNbO_3 на длине волны 1053 нм / Е. В. Строганова [и др.] // IV Международная конференция по фотонике и информационной оптике. – Сборник научных трудов – 2015. – с.54 – 55.
88. Строганова, Е. В. Квантовая эффективность продольной накачки в градиентных лазерных кристаллах / Е. В. Строганова [и др.] // Всероссийская конференция по фотонике и информационной оптике. – Научная сессия НИЯУ МИФИ. – 2012. – с.96 – 97.
89. Строганова, Е. В. Лазерные кристаллы с заданным распределением оптической примеси / Е. В. Строганова [и др.] // Научно-техническая конференция – семинар по фотонике и информационной оптике НИЯУ МИФИ – 2011. – ISBN 978 – 5 – 7262 – 1390 – 3. – с.124 – 125.
90. Строганова, Е. В. Люминесцентные свойства доминирующих центров ионов хрома в кристаллах ниобата лития с магнием / Строганова Е.В., Галуцкий

- В.В. // Международный научный журнал Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества (ЧЭС). – 2008. – №3.
91. Строганова, Е. В. Моделирование тепловых полей в градиентных кристаллах для продольной накачки / Е. В. Строганова [и др.] // Современные проблемы преобразования энергии и инфокоммуникационных технологий. – Материалы Всероссийской заочной научно-практической конференции. – Краснодар. – 2011. – с.66 – 73.
 92. Строганова, Е. В. Определение центрального состава градиентно активированных кристаллов ниобата лития с примесью магния и хрома / Е. В. Строганова [и др.] // Автометрия. – 2016. – т. 52. – № 2. – с. 73 – 80.
 93. Строганова, Е. В. Примесные комплексы хрома в концентрационно профилированных стехиометрических монокристаллах ниобата лития с примесями магния и скандия / Е. В. Строганова [и др.] // ISSN 1562 – 9856, Наука Кубани, 2007. Приложение.
 94. Строганова, Е. В. Распределение электромагнитного поля продольной накачки в градиентном лазерном кристалле с двойным легированием ионами Er^{3+} и Yb^{3+} / Строганова Е.В., Налбантов Н.Н., Галуцкий В.В. // III Всероссийская конференция по фотонике и информационной оптике. – Научная сессия НИЯУ МИФИ. – 2014. – с.97 – 98.
 95. Строганова, Е. В. Расчет спектрально-кинетических параметров оптических центров с сильным пересечением полос люминесценции / Е. В. Строганова [и др.] : Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2013617063.
 96. Строганова, Е. В. Спектральное разделение оптических центров Cr^{3+} в стехиометрических кристаллах ниобата лития с магнием / Строганова Е.В., Галуцкий В.В., Яковенко Н.А. // Оптика и спектроскопия. – 2011. – т.110. – №6. – с.436 – 442.
 97. Строганова, Е. В. Спектрально-люминесцентные и кинетические исследования кристаллов двойных церий – скандиевых боратов $(\text{Ce,Gd})\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$, ак-

- тивированных ионами Cr^{3+} : Автореф. диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. – Краснодар : Кубанский государственный университет, 2003. – 24 с.
98. Строганова, Е. В. Спектрально-люминесцентные характеристики градиентно-активированных кристаллов LiNbO_3 с концентрационными профилями ионов Yb^{3+} и Er^{3+} / Е. В. Строганова [и др.] // Автометрия. – 2017г. – т.53. – № 1. – с.94 – 99.
99. Строганова, Е. В. Спектрально-люминесцентные характеристики градиентно-активированных кристаллов ниобата лития с концентрационными профилями ионов Yb^{3+} и Er^{3+} / Е. В. Строганова [и др.] // XII Международные научный конгресс и выставка «Интерэкспо ГЕО – Сибирь – 2016», Международная научная конференция СибОптика – 2016 г. Новосибирск – 2016. – с. 9 – 14.
100. Строганова, Е. В. Спектроскопические исследования концентрационно-профилированных монокристаллов ниобата лития с хромом / Е. В. Строганова [и др.] // Тезисы докладов конференции грантодержателей регионального конкурса Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Краснодарского края “Юг России”, “Вклад фундаментальных исследований в развитие современной инновационной экономики Краснодарского края”. Краснодар 2008.
101. Строганова, Е. В. Сравнительные генерационные характеристики 1,5 мкм излучения в кристаллах Er, Yb:LiNbO_3 / Е. В. Строганова [и др.] // XXII Международная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», г. Краснодар – 2016. – с.243 – 250.
102. Строганова, Е. В. Увеличение эффективности накачки при использовании градиентно-сенсibilизированных лазерных кристаллов / Е. В. Строганова [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2014. – т. 117. – № 6. – с.1012 – 1017.
103. Татарченко, В. А. Устойчивый рост кристаллов / Татарченко В.А.. – М. : Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. – 1988. – 240 с. – ISBN 5 – 02 – 013828 – 2.

104. Фок, М. В. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи метода Аленцева / Фок М. В. // Труды ФИАН СССР. – 1972. – Т. 59. – с. 3 – 24.
105. Цветков, В. Б. Твердотельные лазеры на основе оптически плотных кристаллических сред : Автореф. диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. – Москва : Научный центр материалов и технологий ИОФАН РАН, 2002. – 48 с.
106. Чуфырев, П. Г. Микродефекты, процессы «порядок – беспорядок» в катионной подрешетке монокристалла ниобата лития / Чуфырев П.Г.// Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья. Том 3. – Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий. – Материалы научной конференции, 8–11 апреля 2008. – Апатиты : Изд. Кольского научного центра РАН. – 2008. – 112 с.
107. Шапиро, З. И. Исследование системы $\text{LiTaO}_3\text{-LiNbO}_3$ / Шапиро З. И. [и др.] // Изв.АН СССР. Физ. 1965, Т.29. № 6. С. 1047-1050.
108. Alimpiev, A. I. Crystal Growth of Lanthanum Beryllium Hexaaluminate $\text{LaBeAl}_{11}\text{O}_{19}$ and Fields of Crystallization in the System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-BeO-Al}_2\text{O}_3$ / Alimpiev A.I., Gulev V.S., Mokruchnikov P.V. // Cryst. Res. Technol., v. 30, № 3, 295-297 (1995).
109. Altechna [Electronic resource]. – URL : http://www.altechna.com/product_name=LiNbO3.
110. Auston, D. Optical rectification by impurities in polar crystals. / Auston D., Glass A.M., Ballman A.A. //Phys.Rev.Lett., 1972, v.28, N 14, p. 897-900.
111. Bergman, J. G. Curie temperature, birefringence and phase-matching temperature in LiNbO_3 as a function of melt stochiometry / Bergman J.G. [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1968. – v. 12. – p. 92.
112. Bhatt, R. Control of Intrinsic Defects in Lithium Niobate Single Crystal for Optoelectronic Applications / Bhatt, R. [et al.] // Crystals. – 2017. – v. 7. – p. 23; doi : 10.3390/cryst7020023.

113. Bravo, D. A new EPR centre of Er^{3+} in MgO or ZnO co-doped LiNbO_3 single crystals / Bravo D., Martin A., Lopez F.J. // Solid State Comm. – 1999. – v.112. – p.541.
114. Brik, M. G. Cr^{3+} luminescence quenching in stoichiometric lithium niobate crystals / Brik M.G., Galutskiy V.V., Ignat'ev B.V., Mikhailenko A.L., Lebedev V.A., Stroganova E.V. // Journal of Non – Crystalline Solids. – 2006. – v.352. – Issue 23 – 25. – p. 2395 – 2398.
115. Brik, M. G. Properties of the $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ crystals grown by guided reactor Czochralsky method / Brik M.G., Galutskiy V.V., Ignat'ev B.V., Mikhailenko A.L., Lebedev V.A., Stroganova E.V. // Tucson. First Conference on Advances in Optical materials 2005.
116. Brik, M. G. Spectroscopic and crystal field studies of $(\text{Ce,Gd})\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4 : \text{Cr}^{3+}$ crystals / Brik M.G., Lebedev V.A., Stroganova E.V. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2007. – v.68. – Issue 9. – p.1796 – 1804.
117. Brown, E. Near-infrared and up-conversion luminescence in transparent Er doped Y_2O_3 ceramics under $\sim 1.5 \mu\text{m}$ excitation / Brown E. [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2014. –v. 97. –Issue 7. – p. 2105 – 2110.
118. Cabasse, A. 130 mW average power, 4.6 nJ pulse energy, 10.2 ps pulse duration from an Er^{3+} fiber oscillator passively mode locked by a resonant saturable absorber mirror / Cabasse A. [et al.] // Opt. Lett. – 2011. –v. 36. – p. 2620 – 2622.
119. Camarillo, E. Optical bands of Cr^{3+} induced by Mg^{2+} ions in $\text{LiNbO}_3:\text{Cr,Mg}$ / Camarillo E. [et al.] // Phys. Rev. B. – 1992. – v.45, – №9. – p.4600 – 4604.
120. Cantelar, E. Competitive up-conversion mechanisms in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped LiNbO_3 / Cantelar E., Cusso F. // Journal of Luminescence. – 2003. – v.102 – 103. – p. 525–531.
121. Castech [Electronic resource]. – URL : <http://www.castech.com/products=108.html>.
122. Chen Yun Lin, Determination of the Li/Nb ratio in LiNbO_3 crystals prepared by vapor transport equilibration method / Chen Yun Lin, Zhang Wan Lin, Shu Yong Chun // Optical Materials.– 2003.– V. 23.– p. 295 – 298.

123. Contag, K. Multihundred-watt diode-pumped Yb:YAG thin disc laser / Contag K. [et al.]. – (Proceedings Paper). – Proceedings 1997. – v. 2986. – Solid State Lasers VI. – Richard Scheps, Editors. – p.2 – 9.
124. Corradi, G. Electron spin resonance and electron – nuclear double-resonance investigation of a new Cr³⁺ defect on an Nb site in LiNbO₃:Mg:Cr / Corradi G. [et al.] // J. Phys. Condens. Matter. – 1991. – v.3, – №12. – p.1901 – 1908.
125. Denker, B. Active and passive materials for diode-pumped 1.5 μm Ytterbium-Erbium lasers / Denker B. [et al.] // TJS-Russia Partnership Workshop CELO'2004. – St.Petersbur. – June 7 – 11. – 2004, paper III – 22.
126. Denker, B. Glass for high average power diode pumped Yb-Er lasers / Denker B. [et al.] // International Quantum Electronics Conference'2002 (IQEC-LAT) Technical digest. – 2002. p. 101 QSuR1.
127. Dutt, D.A. Optical absorption and electron paramagnetic resonance studies of chemically reduced congruent lithium niobate / Dutt D.A., Feigl F.J., DeLeo G. // J. Phys. Chem. Solids. – 1990. – v.57.- № 5. –p.407.
128. Fan, T. Y. Optimizing the efficiency and stored energy in quasi- three-level lasers / Fan T. Y. // IEEE journal of quantum electronics. December. – 1992. – v. 28. – № 12. – p. 2692 – 2697.
129. Feng Huixian. EPR studies of Fe³⁺ in Mg – doped LiNbO₃ crystals / Feng Huixian // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1990. – v. 51. – Issue 5. – p. 397.
130. Forstmann, F. Energy loss of low-energy electrons to nonabrupt metal surfaces / Forstmann F. // Phys. Rev. B. – 1991. – v. 44. – Issue 10. – p. 4884.
131. Furukawa, Y. Green-induced infrared absorption in MgO doped LiNbO₃ / Furukawa Y. [et al.] // Applied physics letters. – 2001. – v. 78. – № 14. – p. 1970 – 1972. DOI : 10.1063/1.1359137.
132. Furukawa, Y. Stoichiometric LiTaO₃ single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system / Furukawa Y. [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 1999. – v. 197. – Issue 4. – p. 889 – 895.

133. Furukawa, Y. The correlation of MgO-doped near-stoichiometric LiNbO₃ composition to the defect structure / Furukawa Y. [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2000. –v. 211. – Issue 1 – 4. – p. 230 – 236.
134. Galanin, M. D. Electronic excitation energy transfer in condensed matter / Galanin M.D., Agranovich V.M. // Ch. 5, Sec.9, in Mod. Probl. in Cond. Matter Sciences. – 1982. – v.3. – North – Holland.
135. Galutskiy, V. V. A Comparative Analysis of Ytterbium – Erbium Media for 1.5 μm Lasers / Galutskiy V. V., Stroganova E. V., Yakovenko N. A. // Advanced Materials Research. – 2013. –v. 660. –p.40 – 46.
136. Galutskiy, V. V. Frequency conversion in compositionally graded PPLN crystals / Galutskiy V. V., Stroganova E. V. [et al.] // Quantum Electronics. – 2014. – v. 44. – №1. – p. 30 – 33.
137. Galutskiy, V. V. Growth of single crystal with a gradient of concentration of impurities by the Czochralski method using additional liquid charging / Galutskiy V. V., Stroganova E. V. Vatlina M. I. // Journal of Crystal Growth. – 2009. – v.311. – p.1190 – 1194.
138. Galutskiy, V. V. Sensitizing laser crystals with gradient of dopants concentration / Galutskiy V. V., Stroganova E. V., Yakovenko N. A. // 14-th International Conference on Laser Optics “LO – 2010”. – St.Petersburg, Russia. – 28 June – 2July 2010, WeW1 – p15.
139. Garcia-Caban`es, A. Influence of stoichiometry on defect-related phenomena in LiNbO₃ / Garcia-Caban`es A. [et al.] // Phys. Rev. B – 1988. – v.37. – p.6085.
140. Gektin, A. Continuous growth of large halide scintillation crystals / Gektin A., Goriletskiy V., Zaslavskiy B. // H.J. Scheel, P. Capper (Eds.), Crystal Growth Technology. From Fundamentals and Simulation to Large-scale Production, Wiley, Weinheim . – 2008. – pp. 353–378.
141. Glass, A.M. The Photorefractive Effect / Glass A.M. // Opt. Eng. – 1978. – v.17.- Issue 5. – p.470

142. Grabmaier, B.C. Properties of undoped and MgO-doped LiNbO₃; correlation to the defect structure / Grabmaier B.C., Wersing W., Koestler W. // Journal of Crystal Growth. – 1990. –v. 110. – Issue 3. – p. 339 – 347.
143. Han, T. P. J. Luminescence of the Cr³⁺ R-lines in pure and MgO co-doped near stoichiometric LiNbO₃:Cr crystals / Han, T. P. J. [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2003. – v.369. – p.519 – 524.
144. Heckl, H. Continuous-wave and modelocked Yb:YCOB thin disk laser : first demonstration and future prospects / Heckl H. [et al.] // Optics Express. – 2010. – v.18. – Issue 18. – p. 19201.
145. Hommerich, U. Spectroscopic studies of the 1.5 μm (⁴I_{15/2} – ⁴I_{13/2}) emission from polycrystalline ceramic Er:YAG and Er:KPb₂Cl₅ / Hommerich U. [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. –v. 488. –Issue 2. – p. 624 – 627.
146. Hower, F. Dependens of second harmonic phase matching temperature in LiNbO₃ crystals on melt composition / Hower F., Alford W.J., Dress H.M. // Appl. Phys. Lett. – 1968. – v. 12. – p.89.
147. Hsu, W. T. Growth and photorefractive properties of Mg, Fe co-doped near-stoichiometric lithium tantalate single crystals / Hsu W.T. [et al.] // Opt. Mater. – 2010. – v. 32. – p. 1071–1076.
148. Hsu, W. T. Optical Properties of Mg, Fe, co-doped near-stoichiometric / Hsu W.T. [et al.] // Materials. – 2012. – v. 5. – p. 227 – 238; doi : 10.3390/ma5020227.
149. Hsu, W. T. Zone-leveling Czochralski growth and characterization of undoped and MgO-doped near-stoichiometric lithium tantalate crystals / Hsu W.T. [et al.] // J. Cryst. Growth. – 2008. – v. 311. – p. 66–71.
150. Hu, L. J. Crystal growth and characterization of heavily MgO-doped LiNbO₃ / Hu L. J. [et al.] // J. Appl. Phys. – 1991. – v. 69. – Issue 11. – p. 7635.
151. Inradoptics [Electronic resource]. – URL : <http://www.inradoptics.com/pdfs/LiNbO3.html>.
152. Iyi, N. Defect Structure Model of MgO-Doped LiNbO₃ / Iyi N. [et al.] // Journal of Solid State Chemistry . – 1995. – v. 118. – Issue 1. – p. 148 – 152.

153. Jaque, F. Detection of Cr^{3+} sites in $\text{LiNbO}_3:\text{MgO},\text{Cr}^{3+}$ and $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ / Jaque F. [et al.] // Phys. Rev. B. – 1993. – v.47, – №9. – p.5432 – 5434.
154. Judd, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions / Judd B. R. // Phys. Rev. – 1962. – Vol. 127. – P. 750–761.
155. Jung, J. J. Energy transfer in clustered sites of Er^{3+} ions in LiNbO_3 crystals / Jung J. J., Lee M.-H. // Journal of the Optical Society of America B. – 2003. – v. 20. – №. 9. – p. 1990 – 1995.
156. Kaminska, A. High-pressure spectroscopy of $\text{LiNbO}_3:\text{MgO},\text{Cr}^{3+}$ crystals / Kaminska A. [et al.] // Journal of Luminescence. – 2000. – v.87, – №89. – p.571 – 573.
157. Kaminska, A. Luminescence of $\text{LiNbO}_3:\text{MgO},\text{Cr}$ crystals under high pressure / Kaminska A. [et al.] // Phys. Rev. B. 1999.v.60, №1. p.7707 – 7710.
158. Karlsson, G. Development and characterization of Yb-Er laser glass for high average power laser diode pumping / Karlsson G. [et al.] // Appl. Phys. B. – 2002. – v.75. – p. 1 – 6.
159. Karlsson, G. Development and characterization of Yb-Er laser glass for high average power laser diode pumping / Karlsson G. [et al.] // OSA TOPS ASSL. – 2002. – v.68. – p. 232 – 235.
160. Kenyon, R.T. Tunable infrared solid-state laser materials based on Cr^{3+} in low ligand fields / Kenyon R.T. [et al.]// IEEE J. Quant. Electron., 1982, v. QE – 18, p.1189.
161. Kim, T. H. Infrared OH – Absorption Bands in Potassium Lithium Niobate Single Crystals / Kim T.H. [et al.] // Phys. Stat. Sol.(b). – 2001. – v. 227. – Issue 2. – p. 485 –490.
162. Kitamura, K. Crystal growth and low coercive field 180° domain switching characteristics of stoichiometric LiTaO_3 / Kitamura K. [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1998. – v. 73. – p.3073.
163. Kitamura, K. Stoichiometric LiNbO_3 single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system / Kitamura K., Yamamoto J. K., Iyi N. // Journal of Crystal Growth.– 1992.– V. 116.– p. 327 – 332.

164. Kitashima, T. Effects of shape of an inner crucible on convection of lithium niobate melt in a double-crucible Czochralski process using the accelerated crucible rotation technique / Kitashima T. [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2004. – v. 267. – p. 574–582.
165. Klyuchko, E. V. (Stroganova). Growing and spectral-kinetic investigation new single crystals Yb,Er:CaBaFBO₃ for 1.5 μm laser / Klyuchko E.V. [et al.] // *Proceeding in IX National conference on growth of crystals (NKRRK – 2000)*. – 2000. – p. 308.
166. Koechner, W. *Solid-State Laser Engineering* / Koechner W. // Fourth Extensively Revised and Updated Edition. Springer – Verlag Berlin Heidelberg. – 1996. – ISBN 978 – 3 – 662 – 14107 – 6.
167. Koppitz, J. Thermal dissociation of bipolarons in reduced undoped LiNbO₃ / Koppitz J., Schirmer O.F., Kuznetsov A.I. // *Europhys. Letters*. – 1987. –v.4. – p.1055.
168. Kotov, L. V. 75 W 40% efficiency single-mode all-fiber erbium-doped laser cladding pumped at 976 nm / Kotov L. V. [et al.] // *Opt. Lett.* . – 2013. – v. 38. – p . 2230 – 2232.
169. Kotov, L. V. Millijoule pulse energy 100-nanosecond Er-doped fiber laser / Kotov L. V. [et al.] // *Opt. Lett.* – 2015. – v. 40 . – p.1189 – 1192.
170. Kotov, L. V. Record-peak-power all-fiber single-frequency 1550 nm laser / Kotov L. V. [et al.] // *Laser Phys. Lett.* – 2014. – v. 11. Issue 9. – p. 095102.
171. Kracht, D. 407 W End-Pumped Multi-Segmented Nd:YAG Laser / Kracht D. [et al.] // *Opt. Express*. – 2005. –v. 13. – p. 10140.
172. Kracht, D. Comparison of crystalline and ceramic composite Nd : YAG for high power diode end – pumping / Kracht D. [et al.] // *Opt. Express*. – 2006. – v. 13. – p. 6212.
173. Kränkel, C. Efficient continuous-wave thin disk laser operation of Yb:Ca₄YO(BO₃)₃ in E||Z and E||X orientations with 26 W output power / Kränkel C. [et al.] // *J. Opt. Soc. Am. B*. – 2009. – v.26. – Issue 7. – p.1310.
174. Laércio, G. Luminescence properties of Yb:Er:KY₃F₁₀ nanophosphor and thermal treatment effects / Laércio G. [et al.] // *Optical Materials*. – 2016. –v. 54. – p.

175. Lai, S. T. Czochralski growth and optical spectral properties of $\text{GInGG} : \text{Cr}^{3+}$ single crystal / Lai S.T. [et al.] // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2000. – v. 40. – Issue 1 – 4. – p.201 – 209.
176. Lai, S. T. High efficiency cw laser-pumped tunable alexandrite laser / Lai S.T., Shand M.L. // J. Appl. Phys. – 1983. – v. 54. – Issue 10. – p. 5642.
177. Lai, S.T. $\text{ScBO}_3:\text{Cr}$ – A room temperature near-infrared tunable laser / Lai S.T. [et al.] // IEEE J. Quantum Electron. – 1986. – QE – 22. –p. 1931 – 1932.
178. Lebedev, A. Spectroscopic properties of CaBaBO_3F (CBFB) and $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ (YCOB) crystals with Yb^{3+} and Er^{3+} ions / Lebedev A. [et al.] // OSA Publishing /Advanced Solid State Lasers. – 2000. – p.572.
179. Lerner, P. Stoechiometrie des monocristaux de metaniobate de lithium / Lerner P., Legras C., Dumas J.P. // Journal of Crystal Growth. – 1968. – v. 3 – 4. – p. 231 – 235.
180. Lhomméa, F. Study of the luminescence spectra of $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{Mg}^{2+}$: effect of the concentration of Mg^{2+} / Lhomméa F. [et al.] // Radiation Effects and Defects in Solids. – November 1999.– Issue 1 – 4. – v.150. – p. 265 – 269.
181. $\text{LiNbO}_3\&\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ [Electronic resource] // DeLn Optics. – Electronic text data. – URL : <https://www.delnoptic.com/products/96-LiNbO3&MgO:LiNbO3.html>
182. $\text{LiNbO}_3:\text{SLN}/\text{MgSLN}$ [Electronic resource] // OXIDE. – Electronic text data. – URL : <http://www.opt-oxide.com/en/singlecrystals/s-products/sln/>
183. Linde, D. von der. Two-photon- and x-ray-induced Nb^{4+} and O^- small polarons in LiNbO_3 / Linde, D. von der, Schirmer O.F., Kurz H. // Appl. Phys. – 1978. – v.33.- № 35. – p.153.
184. Lithium Niobate – LiNbO_3 Crystals [Electronic resource] // Eksma Optics. – Electronic tabular data. – URL : <http://eksmaoptics.com/nonlinear-and-laser-crystals/nonlinear-crystals/lithium-niobate-linbo3-crystals/#attributes>.
185. Lithium niobate [Electronic resource] // Gooch & Housego : Enabling Photonic Technologies. – Electronic text data. – URL : <https://www.goochandhousego.com/wp-content/pdfs/LNMgO.pdf>.

186. Lithium Niobate [Electronic resource] // Inradoptics. – Electronic tabular data. – URL : <http://www.inradoptics.com/lithium-niobate>.
187. Lithium niobate wafers [Electronic resource] // Gooch & Housego. Enabling Photonic Technologies. – Electronic text data. – URL : <https://goochandhousego.com/product-categories/lm-wafers/>.
188. Malovichko, G. Axial and low-symmetry centers of trivalent impurities in lithium niobate : Chromium in congruent and stoichiometric crystals / Malovichko G. [et al.] // Physical Review B. – 1999. – v.59, – № 14. – p.9113 – 9125.
189. Martin, A. Cr³⁺ in pure and Mg-doped LiNbO₃ : analysis of the EPR and optical spectra / Martin A., Lopez F. J., Agullo-Lopez F. // J. Phys. : Condens. Matter. – 1992. – v.4, – № 3. – p.847 – 853.
190. McCumber, D. E. Theory of Phonon-Terminated Optical Masers / McCumber D. E. // Phys. Rev. – 1964. – v. 134. – Issue A2. – p. A299 – A306.
191. Method of producing single crystals of homogeneous impurity composition. JP 56114894 A, 09.09.1981 / Susumu, K. Shin-Taro M., Ya-Sutaka S. : [abstract].
192. Midwinter, J. E. UP-conversion of near infrared to visible radiation in Lithium-meta – niobate / Midwinter J.E. // Appl. Phys. Lett. – 1967. – v.11. – p.128.
193. Montoya, E. Continuous wave infrared laser action, self-frequency doubling, and tunability of Yb³⁺:MgO:LiNbO₃ / Montoya E. [et al.] // Journal of applied physics. – 2000. – v. 87. – Issue 9. – p. 4056 – 4062.
194. Montoya, E. Optical characterization of LiNbO₃: Yb³⁺ crystals / Montoya E., Lorenzo A., Bausa L.E. // J. Phys. : Condens. Matter. – 1999. – v. 11. – p.311.
195. Mott, N. F. On the Absorption of Light by Crystals / Mott N. F. // Proceedings of the Royal Society A. – 1938. – v. 167. – Issue 930. – p.384.
196. Nakamura, N. Crystal growth and characterization of titanium-doped near-stoichiometric LiNbO₃ / Nakamura N. [et al.] // Journal of Crystal Growth.–2004.– V. 264.– p. 339 – 345.
197. Ofelt, G. S. Intensities of crystal spectra of rare earth ions / G. S. Ofelt // Journal Chem. Phys. – 1962. – Vol. 37. –P. 511–520.

198. Oliveira, de C.E.M. Orr. Controlled composition modulation in potassium lithium tantalate niobate crystals grown by off-centered TSSG method / Oliveira de C.E.M. Orr. // *Journal of Crystal Growth*. – 2004. – v. 273. – p.203 – 206.
199. Pascual, M. J. Optical Properties of Transparent Glass-Ceramics Containing Er³⁺-Doped Sodium Lutetium Fluoride Nanocrystals / Pascual M. J. [et al.] // *International Journal of Applied Glass Science*. – 2016. – v. 7. – Issue 1. – p. 27 – 40.
200. Pestryakov, E. V. Physical properties of BeAl₆O₁₀ single crystals / Pestryakov E.V. [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1997. – v. 82. Issue 8. – p. 3661.
201. Pestryakov, E. V. Ultrabroadband active media for generation of ultrashort optical pulses / Pestryakov E.V. [et al.] // *Laser Physics*, 8,612 (1998).
202. Peterson, G. E. NMR Study of Ferroelectric LiNbO₃ and LiTaO₃. / Peterson G.E., Carruthers J.R. // *J. Solid Chem.* – 1969. – v. 1. – p. 98.
203. Philips, J. C. Ionicity of the chemical bond in crystals / Philips J.C. // *Rev. Mod. Phys.* – 1970. – v. 42. – p.317.
204. Polgar, K. Growth of stoichiometric LiNbO₃ single crystals by top seeded solution growth method / Polgar K. [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 1997. – v. 177. – Issue 3 – 4. – p.211 – 216.
205. Properties of Stoichiometric LiNbO₃ [Electronic resource] // OXIDE. – Electronic tabular data. – URL : http://www.opt-oxide.com/wp-content/uploads/2013/03/SLN_eng.pdf
206. Rathaiah, M. Infrared-to-Visible Light Conversion in Er³⁺-Yb³⁺:Lu₃Ga₅O₁₂ Nanogarnets / Rathaiah M. // *ChemPhysChem*. – 2015. – v. 16. – Issue 18. – p. 3928 – 3936.
207. Reisman, A. Heterogeneous Equilibria in the Systems Li₂O, – Ag₂O – Nb₂O₅ and oxide Models / Reisman A., Holtzberg F. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1958. – v. 80. – № 24. – p.6503 – 6506.
208. Rosa, I. ESR and Optical Studies of impurity centers in γ - and X-irradiated LiNbO₃ / Rosa I., Polak K., Kubatova I. // *Phys. Stat. Solidi B*. – 1982. –v.111. –p.K85.
209. Salley, G. M. Chromium centers in stoichiometric LiNbO₃ / Salley G.M. [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2000. – v.87, – №89. – p1133 – 1135.

210. Schaffers, K. I. Crystal growth, frequency doubling, and infrared laser performance of $\text{Yb}^{3+}:\text{BaCaBO}_3\text{F}$, / Schaffers K.I. [et al.] // IEEE J.Quantum Electron. – 1996. – v.32. –Issue 5. – p.741.
211. Schirmer, O. F. ESR, optical and photovoltaic studies of reduced undoped lithium niobate (LiNbO_3) / Schirmer O.F., Juppe S., Koppitz J. // Crystal Latt. Defects amorph. Mater . – 1987. –v.16. – p.63.
212. Schirmer, O. F. Two-photon- and x-ray-induced Nb^{4+} and O^- small polarons in LiNbO_3 / Schirmer O.F., D. van der Linde // Appl. Phys. Letters. – 1978. – v.33. – p.35.
213. Selina, N. V. Special features of the phonon spectrum and non-radiative transitions in the Cr^{3+} -doped ionic-covalent crystal / Selina N.V., Avanesov A.G., Lebedev V.A., Stroganova E.V. [et al.] // Solid State Communications. – May 2008. – v.146. – Issues 7 – 8. – p. 298 – 303.
214. Shand, M. L. High efficiency CW laser-pumped tunable alexandrite laser / Shand M.L., Walling J.C. // IEEE J. Quant. Electron., 1982, v. QE – 18, p.1829.
215. Shimamura, S. A defect structure model of $\text{LiNbO}_3:\text{Sc}_2\text{O}_3$ / Shimamura S. [et al.] // Journal of Physics : Condensed Matter. – 1996. –v. 8. – Issue 37. – p. 6825 – 6832.
216. Shiozaki, Y. Stabilization of water-in-oil emulsions by solid particles1 / Shiozaki Y., Mitsui T. // J. Phys. Chem. Solids . – 1963. – v.24. – № 8, – p.1057.
217. Simondi-Teisseire, B. Room-Temperature CW Laser Operation at $\sim 1.55 \mu\text{m}$ (Eye-Safe Range) of $\text{Yb}:\text{Er}$ and $\text{Yb}:\text{Er}:\text{Ce}:\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ Crystals / Simondi-Teisseire B. [et al.] // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1996. –v. 32. – Issue 11. – p.2004 – 2009.
218. Smolenski, N. N. The Curie temperature of LiNbO_3 ./ Smolenski, N. N. [et al.] // Physica Stat. Sol. – 1966. – v.13. – p. 309.
219. Solid-state lasers : I. : Sennaroglu, Alphan. II. : Series : Optical science and engineering (Boca Raton, Fla). – CRC Press in imprint of the Taylor and Francis, an informa business.

220. Stroganova, E. V. A comparative analysis of ytterbium-erbium media for 1.5 μm lasers / Stroganova E.V., Galutskiy V.V., Yakovenko N.A. // *Advanced Materials Research*. – 2013. – v. 660. – p. 40 – 46.
221. Stroganova, E. V. A Study of Quantum Efficiency Multichannel Relaxation in $\text{LiNbO}_3 : \text{Yb,Er}$ Crystals / Stroganova E.V. [et al.] // *Optics and Spectroscopy*. – 2016. – v. 121. – № 6. – p. 856 – 861.
222. Stroganova, E. V. Increasing pumping efficiency by using gradient-doped laser crystals / Stroganova E.V. [et al.] // *Optics and Spectroscopy*. – 2014. – v. 117. – № 6. – p. 984 – 989.
223. Stroganova, E. V. Quantum efficiency of energy transfers in non – uniformly doped crystals of Er, Yb : LiNbO_3 / Stroganova E.V., Nalbantov N.N., Galutsky V.V. // *Journal of Physics : Conference Series*. – 2016. – v. 737. – p. 012017. – doi : 10.1088/1742 – 6596/737/1/012017.
224. Stroganova, E. V. Spectral Separation of Cr^{3+} Optical Centers in Stoichiometric Magnesium-Doped Lithium Ni-obate Crystals / Stroganova E.V., Galutskiy V.V., Yakovenko N.A. // *Optics and Spectroscopy*. – *Condensed Matter Spectroscopy*. – 2011. – v.110. – №3. – pp.401 – 407.
225. Stroganova, E. V. Temperature quenching of trivalent chromium luminescence in heterodesmic crystals / Stroganova E.V. [et al.] // XII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions, Ekaterinburg – Zarechnyi, Russia, September 22 – 25, 2004.
226. Stroganova, E.V. Determination of the center composition of gradient-activated lithium niobate crystals doped with magnesium and chromium / Stroganova E.V. [et al.] // *Optoelectronics*. – 2016. – v.52. – № 2 . – p. 1 – 7.
227. Struve, B. Laser Action and Broad-Band-Fluorescence in $\text{Cr}^{3+}:\text{GdScGa}$ -Garnet / Struve B. [et al.] // *Appl. Phys.*, 1982, v. B28, p. 235; *Appl. Phys.* 1983, v. B30, p.117.
228. Sulyanov, S. Neutron and X-ray study of stoichiometric and doped $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}_{0.08}$ / Sulyanov S. [et al.] // *Applied Physics A*. – 2002. – v. 74. – Issue 1. – p. s1031 – s1033.

229. Suyver, J. F. Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion / Suyver J. F. [et al.] // *Optical Materials*. – 2005. –v. 27. – Issue 6. – p.1111 – 1130.
230. Sweeney, K. L. Point defects in Mg-doped lithium niobate / Sweeney K. L. [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1985. – v.57. – Issue 4. – p. 1036.
231. Tanabe, Y. On the absorption spectra of complex ions I –II / Tanabe Y., Sugano S. // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1954. –v. 9. – № 5. – p. 753–779.
232. Tanabe, Y. On the absorption spectra of complex ions III / Tanabe Y., Sugano S. // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1956. –v. 11. – № 8. – p. 864–877.
233. Tiwari, N. Luminescence studies and infrared emission of erbium-doped calcium zirconate phosphor / Tiwari N., Dubey V. // *Luminescence*. – 2016. – v. 31. – Issue 3. – p. 837 – 842.
234. Torchia, G. A. Compositional effect on Cr³⁺ site distribution in MgO or ZnO codoped LiNbO₃:Cr congruent and stoichiometric crystals / Torchia G. A. [et al.] // *Phys. : Condens. Matter*. – 1998. – v.10, – № 21. – p.L341 – L345.
235. Träger, F. Ed. *Optical Design and Stray Light Concepts and Principles* / Träger F. Ed. // *Springer Handbook of Lasers and Optics*. 2007. –Springer.
236. Tsai, C. B. Improvements of uniformity and stoichiometry for zone – leveling Czochralski growth of MgO – doped LiNbO₃ crystals / Tsai C. B. [et al.] // *Mat. Sci. Eng. B*. – 2006. – v. 128. – p. 161–167.
237. Tsai, C. B. Zone-levelling Czochralski growth of MgO-doped near-stoichiometric lithium niobate single crystals / Tsai C. B., Hsia Y. T., Shih M. D. // *Journal of Crystal Growth*.– 2005.– V.275. –p. 504 – 511.
238. Tsai, C. B. Growth and characterizations of ZnO-doped near-stoichiometric LiNbO₃ crystals by zone-leveling Czochralski method / Tsai C. B. [et al.] // *J. Cryst. Growth* . – 2006. – v. 289. – p.145–150.
239. Tsuboi, T. Spectral properties of Yb³⁺ ions in LiNbO₃ single crystals : influences of other rare-earth ions, OH-ions, and γ -irradiation / Tsuboi T., Kaczmarek Sł. M., Boulon G. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. –v. 380. Issue 1 – 2. – p. 196–200.

240. Volk, T. R. Optical-damage-resistant LiNbO₃:Zn crystal / Volk T. R., Pryalkin V. I., Rubinina N. M. // Optics Letters. – 1990. – v. 15. – Issue 18. – p. 996 – 998.
241. Volk, T. R. A new optical damage resistant impurity in lithium niobate crystals: Indium / Volk T.R., Rubinina N.M. // Ferroel. Letts. – 1992. –v.14. –p.37
242. Volk, T. R. X-ray and UV influence on the optical absorption spectra of the non-photorefractive lithium niobate / Volk T.R., Rubinina N.M. // Phys. Stat. Solidi A. – 1988. – v.108.- № 1 – p.437.
243. Wall, W. A. The photon drag tensor in p-type germanium / Wall W.A., Karpick J.T., Bartolo B.Di. // J. Phys.C : Solid St. Phys. – 1971. – v.4. – № 18. – p. 3258 – 3265.
244. Wang, H. Dissipative solitons generation and amplification in erbium – doped fibers operating at 1.55 μm invited / Wang H. [et al.] // IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics. – 2014. – v. 20. – p.0903007.
245. Wempal, S. Oxygen-octahedra ferroelectrics-I. Theory of electrooptical and non-linear optical effects / Wempal S., Didomenico D. // J. Appl. Phys. – 1969. – v. 40 . – p. 735.
246. Wilcox, W. R. Novel technique of flouting crystal / W. R. Wilcox, L. D. Fullmer // Amer. Ceram. Sic.– 1966.– V. 49.– p. 415.
247. Wilhelm, R. Design and comparison of composite rod crystals for power scaling of diode end-pumped Nd:YAG laser / Wilhelm R. [et al.] // Optics Express. – 2009. – v. 17. – № 10. – p. 8229.
248. Wilhelm, R. Power Scaling of End-Pumped Solid-State Rod Laser by Longitudinal Dopant Concentration Gradients / Wilhelm R., Frede M., Kracht D. // IEEE J. Quantum Electron. – 2008. – v. 44. – p. 232.
249. Wilhelm, R. Thermal Design of Segmented Rod Laser Crystals / Wilhelm R. [et al.] // Advanced Solid – State Photonics 2005 Technical Digest on CD – ROM (The Optical Society of America, Washington, DC, 2005), MB46.
250. Wohlecke, M. OH-ions in Oxide Crystals / Wohlecke M., Kovacs L. // Critical Reviews in Solid State and Material Sciences. – 2001. – v. 26. – Issue 1. – p. 1 – 86.

251. Yakovenko, N. A. Method of control of the melt's composition in the growth of stoichiometric lithium niobate's single crystals for PPLN / Yakovenko N.A., Galutsky V.V., Stroganova E.V. [et al.] // Proceedings of ISMTII – 2009. – 29 June – 2 July, 2009, Saint – Petersburg, Russia. – p. 3 – 219 – 3 – 223.
252. Yang, Z. Y. The effect of disorder in the local lattice distortions on the EPR and optical spectroscopy parameters for a new Cr^{3+} defect center in $\text{Cr}^{3+}:\text{Mg}^{2+}:\text{LiNbO}_3$ / Yang Z. Y., Rudowicz C., Qin J. // Physica B. – 2002. – v. 318. –p. 188 – 197.
253. Yi, L. X. Emissions properties of Ho^{3+} : $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ transition sensitized by Er^{3+} and Yb^{3+} in fluorophosphate glasses / Yi L. X. [et al.] // Optical Materials . – 2009. – v. 31. – p. 1586 – 1590.
254. Yoshida, A. Diode-pumped mode-locked Yb:YCOB laser generating 35 fs pulses / Yoshida A. [et al.] // Opt. Lett. – 2011. – v. 36. – Issue 22. – p.4425.
255. Zaslavsky, B.G. Automated pulling of large-diameter alkali halide scintillation single crystals from the melt / Zaslavsky B.G. // J. Cryst, Growth. – 1999. – v. 200. – p. 476–482.
256. Zhang, D. Emission characteristics of near-stoichiometric Er/Yb-codoped LiNbO_3 crystals / Zhang D., Pun E. Y. B. // Journal of Applied Physics. – 2006. – v. 99. – №2. – p. 023101 – 1–023101 – 11.
257. Zhang, P. Efficient enhanced $1.54\ \mu\text{m}$ emission in Er/Yb : LiNbO_3 crystal codoped with Mg^{2+} ions / Zhang P. [et al.] // Optical Materials. – 2014. –v. – 36. – Issue 12. – p. 1986 – 1990.
258. Zheng, Y. A novel technique to grow stoichiometric lithium niobate single crystal / Zheng Y. // Journal of Crystal Growth. –2005.– V. 275. –p. e895–e898.
259. Zheng, Y. Domain structures and etching morphologies of lithium niobate crystals with different Li contents grown by TSSG and double crucible Czochralski method / Zheng Y. [et al.] // Cryst. Res. Technol. – 2004. – v.39. – № 5. – p.387 – 395 DOI10.1002/crat.200310199.