

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

*На правах рукописи*



**Галуцкий Валерий Викторович**

**ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ,  
ВЫРАЩИВАНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ ГРАДИЕНТНЫХ  
МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ И НИОБАТА КАЛИЯ**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант:  
доктор физико-математических наук,  
доцент **Е. В. Строганова**

Краснодар

2023

## Оглавление

Введение.....	4
<b>Глава 1. Методы и способы выращивания монокристаллов и разработки функциональных оптических компонентов.....</b>	<b>13</b>
1.1 Методы выращивания кристаллов ниобата лития и ниобата калия.....	13
1.2 Основные методы формирования функциональных структур в синтезированных нелинейно-оптических монокристаллах.....	27
1.3 Оптические и структурные свойства монокристаллов $\text{LiNbO}_3$ и $\text{KNbO}_3$ и разрабатываемых на их основе элементов устройств преобразования.....	31
<b>Выводы к главе 1.....</b>	<b>42</b>
<b>Глава 2. Синтез и выращивание градиентных сегнетоэлектрических кристаллов ниобата лития и ниобата калия модифицированным способом Чохральского .....</b>	<b>43</b>
2.1 Физико-технологическое моделирование ростовых процессов инконгруэнтных кристаллов ниобата лития и ниобата калия.....	43
2.2 Твердофазный синтез градиентных кристаллов ниобата лития и ниобата калия и установление закономерностей роста .....	62
2.3 Выращивание градиентного кристалла ниобата лития с однонаправленным и двунаправленным изменением концентрации лития .....	76
<b>Выводы к главе 2.....</b>	<b>86</b>
<b>Глава 3. Исследование оптических и нелинейно-оптических свойств и эффектов выращенных градиентных сегнетоэлектриков ниобата лития и ниобата калия .....</b>	<b>88</b>
3.1 Исследование структурного совершенства градиентных монокристаллов, выращенных модифицированным методом Чохральского .....	88
3.2 Исследование оптических и нелинейно-оптических свойств выращенных кристаллов ниобата лития и ниобата калия .....	91
3.2 Исследования выращенных градиентных монокристаллов в терагерцовом диапазоне 0,4...1,1 ТГц .....	113
<b>Выводы к главе 3.....</b>	<b>122</b>

<b>Глава 4. Разработка и исследование фотонных элементов в градиентных сегнетоэлектриках (ниобат лития, ниобат калия).....</b>	<b>124</b>
4.1 Физико-математическое моделирование оптической схемы и режима работы градиентного PPLN-преобразователя .....	124
4.2 Физико-математическое моделирование процесса поляризации внешним электрическим полем в градиентных сегнетоэлектриках при низких температурах .....	132
4.3 Разработка методики поляризации доменов в поляризованных структурах градиентного ниобата лития .....	135
<b>Выводы к главе 4.....</b>	<b>151</b>
<b>Глава 5. Физико-математическое моделирование функциональных фотонных элементов на основе градиентных кристаллов ниобата лития и ниобата калия .....</b>	<b>153</b>
5.1 Установление закономерностей влияния градиента фазового рассогласования на эффективность преобразования оптического излучения во вторую гармонику .....	153
5.2 Физико-математическая модель оптического усилителя на основе градиентного PPLN .....	169
5.3 Исследование влияния градиента состава на эффективность реализации логических функций в градиентном PPLN .....	177
5.4 Исследование и физико-математическое моделирование режимов работы фазочувствительного усилителя оптических сигналов из градиентного ниобата лития.....	186
5.5 Разработка технологических приемов создания планарных и заглубленных волноводов в градиентном ниобате лития .....	200
5.6 Измерение эффективности ГВГ мощного лазера .....	207
<b>Выводы к главе 5.....</b>	<b>212</b>
Заключение .....	215
Список сокращений и условных обозначений .....	221
Список литературы .....	222

## Введение

Кристаллы ниобата лития и ниобата калия относятся к нелинейно-оптическим материалам с широким спектром применения в различных областях оптических и лазерных устройств [1, 2]. Традиционной сферой использования нелинейно-оптических свойств ниобата лития является оптическая обработка информации, оптическая связь, интегральная оптика, элементы оптических процессоров, акустооптика, электрооптика, магнитооптика и нанофотоника [3].

Другим направлением использования ниобата лития как нелинейно-оптического материала является преобразование частоты оптического излучения. Для этого из монокристалла вырезаются оптические элементы с ориентацией кристаллографических осей, соответствующей направлению синхронизма для выбранной длины волны и поляризации лазерного излучения. Такой подход требует применения импульсного излучения накачки (достигается ее высокая пиковая мощность) для увеличения эффективности преобразования. Требование мощного импульсного источника лазерной накачки уменьшает требования к длине нелинейно-оптического взаимодействия, при которой эффект преобразования излучения по частоте превышает потери излучения из-за рассеяния и собственного поглощения кристаллической матрицы. Кроме того, использование ориентированной пластины ниобата лития под конкретную длину волны и поляризацию существенно ограничивает возможности их практического использования. Ограничение связано с критическим по углу фазовым синхронизмом для реализуемых видов нелинейно-оптических взаимодействий между обыкновенной и необыкновенной волной на основной частоте и частоте второй гармоники. Относительно недавно [4–7], в связи с бурным развитием непрерывных волоконных лазеров, появились оптические элементы из ниобата лития, работающие в режиме квазисинхронизма, – периодически поляризованный ниобат лития (PPLN). Данный вид нелинейно-оптических элементов, хотя и отличается меньшим нелинейно-оптическим коэффициентом по сравнению с традиционным ниобатом лития, но позволяет работать в режиме «90° синхронизма» для широкого сочетания взаимодействующих длин

волн с различными поляризациями. Это позволяет существенно увеличить длину нелинейно-оптического взаимодействия, а значит, и его эффективность.

В России и за рубежом к моменту начала выполнения настоящего диссертационного исследования реализован значительный объем научных работ, посвященных неградиентным ниобату лития и ниобату калия. Их спектроскопические свойства исследовались достаточно интенсивно и широко, а полученные результаты обобщены в ряде обзорных статей и монографий [8, 9]. Значительный вклад в разработку проблемы синтеза ниобата лития и ниобата калия внесли работы, выполненные коллективами российских университетов, академических институтов и ряда научных лабораторий ближнего и дальнего зарубежья (Япония, Испания, США). На основе этих монокристаллов предложен широкий класс оптических элементов, в том числе реализующих нелинейно-оптические преобразования [3].

Возможности оптоэлектронных систем обработки и передачи информации могут быть реализованы только при наличии новых функциональных материалов и методов их создания.

Подобные аналогии наблюдались еще в случае разработки компонентов полупроводниковой техники – так называемые «тянутые переходы» в полупроводниках [10]. В настоящее время они широко применяются и при создании различных функциональных материалов, например ферроэлектриков [3]. С точки зрения развития оптических компонент, градиент появился и широко используется, например, при создании световодов с изменяющимся профилем показателя преломления по сечению. Такие элементы, как пленочные и градиентные оптические волноводы, в которых профиль показателя преломления от сердцевины к оболочке меняется не скачком, а по некоторому закону (плавно), обладают теми преимуществами, что световые потери на внутреннее отражение в них существенно меньше и их проще соединять между собой. Использование градиента в профиле показателя преломления для оптических волокон приводит к изменению соотношения между волноводной и материальной дисперсией и позволяет смещать область нулевой дисперсии либо в область минимальных потерь световодов на длине волны 1,55 мкм (стандарт ИТУ-Т G.653), либо использовать оптическое

волокно со сглаженной во всем 1,5 мкм диапазоне дисперсией (ITU-T G.655, G.656), применяя для этого более сложные виды градиента профиля показателя преломления сердцевины и оболочки световодов [11, 12].

Таким образом, разработка оптических материалов с градиентом свойств по некоторым параметрам либо набору параметров, а также создание условий для взаимодействующих оптических сигналов, является одним из перспективных направлений развития функциональных свойств существующих фотонных устройств и конструирования новых оптических элементов.

Данная диссертация обобщает результаты теоретико-экспериментальных физико-технологических исследований и методов создания новых функциональных материалов и оптических элементов для фотонных систем обработки и преобразования информации.

**Цель** диссертационной работы состоит в разработке технологии выращивания градиентных монокристаллов ниобата лития и ниобата калия, исследовании свойств градиентных сегнетоэлектрических материалов ниобата лития и ниобата калия и выявлении перспектив создания оптических функциональных элементов на их основе.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1 Разработать и научно обосновать новую технологию выращивания монокристаллов ниобата лития и ниобата калия с заданными оптико-физическими свойствами при условии постоянства и переменности состава по длине кристалла. Получить по новой технологии образцы градиентных монокристаллов ниобата лития и ниобата калия, различных по стехиометрическому составу в пределах  $R = 0,94...0,99$ , а также при условиях постоянства состава по  $K^+$  или  $Li^+$  по длине выращиваемой кристаллической булы.

2 Разработать модифицированные методики исследования оптических и нелинейно-оптических свойств градиентных кристаллов ниобата лития и ниобата калия в спектральном диапазоне от 0,3 до 3000 мкм с целью подтверждения

соответствия получаемых оптических свойств тем, которые отвечают задаваемому распределению примесных центров.

3 Исследовать по разработанной методике закономерности влияния концентрационного градиента примесных центров  $K^+/Li^+$  на оптические свойства монокристаллов ниобата лития и ниобата калия и процессы формирования в них фотонных структур.

4 Разработать физико-математическую модель градиентного нелинейно-оптического преобразователя, предназначенную для реализации дискретных математических операций, моделирования многоканальных лазерных модулей, фазочувствительного усиления оптических сигналов.

5 Исследовать с помощью разработанной модели структурные и функциональные оптические схемы построения градиентных PPLN-преобразователей.

6 Разработать новый экспериментальный преобразователь лазерного излучения на основе градиентного кристалла ниобата лития.

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

1 Предложены и реализованы новые принципы физико-технологического способа выращивания оптических градиентно-активированных монокристаллов ниобата лития и ниобата калия, основанные на кристаллизации с естественной скоростью при сочетании составов расплава во внешнем тигле, внутреннем тигле и геометрии системы тигля и расплава. Рост кристалла осуществлялся с сохранением задаваемого градиента концентрации по основным компонентам кристаллической матрицы ( $Li^+$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $K^+$ ).

2 Предложен и разработан модифицированный метод Чохральского по выращиванию градиентных по основным компонентам ( $Li^+$ ,  $Nb^{5+}$ ) кристаллов ниобата лития  $Li_{f(z)}Nb_{2-f(z)}O_{5-2f(z)}$ , где  $0,94 < f(z) < 1$ , и ( $K^+$ ,  $Nb^{5+}$ ) ниобата калия  $K_{g(z)}Nb_{2-g(z)}O_{5-2g(z)}$ , где  $0,95 < g(z) < 1$ , с одновременно жидкостной и твердофазной подпиткой расплава.

3 Определены температурные коэффициенты показателя преломления градиентных кристаллов ниобата лития и ниобата калия в ТГц частотном диапазоне 0,3...1,1 ТГц.

4 Установлена закономерность, что активирование оптическими центрами  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ниобата лития состава  $\text{Li}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{5-2x}$ , где  $0,94 < x < 1$ , увеличивает температурный коэффициент показателя преломления в ТГц частотном диапазоне  $\Delta n/\Delta T$  с  $0,7 \cdot 10^{-3}$  до  $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  по сравнению с неактивированными кристаллами такого же состава.

5 Разработан модифицированный метод исследования оптических свойств градиентных кристаллов ниобата лития и ниобата калия в видимом и ИК-диапазоне, основанный на температурных исследованиях спектрокинетики затухания люминесцентного времени жизни возбужденного состояния оптических центров в области 1,5 мкм и позволяющий определять оптимальную концентрацию оптических центров ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ .

6 Предложен новый оптический элемент – преобразователь длины волны оптического излучения на основе градиентного PPLN, имеющего регулярную доменную структуру с градиентом концентрации ионов лития в соответствии с формулой



где  $a(x) = p \cdot F(x)$ , где:  $0,97 < a(x) < 1$ ;  $0,1 < p < 1$ ;  $F(x) = -0,028(x-1)^2 + 1$ ;

$$b(x) = 2 - a(x);$$

$x$  – пространственная координата.

7 Предложен новый кристаллический материал для фотонного элемента на базе градиентного PPLN для преобразования излучения непрерывных лазеров во вторую гармонику на основе температурных эффектов, связанных с поглощением в преобразователе излучения на длине волны накачки, длине волны второй гармоники и с двухфотонным поглощением.

8 Разработана новая физико-математическая модель фотонного элемента, реализующего дискретные математические операции в элементе на базе ниобата лития с концентрационным градиентом Li в кристаллической пластине состава  $\text{Li}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{5-2x}$ , где  $0,94 < x < 1$  (PPLN-преобразователя). Рассчитаны коэффициенты затухания сигнала на выходе А и В (Q-фактор, коэффициент экстинкции) в процессе реализации логических функций  $A \cdot \bar{B}$  и  $B \cdot \bar{A}$  при различных направлениях концентрационного градиента Li по составу в градиентном PPLN-преобразователе.



**Практическая значимость работы** определяется тем, что:

1 Разработана научно-обоснованная лабораторная технология выращивания градиентных материалов ниобата лития и ниобата калия с концентрационными профилями основных компонентов, зависящих от координаты кристалла.

2 Предложены новые функциональные оптические элементы на основе нелинейных материалов ниобата лития и ниобата калия, в которых реализованы концентрационные градиенты различных видов.

3 Экспериментально доказана эффективность градиентных материалов ниобата калия и ниобата лития для температурных, концентрационных и спектрально-кинетических характеристик в оптическом (300...2000 нм) диапазоне и в ТГц-диапазоне (0,4...1,1 ТГц).

**Научные положения**, выносимые на защиту:

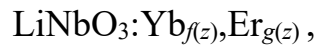
1 Новые принципы физико-технологического способа выращивания оптических градиентных по основным компонентам монокристаллов ниобата лития и ниобата калия. Получены составы:  $\text{Li}_{f(z)}\text{Nb}_{2-f(z)}\text{O}_{5-2f(z)}$ , где  $0,94 < f(z) < 1$  и  $\text{K}_{g(z)}\text{Nb}_{2-g(z)}\text{O}_{5-2g(z)}$ , где  $0,95 < g(z) < 1$ . Метод Чохральского с жидкостной и одновременно жидкостной и твердофазной подпиткой, основанный на кристаллизации с естественной скоростью при сочетании составов расплавов во внешнем тигле, внутреннем тигле, а также предложенная геометрия системы тиглей и расплава, при которой скорость вытягивания кристалла из расплава относительно первоначального положения уровня расплава минимальная и находится в диапазоне 0...1,5 мм/ч.

2 Новая методика определения соотношения основных компонентов  $R = \text{Li}/\text{Nb}$  в соответствии с диаграммой состояния  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Методика основана на системе регистрации температуры в условиях линейного изменения мощности программатора. Погрешность методики составляет: по температуре – не более 2 К, по массе – не более 0,5 мг, а температура фазового перехода определяется в интервале ошибок 1...4 К.

3 Объяснение корреляции между температурными коэффициентами показателя преломления в ТГц-диапазоне частот ниобата лития и ниобата калия и типом оптических центров. Активирование ниобата лития традиционными лазерными

ионами  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  существенно увеличивает температурный коэффициент показателя преломления в ТГц-диапазоне  $\Delta n/\Delta T$  с  $0,7 \cdot 10^{-3}$  до  $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  относительно неактивированных кристаллов.

4 Результаты спектрально-кинетических исследований в температурном интервале от 300 до 473 К: установлена закономерность в увеличении интенсивности 1,5 мкм люминесценции на 15–20 % относительно интенсивности при  $T = 300 \text{ K}$  в конгруэнтном кристалле



где  $f(z) = 0,012 \dots 0,006$ ;

$g(z) = 0,0002 \dots 0,003$ ;

$z$  – координата вдоль оси роста,

и снижение интенсивности люминесценции на 30 % относительно интенсивности при  $T = 300 \text{ K}$  в конгруэнтном кристалле



5 Макет фотонного элемента на основе градиентного PPLN, позволяющий одновременно производить преобразование сигналов на нескольких длинах волн ( $\lambda = 1030 \dots 1074 \text{ нм}$ ,  $\lambda/2 = 516,3 \dots 537,5 \text{ нм}$ ), с градиентом концентрации ионов лития с формулой



где  $a(x) = p \cdot F(x)$ , где  $0,97 \leq a(x) \leq 1$ ;  $p - \text{const}$ ,  $0,1 \leq p \leq 1$ ;  $F(x) = -0,028(x-1)^2 + 1$ ;  
 $b(x) = 2 - a(x)$ ;

$x$  – пространственная координата, направленная по ширине градиентного PPLN.

6 Новый оптический нелинейный элемент на основе PPLN состава



где  $a(y) = p \cdot F(y)$ , где  $0,97 \leq a(y) \leq 1$ ;  $p = 1$ ;  $F(y) = -0,972 + 0,014 \cdot y$ ;

$b(y) = 2 - a(y)$ ;

$y$  – пространственная координата по ширине градиентного PPLN.

7 Доказательство того, что эффективность градиентного PPLN выше, чем однородного PPLN на 20 % в интервале мощностей от 15 до 24 Вт. Градиентный PPLN сформирован из кристалла  $\text{Li}_{a(x)}\text{Nb}_{2-a(x)}\text{O}_5\text{:Mg}_{b(x)}$ , где  $a(x) = 0,9995 \cdot (1 + \tanh(2,19 \cdot x))$ ;  $b(x) = 0,05$ .

8 Доказательство того, что при реализации логических функций  $A \cdot \bar{B}$  и  $B \cdot \bar{A}$  коэффициент экстинкции зависит от вида концентрационного профиля основных компонентов кристаллической матрицы у PPLN, сформированного на основе градиентных кристаллов  $\text{Li}_{a(x)}\text{Nb}_{2-a(x)}\text{O}_{5-2 \cdot a(x)}$ , где  $a(x) = 0,94 \dots 1$ .

9 Обнаружение того, что величина коэффициента оптического усиления демонстрирует существенные различия (порядка 10 дБ при одинаковой мощности накачки 30 дБм) в зависимости от вида концентрационного профиля в градиентном PPLN, изготовленном из кристалла  $\text{Li}_{a(x)}\text{Nb}_{2-a(x)}\text{O}_{5-2 \cdot a(x)}$ , где  $a(x) = 0,94 \dots 1$ .

### **Апробация работы.**

Результаты диссертационного исследования и научные положения работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и совещаниях: International symposium “ISMTII–2009” (St. Petersburg, 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 Международный научный конгресс и выставка «Интерэкспо Гео-Сибирь – 2016» (Новосибирск, 2016); Международная научная конференция «СибОптика – 2016» (Новосибирск, 2016); V Международная конференция по фотонике и информационной оптике, НИЯУ МИФИ (Москва, 2016); XXII Международная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, 2016); VI Международная конференция по фотонике и информационной оптике, НИЯУ МИФИ (Москва, 2017); VII Международная конференция по фотонике и информационной оптике, НИЯУ МИФИ (Москва, 2018); XXIV Международная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, 2018); IX Международная конференция по фотонике и информационной оптике, НИЯУ МИФИ (Москва, 2020); Международная конференция «Физика.СПб», ФТИ им. А.Ф. Иоффе (Санкт-

Петербург, 2020, 2021, 2022); 7th International conference on advances in functional materials (Daemyung Resort Jeju, South Korea, 2021).

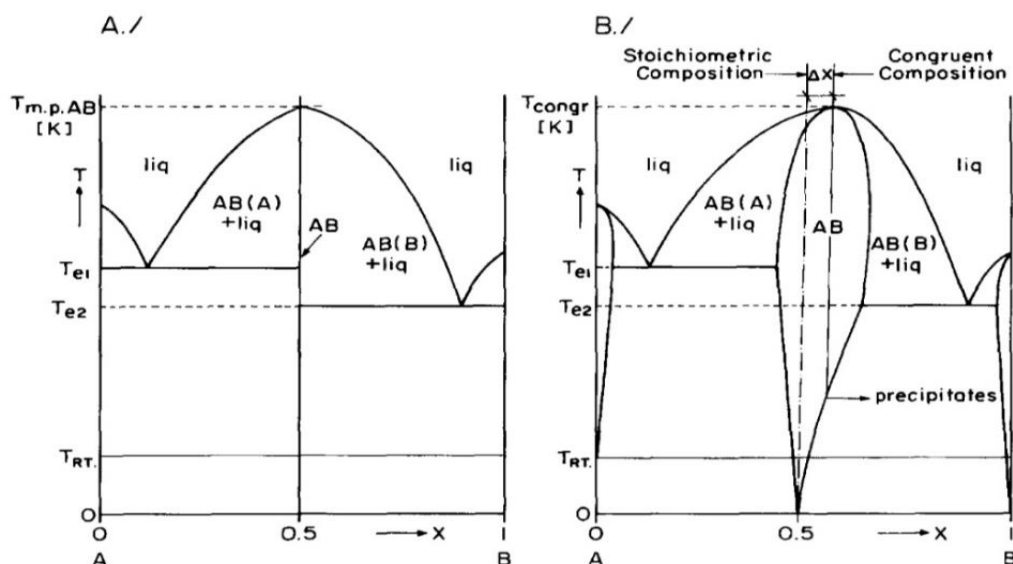
Представленные в работе результаты получены с применением теоретических и экспериментальных исследований при выполнении проектов: гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-106.2009.8 «Исследования эффективности получения терагерцового излучения периодическими структурами в стехиометрическом ниобате лития»; гранта РФФИ «Спектроскопические исследования концентрационно-профилированных монокристаллов ниобата лития с хромом» № ГРНТИ 01200702285; проекта Минобрнауки РФ «Изучение оптических свойств стехиометрического ниобата лития» № ГРНТИ 01200609635; гранта РФФИ «Концентрационная релаксация расплава при выращивании монокристаллов методом Чохральского с подпиткой» № 09-08-96515; государственного задания Минобрнауки России № 1291 (14/200-т) «Создание мультифункциональных логических элементов на PPLN-градиентных кристаллах» № ГРНТИ 11501236066; проекта «Создание компонентной базы современной фотоники» в рамках реализации программы стратегического развития КубГУ (2012–2014) № ГРНТИ 01201351709; государственного задания Минобрнауки России «Исследование и разработка новых физико-технологических принципов построения оптоэлектронных, микро- и нанооптических устройств сбора, обработки и передачи информации и перспективных сред для микролазеров» № ГРНТИ 01200313972; государственного задания Минобрнауки России № 8.4958.2017/БЧ (17/28-т) «Методы повышения обнаружительной способности детектора терагерцового излучения на базе градиентного PPLN» № ГРНТИ АААА-А17-117040650102-5; государственного задания Минобрнауки России проект № 20/65т-2 «Разработка основ технологии получения функциональных электрооптических компонентов фотоники на основе нелинейных градиентно-активированных монокристаллов и градиентных слоистых структур» № ГРНТИ 223020900036-5; проекта 23/20т-2 «Перспективные вещества, материалы и современные методы исследования объектов и систем для решения задач обеспечения энергоэффективности и безопасности среды обитания» № ГРНТИ 123031300068-9.

# Глава 1. Методы и способы выращивания монокристаллов и разработки функциональных оптических компонентов

## 1.1 Методы выращивания кристаллов ниобата лития и ниобата калия

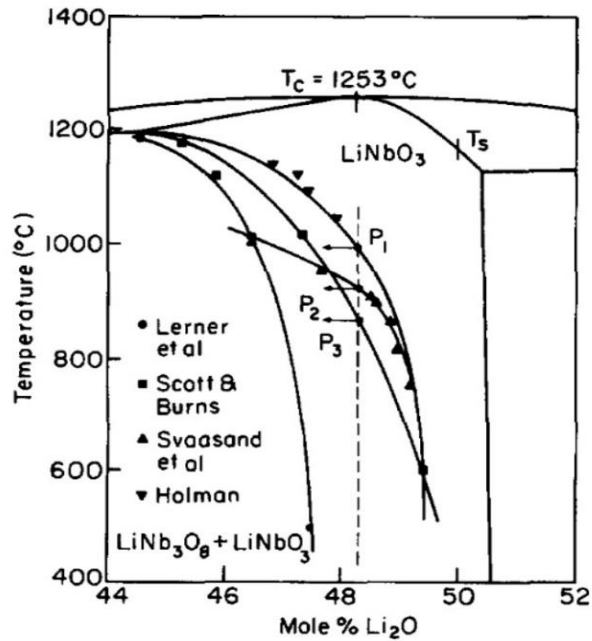
Для решения задач создания функциональных элементов в нелинейно-оптических материалах важным вопросом является синтез и выращивание кристаллов ниобата лития и ниобата калия. Большинство нелинейно-оптических материалов, в том числе и кристаллы ниобата лития и ниобата калия, допускают значительные отклонения от стехиометрии в связи с инконгруэнтным характером плавления. В настоящее время простое понятие точной стехиометрии изменено различными термодинамическими соображениями, которые предполагают, что состав каждого компонента может варьироваться в пределах определенной области гомогенности (области существования) [13; 14].

На рисунке 1.1 показана идеализированная (А./) и реалистичная (В./) бинарная фазовая система [13]. Идеализированная бинарная система имеет только «чистую» стехиометрическую линию АВ при 50 ат.% А и 50 ат.% В. Поскольку свободная энергия Гиббса изменяется при наличии точечных дефектов [13] в кристалле, линия состава АВ в действительности будет расширяться в характерной области гомогенности твердого раствора АВ. Граница области однородности твердого раствора представляет собой сплошную линию, за исключением эвтектических температур  $T_{e1}$  и  $T_{e2}$ , показанных на рисунке 1.1(В./). Имея различия и асимметрии на кривых состава свободной энергии Гиббса ( $G-x$ ) для элементов А, В и соединений АВ, области гомогенности АВ различны и асимметричны [14]. Следовательно, отклонение конгруэнтного состава от стехиометрического состава ( $\Delta x$  на рисунке 1.1(В./)) строго зависит от термодинамических характеристик материала АВ и его точечных дефектов. Многие кристаллы демонстрируют измеримые различия в физических свойствах конгруэнтного состава по сравнению со стехиометрическими (почти стехиометрическими) композициями или кристаллами, выращенными из стехиометрических расплавов по Чохральскому или другими методами.



**Рисунок 1.1** – Типовая фазовая диаграмма бинарной системы AB [13]:  
*A./ в идеализированном случае; B./ в реальном случае*

Одной из основных современных задач остается нахождение оптимальных условий выращивания сложных кристаллических соединений с инконгруэнтным характером плавления. Такими материалами являются монокристаллы ниобата лития и ниобата калия. Однако разнообразие точечных дефектов в этих кристаллах больше, чем в простых соединениях AB. В частности, оксиды с переходными металлами могут образовывать другие связанные с кислородом дефекты в кристаллах. В случае  $\text{LiNbO}_3$  исходное химическое вещество  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  имеет различную кислородную недостаточность в зависимости от метода выращивания и синтеза шихты. Кроме того, свой вклад вносит и испарение  $\text{Li}_2\text{O}$  при высоких температурах. В работах [15–18] предполагается, что кислородные дефекты в исходных материалах  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  будут в первую очередь определять фактические конгруэнтные составы. Этот вывод, связанный с конгруэнтным составом кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , уже был определен в работе [19] при  $y = 0,485$  для отношения  $\text{Li}/(\text{Li} + \text{Nb})$ , в работе [20] – при  $y = 0,4845$  и в работе [21] – при  $y = 0,483$ . Будет изменяться не только конгруэнтный состав [22–25], но и форма области гомогенности существования  $\text{LiNbO}_3$ , как видно на рисунке 1.2. При охлаждении конгруэнтных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  в твердой фазе возникнут метастабильные фазовые переходы с образованием фазы  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  ( $P_1, P_2, P_3$ ) [26].

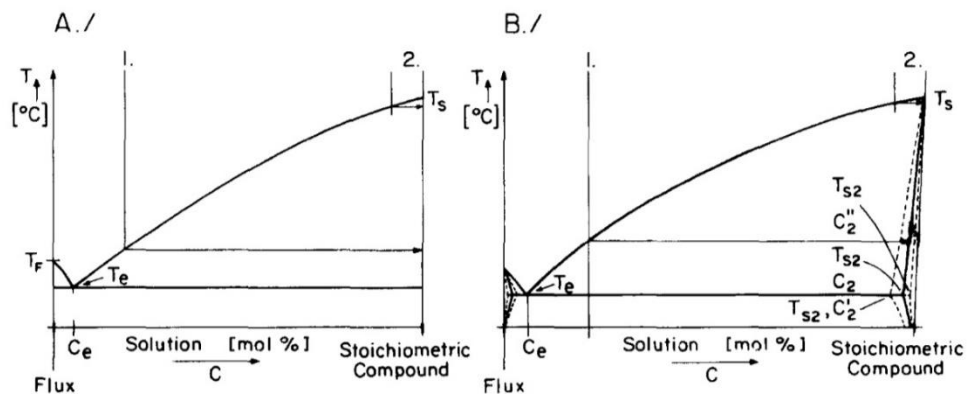


**Рисунок 1.2** – Температурная зависимость области гомогенности для фазовой диаграммы по сообщениям различных авторов [15]

Оптимизированная скорость охлаждения может минимизировать плотность включений другой фазы. Тем не менее кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  относительно хорошего качества в настоящее время выращиваются методом Чохральского конгруэнтного состава для промышленных применений. Соотношение конгруэнтного  $R = \text{Li}/\text{Nb}$  в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ , имеющих коэффициент сегрегации  $\text{Li}$  близкий к единице, и минимизированные включения в виде другой фазы, возникающие из-за метастабильных характеристик, не могут серьезно мешать применению традиционных устройств. С другой стороны, невозможно вырастить стехиометрический кристалл из стехиометрического состава расплава [19]. Во-первых, существуют слишком большие различия в составе между требуемыми расплавами и стехиометрическими составами. Например, исходная композиция, обогащенная приблизительно 60 мол.%  $\text{Li}_2\text{O}$  в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ , может сдвинуть кристаллизацию в почти стехиометрическую композицию  $\text{LiNbO}_3$ . Аналогичный недостаток состоит в том, что этот исходный состав расположен вблизи локальной эвтектической композиции [22; 23], к которой будет постепенно приближаться в процессе роста по методу Чохральского. Во-вторых, точечные дефекты, связанные с дефицитом кислорода, не только изменяют область существования (гомогенности) и конгруэнтный состав

в кристаллах оксида, но и легко включаются в них. Естественно, уровни дефицита кислорода в ниобатах значительно различаются, но их можно устранить путем отжига в атмосфере  $O_2$ . Однако эта процедура создает в кристаллах нежелательные механические поля напряжений, которые непосредственно генерируются увеличением размера решетки из-за поглощения кислорода в твердой фазе [27]. Другими словами, присутствием дефицита кислорода в стехиометрических оксидных кристаллах нельзя пренебрегать, поэтому для получения стехиометрических оксидных кристаллов без дефицита кислорода необходимы особые принципы и методы выращивания, включающие и возможности заполнения различных вакансий примесями ионами, например ионами нефоторефрактивных примесей  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$ .

Строго говоря, любой вид стехиометрического кристалла является приближенным к стехиометрии в реальных химических системах. Ограниченное отклонение абсолютной стехиометрии всегда зависит от термодинамического характера расплава или легирующих примесей. На рисунке 1.3(A./) показана идеализированная бинарная система для идеального расплава. В этом случае кристаллизованные соединения будут иметь точную стехиометрическую композицию – позиции в обоих низкоконцентрированных (1) и высококонцентрированных (2) высокотемпературных растворах. Естественно, фазовая система может использоваться только для роста из расплава, если концентрация раствора выше, чем  $c_e$ , как видно на рисунке 1.3.



**Рисунок 1.3** – Характерная фазовая диаграмма для стехиометрической бинарной системы [15]: A./ идеализированная; B./ реальная

Любые реалистичные растворители расплава будут иметь область гомогенности вокруг стехиометрического соединения. Эта область (аналогичная области



АВ на рисунке 1.1(б)) зависит от свободной энергии Гиббса расплава и растворенного соединения. Однако здесь легирующая примесь существенно определяет температуру  $T_s$  и почти стехиометрический состав. Следовательно, хорошо подобранные виды расплава, имеющие строго ограниченные области существования (рис. 1.3(б) наименьшая концентрация при температуре  $T_{s2} \quad c_2'' < c_2 < c_2'$ ), могут обеспечить получение почти стехиометрических композиций и монокристаллов без включений. Используя эту концепцию, можно предположить, что лучшие стехиометрические составы ниобата лития и ниобата калия для всех катионов могут быть достигнуты при более низких концентрациях расплава по основным компонентам.

Многообещающие усилия предприняты Г. И. Маловичко [28; 29] для получения стехиометрических кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . Было добавлено ограниченное количество (6 мас.%)  $\text{K}_2\text{O}$  к почти конгруэнтной композиции  $\text{LiNbO}_3$ , где не существует фазы тетрагональной вольфрамовой бронзы ниобата лития-калия ( $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ) [30]. Как известно,  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{KNbO}_3$  не образуют твердого раствора при таких малых концентрациях. Следовательно,  $\text{K}_2\text{O}$  (либо  $\text{KNbO}_3$ ), используемый в качестве подходящего флюса, может сдвинуть конгруэнтный состав  $\text{LiNbO}_3$  в почти стехиометрическую форму [31]. Многочисленные эксперименты доказали, что эта концепция предполагает более высокую степень стехиометрии Li-Nb в кристалле, чем было получено ранее [31]. Однако подобный подход, на основе  $\text{K}_2\text{O}$ , к получению стехиометрии ниобата лития не может существенно уменьшить или устранить ограниченное количество кислородных дефектов в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ . Следовательно, необходимы дополнительные условия для улучшения стехиометрии по кислороду для специальных применений. Исследование и получение стехиометрических оксидных кристаллов – относительно новые и дорогостоящие научные направления. Однако их значение для высокотехнологичных применений возрастает. Подбор составов расплавов или легирующей примеси представляет многообещающий путь к получению почти стехиометрических по составу простых кристаллов в объемном виде. Для специального применения уже используются тонкие пленки со стехиометрическим ниобатом лития, нанесенным

на конгруэнтные или другие подходящие по составу подложки. В этом случае практикуют LPE (liquid phase epitaxy – метод жидкостной эпитаксии) [32; 33] или низкотемпературный золь-гель метод выращивания [34] и др.

Из-за термодинамической природы дефектных структур соединения могут иметь расширенные либо искаженные области существования, которые строго модифицируют механизм кристаллизации вокруг стехиометрического состава. После подходящего выбора флюсовых материалов, таких как  $K_2O$  для  $LiNbO_3$ , рост флюса или квази-флюса с помощью модифицированного метода Чохральского (TSSG) может значительно улучшить степень стехиометрии кристаллических материалов [31; 35]. Особого внимания требует подбор методов для улучшения стехиометрии по кислороду. Предположительно, они могут быть использованы для выращивания других объемных оксидных кристаллов [32–34].

Главная характерная особенность ниобатов и танталатов – нарушение стехиометрии в процессе выращивания монокристаллов. Отклонение в сторону избытка состава по калию или литию от стехиометрии приводит к появлению разнообразных дефектов кристаллической решетки, таких как ниобиевые вакансии, которые оказывают существенное влияние на свойства этих соединений в сторону ухудшения их оптического качества и свойств [35; 36]. Помимо этого, сложность получения качественных монокристаллов ниобата калия связана с серией фазовых переходов при охлаждении выращенных образцов до комнатной температуры и склонностью кристаллов к двойникованию [35; 36]. В связи с этим существует тенденция производства и использования керамических образцов ниобата калия [37]. Однако и у нее есть существенные недостатки, связанные, прежде всего, с низкой симметрией кристаллической решетки ниобата калия. Таким образом, в связи с перспективами широкого применения актуально разработать научно-обоснованную технологию выращивания стехиометрических и околостехиометрических монокристаллов, которая может быть распространена и на другие интересные с научной точки зрения соединения с инконгруэнтным характером плавления.

Научная значимость разработки технологии получения объемных кристаллов ниобата калия высокого оптического качества связана с дальнейшим применением

его в различных приложениях и устройствах, таких как оптические волноводы, преобразователи частоты, в системах голографической записи информации. В настоящее время число публикаций, посвященных ниобату калия, намного уступает числу публикаций о другом перовските – ниобате лития. Этот факт свидетельствует не о меньшем интересе к данному нелинейному кристаллу, а, скорее, о сложности получения относительно крупных монокристаллов ниобата калия. Поэтому цель технологических исследований состоит в выращивании монокристаллов ниобата калия высокого оптического качества и изучении их оптических свойств. Традиционное использование сегнетоэлектрических кристаллов (к числу которых относится и ниобат калия) – это модуляция проходящего излучения, управление добротностью квантовых генераторов и применение их в качестве нелинейных элементов, обладающих высокими электрооптическими, пьезоэлектрическими и нелинейными свойствами [4; 38; 39]. Электрооптические и нелинейно-оптические свойства этих кристаллов обуславливают возможности их широкого использования в приборах для модуляции лазерного излучения, а также в параметрических генераторах света.

Из-за инконгруэнтного плавления  $\text{KNbO}_3$  кристаллы этого соединения нельзя получить из стехиометрического расплава методом Чохральского или иными часто используемыми методами, вследствие чего приходится прибегать к методу кристаллизации из раствора в расплаве или гидротермальному методу [40–44].

В настоящее время имеются попытки вырастить монокристаллы ниобата калия и другим известным на сегодняшний день методом [45], такие кристаллы характеризуются и отличаются различными параметрами: оптическая однородность, воспроизводимость. Нахождение оптимального способа выращивания кристаллов ниобата калия и ниобата лития на основе анализа элементарных процессов кристаллообразования, с точки зрения оптимизации всех факторов, является актуальной физико-технологической задачей.

Для выращивания монокристаллов ниобата лития традиционно применяется метод Чохральского – кристаллизация со свободной поверхности, один из самых быстрых методов выращивания кристаллов. Для монокристаллов ниобата лития в

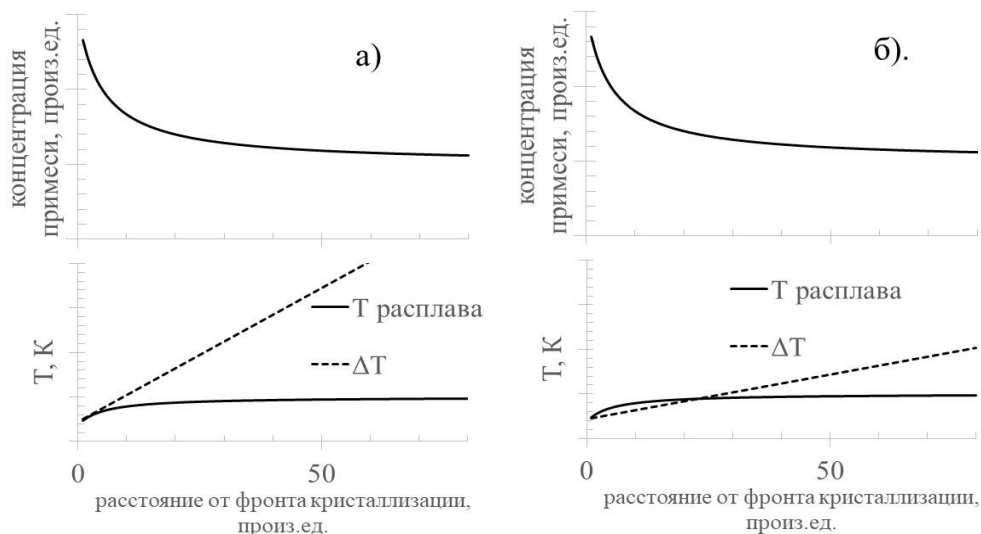
соответствии с фазовой диаграммой (рис. 1.2) [22] метод Чохральского используется с некоторыми ограничениями. Он предполагает кристаллизацию со свободной поверхности, а применительно к ниобату лития это означает наличие в тигле расплава конгруэнтного состава [22]. При использовании расплава ниобата лития другого состава, например стехиометрического, состав расплава при вытягивании слитка в процессе роста будет непрерывно изменяться. Например, для выращивания кристалла ниобата лития стехиометрического состава состав расплава, в соответствии с рисунком 1.2, должен составлять 60 мол.%  $\text{Li}_2\text{O}$ . В кристалл  $\text{Li}_2\text{O}$  войдет в количестве 50 мол.%, а остальные 10 мол.% вернутся в расплав, обогащая его литием. Далее кристаллизация будет идти из расплава состава, обогащенного литием, и повторять процесс кристаллизации на каждом шаге согласно фазовой диаграмме (рис. 1.2) и, соответственно, изменять состав кристалла.

В данном случае приведен пример выращивания монокристалла ниобата лития с неуправляемым изменением концентрации основных компонентов. Однако на практике [38] в первом случае был выращен монокристалл ниобата лития конгруэнтного состава, при котором никакого неуправляемого градиента концентрации основных компонентов не предполагалось, либо монокристалл стехиометрического состава, а во втором случае – околостехиометрического состава, при котором кристаллизация составляла не более 10 % массы расплава. Во втором случае низкая доля закристаллизовавшегося расплава в вытягиваемом слитке не приводила к серьезным концентрационным изменениям по длине кристалла [38]. То есть традиционные способы получения кристалла ниобата лития были и продолжают быть нацелены на выращивание оптических монокристаллов постоянного состава.

Первые авторские опыты по выращиванию кристаллов ниобата лития [46; 47] в Кубанском государственном университете были также направлены на поддержание постоянного состава вытягиваемых из расплава монокристаллов. В связи с этим неизбежно возникал вопрос макро- и микрооднородности, которые необходимо было поддерживать на фронте кристаллизации и по длине кристалла. Для оценки макро- и микрооднородности использовалась теория концентрационного переохлаждения [38, 48–52] на основе фазовой диаграммы (рис. 1.2). При вытягивании

кристалла ниобата лития из расплава, обогащенного литием, не вошедший в кристалл литий накапливается на фронте кристаллизации. В зависимости от скорости вращения кристалла, тигля, от скорости перемешивания расплава в тигле данный избыточный литий может по-разному возвращаться в объем расплава.

На рисунке 1.4(а) приведено сочетание незначительного увеличения концентрации лития у фронта кристаллизации с большим изменением температуры от фронта кристаллизации вглубь расплава.



**Рисунок 1.4** – Комплекс характерных зависимостей концентрационного переохлаждения [51]

На рисунке 1.4 штрих-линия – изменение температуры расплава относительно фронта кристаллизации, а сплошная линия – изменение температуры солидуса для расплава состава (рис. 1.2). Если на рисунке 1.4(а) видно, что сплошная линия и штрих-линия не пересекаются по глубине расплава, то на рисунке 1.4(б) наблюдается иная картина. Концентрация лития на фронте кристаллизации увеличивается сильнее (одной из причин может быть большая скорость вытягивания), а изменение температуры от фронта кристаллизации вглубь расплава слабее (рис. 1.4(б)). В таком случае в расплаве появляется участок, на котором кривые  $\Delta T$  и  $T_{\text{расплава}}$  пересекаются, т. е. появляется область концентрационного переохлаждения. В случае флуктуации фронта кристаллизации, например появления на нем неоднородностей формы (выступ) (рис. 1.4(а)), происходит оплавление такой неоднородности, а в случае, соответствующем рисунку 1.4(б), произойдет кристаллизация области концентрационного переохлаждения [51].

При отсутствии перемешивания расплава градиент концентрации у фронта кристаллизации можно описать (1.1) [51]:

$$\left(\frac{dC_p}{dx_p}\right)_{x_p=0} = -\left(\frac{v}{D}\right) \cdot C_p^n \cdot (1-k), \quad (1.1)$$

где  $C_p$  – концентрация лития в расплаве;

$x_p$  – координата в расплаве от фронта кристаллизации;

$v$  – скорость вытягивания кристалла;

$D$  – коэффициент диффузии лития в расплаве;

$k$  – коэффициент вхождения.

При условии малого концентрационного смещения по фазовой диаграмме зависимость изменения температуры и концентрации по глубине расплава с масштабным коэффициентом  $m$  (угловой зависимости наклона линии ликвидуса) можно считать линейной [51]:

$$\left(\frac{dT_p}{dx_p}\right)_{x_p=0} = m \cdot \left(\frac{dC_p}{dx_p}\right)_{x_p=0}. \quad (1.2)$$

Концентрационное переохлаждение отсутствует, если изменение температуры  $G$  (градиент температуры) у фронта кристаллизации больше либо равно

$\left(\frac{dT_p}{dx_p}\right)_{x_p=0}$ . Используя данное выражение совместно с (1.1) получается критерий

концентрационного переохлаждения для вытягивания кристалла из расплава без вращения, где основная роль в удалении избыточного лития с фронта кристаллизации отводится диффузии [51]:

$$\frac{G}{v} \geq -m \cdot C_{\text{крист}}^n \cdot \frac{(1-k)}{k \cdot D}. \quad (1.3)$$

Как видно из выражения (1.3), данный критерий отсутствия концентрационного переохлаждения требует увеличения температурного градиента при увеличении скорости вытягивания. В традиционном методе Чохральского скорость отвода избыточного лития с фронта кристаллизации можно увеличить, включив вращение кристалла, при этом увеличивать температурный градиент в расплаве требуется с меньшей скоростью, нежели при отсутствии вращения кристалла.

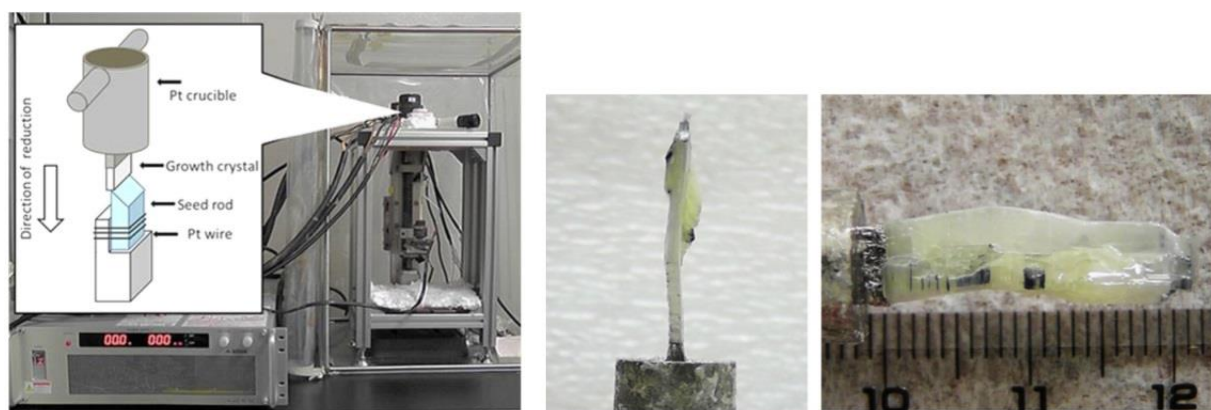
Другой подход, обеспечивающий поддержание макро- и микрооднородности в вытягиваемом из расплава кристалле связан с поддержанием постоянства объемной и линейной скорости вытягивания [52]. Для минимизации последствий неустойчивости, связанной с поддержанием постоянства массовой скорости кристаллизации, применяются системы автоматического вытягивания кристалла из расплава со своими собственными алгоритмами [42; 53].

Попытки преодолеть сложности синтеза и повысить линейную скорость выращивания нелинейно-оптического ниобата лития – это выращивание кристалловолокон ниобата лития диаметром 100–800 мкм, ограниченных по пространственным координатам для выполнения условий направляющих оптических сред [54]. Для получения кристалловолокон  $\text{LiNbO}_3$  наиболее распространены методы LHPG (Laser Heated Pedestal Growth method) и  $\mu$ -PD (Micro Pulling Down method) [54; 55]. При микровытягивании ниобата лития формируются более высокие градиенты температур (1500–12000 К/см) [56] по сравнению с методом Чохральского, что порождает электрические поля в кристалле порядка 1 В/см и позволяет получать монодоменные области в волокнах. В процессе выращивания кристалловолокон регулярную доменную структуру можно сформировать при модуляции мощности нагрева или периодически изменяемой скорости выращивания и несимметричной подаче тепла.

Подобные технологические приемы при выращивании кристалловолокон существенно упрощают процесс создания нелинейно-оптических преобразователей и устройств на их основе, поскольку за один ростовой процесс появляется возможность создания регулярной доменной структуры и направленного канала взаимодействия оптических сигналов (волновод).

Один из современных методов получения кристаллов ниобата калия связан с развитием  $\mu$ -PD метода. На рисунке 1.5 показана общая схема метода, где из Pt-тигля через сопла специальной формы происходит вытягивание кристаллов ниобата калия вниз. Из геометрии тигля следует, что размер получаемых кристаллов ограничен размерами расплавленной зоны, которая формируется разной формой

сопла, через которое расплав подводится к затравке. В работе [45] были использованы два тигля с различной формой сопла. Один тигель представлял собой цилиндр с организованным снизу соплом, выступающим за нижний край тигля на 2 мм и имеющим прямоугольную форму размерами 5x1 мм. Другой Pt-тигель представлял собой тигель с соплом такой же геометрии, но прямоугольное отверстие было заменено на круглое, диаметром 0,4 мм. Скорость вытягивания кристаллов составила 9 мм/ч, что существенно превышает линейную скорость кристаллизации в методе Чохральского.



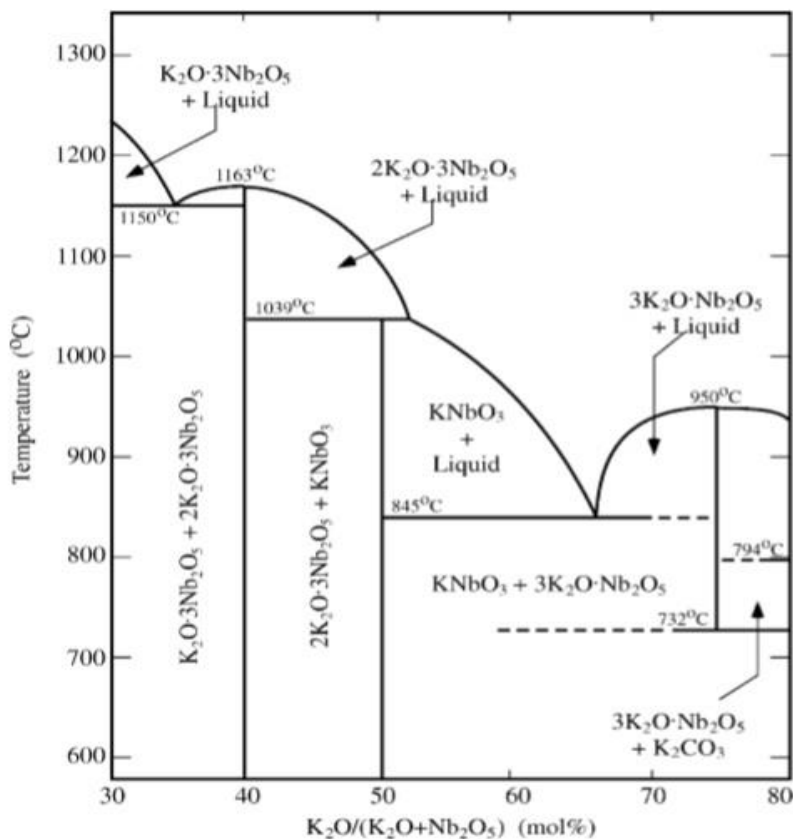
**Рисунок 1.5** – Оборудование  $\mu$ -PD метода для получения  $\text{KNbO}_3$  (слева) и выращенный кристалл из тигля с соплом (посередине и справа) [45]

При стереоскопическом рассмотрении выращенных кристаллов наблюдается напряжение в центральной части, потому что термическая усадка начинается на периферии кристаллов, где происходит охлаждение [57]. Основной акцент авторы сделали на создание условий для устойчивого роста, при котором положение границы раздела между твердым телом и жидкостью под соплом должно быть стабильным.

Метод жидкофазной эпитаксии является одним из перспективных методов получения ниобата калия. Техника очень схожа с методом TSSG и отличается от него бóльшим приближением к равновесному вхождению калия в кристалл. В работе [58] методом LPE выращивались тонкие пленки  $\text{KNbO}_3$  из составов с отношением  $\text{K/Nb}$  в диапазоне 1,105...1,857 (рис. 1.6–1.7). Избыток оксида калия выступал в качестве собственного флюса. Температура роста монокристаллических пленок составляла 889–1058 °С. Скорость охлаждения расплава при росте  $\text{KNbO}_3$  пленок составляла 1,5 °С/мин. Наиболее оптимальным стартовым составом оказался

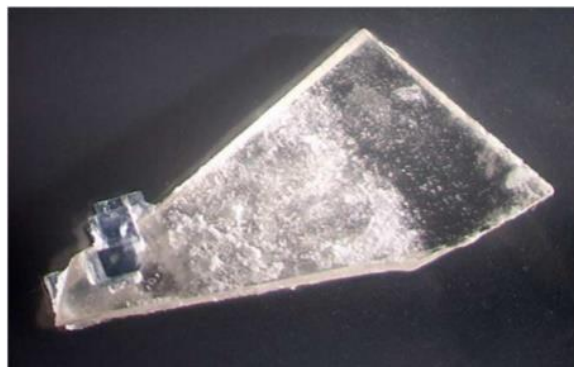
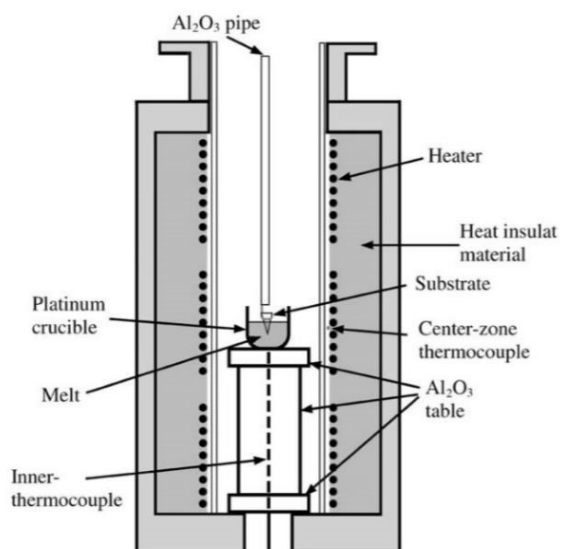


состав расплава с отношением  $K_2O/Nb_2O_5$ , равным 52,5/47,5, при температуре плавления  $T_{пл} = 1047^\circ C$ . Типичный вид полученных кристаллов  $KNbO_3$  показан на рисунке 1.7. Они приобретают голубой цвет при превышении стартовых значений компонентов свыше 55 % по калию ( $K/Nb = 1,222$ ) [59].

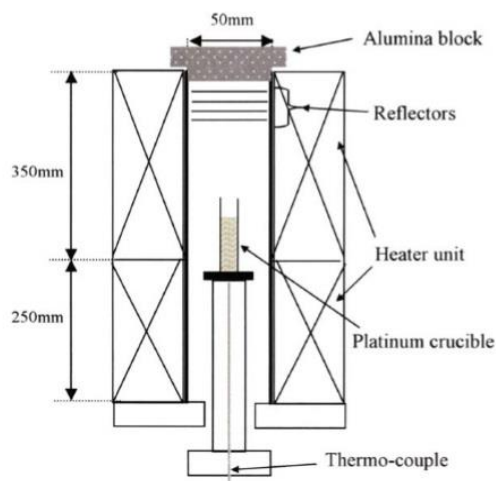


**Рисунок 1.6** – Фазовая диаграмма  $K_2O-Nb_2O_5$  [58]

Для снижения затратности за счет отказа от дорогостоящей системы регулирования и поддержания постоянного диаметра для метода TSSG и сохранения высокой производительности применялся и метод Бриджмена [41]. Дополнительным стимулом его использования являлся факт наличия одного из самых низких температурных градиентов. Кроме того, рост кристаллов внутри расплава обеспечивал более высокое качество  $KNbO_3$  [59]. Синтезированная шихта  $KNbO_3$  помещалась внутрь Pt-тигля диаметром 10 мм, длиной 100 мм и толщиной стенок 0,2 мм. Тигель с шихтой помещался в установку для выращивания кристаллов по методу Бриджмена с двумя зонами нагревателей (рис. 1.8).



**Рисунок 1.7** – Схема метода LPE роста тонких пленок  $\text{KNbO}_3$  на затравку из  $\text{SrTiO}_3$  (слева) и фото выращенного кристалла  $\text{KNbO}_3$  методом LPE (справа) [58]



**Рисунок 1.8** – Схема узла для выращивания  $\text{KNbO}_3$  вертикальным методом Бриджмена [41]

При выращивании кристаллов было рассмотрено 3 вида температурных градиентов в тепловом узле. Тигель с шихтой помещался в область максимального температурного градиента ( $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$ ,  $16\text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$  и  $24\text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$ ), затем разогревался со скоростью  $300\text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$  и выдерживался в течение 12 часов при такой температуре. После этого расплав охлаждался с температуры  $1045\text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$ . Кристалл начинал расти со скоростью  $0,3\text{--}1,0\text{ мм}/\text{ч}$  при стабилизации температуры  $1040\text{ }^\circ\text{C}$ . Одним из важных параметров при таком способе получения является температура выдержки расплава. Слишком высокая температура выдержки приводила к окрашиванию кристаллов  $\text{KNbO}_3$  в синий цвет, низкая температура – в красный

цвет. Другим важным параметром, обеспечивающим высокую оптическую однородность выращенных кристаллов, стал температурный градиент, в данном случае оптимальным оказался  $24\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$  [41]. Подбор оптимальной скорости роста являлся определяющим параметром выбора между окраской кристалла вследствие формирования центров окраски за счет образования вакансий и дефектной структуры и появлением микротрещин, обусловленных структурными изменениями в кристаллической решетке выращиваемых кристаллов  $\text{KNbO}_3$ .

## **1.2 Основные методы формирования функциональных структур в синтезированных нелинейно-оптических монокристаллах**

Для успешного развития информационно-телекоммуникационных систем связи и обработки информации требуется разработка новых высокоэффективных компонентов оптоэлектроники, обладающих низким уровнем управляющего воздействия при преобразовании каждого мВт оптической мощности сигнала, и расширение частотного спектра компонентов оптоэлектроники. В лазерной технике и оптической связи постоянно существует интерес к низковольтным и широкополосным электрооптическим модуляторам, для этого проводится поиск различных кристаллов, обладающих большими электрооптическими константами на высоких частотах модуляции. Однако, как правило, совместить эти два параметра не удается. В качестве примера можно отметить, что кристаллы группы  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  имеют полуволновые напряжения в сотни или даже десятки вольт, однако их рабочие частоты не превышают  $1\text{ МГц}$  [60]. Монокристаллы  $\text{LiNbO}_3$  используются в модуляторах до гигагерцовых частот, однако полуволновое напряжение у них достигает кВ [38]. Кристалл ниобата калия ( $\text{KNbO}_3$ ) обладает большими электрооптическими коэффициентами, и, соответственно, модулятор на его основе будет иметь малое полуволновое напряжение [61]. Однако в качестве электрооптического модулятора  $\text{KNbO}_3$  практически не использовался в силу заметной проводимости кристалла, которая резко меняется в зависимости от условий выращивания [61; 62].

Применение функциональных фотонных элементов на основе нелинейно-оптических материалов связано с технологическими особенностями и режимами формирования в них соответствующих топологий для нелинейно-оптического взаимодействия. К топологии здесь можно отнести организацию условий для эффективного нелинейно-оптического взаимодействия. Сами по себе и ниобат лития, и ниобат калия являются нелинейно-оптическими материалами, которые работают в режиме коллинеарного и неколлинеарного распространения взаимодействующих волн. Однако эффективность применения нелинейно-оптических материалов определяется способностью осуществлять нелинейно-оптические преобразования при относительно малых пиковых мощностях излучения накачки. Требуемая малость излучения накачки и повышенная эффективность нелинейно-оптических преобразований при этом обусловлена необходимостью учитывать фоторефракцию некоторых образцов ниобата лития. При создании условий накопления нелинейно-оптического эффекта начинают играть роль волноводные структуры, обеспечивающие распространение сигналов с наименьшим затуханием при наличии волноводного эффекта. При таком волноводном режиме распространения оптического сигнала в нелинейно-оптических материалах начинает играть роль режим нелинейно-оптического взаимодействия. Дело в том, что наличие строгого температурного согласования фазовых скоростей взаимодействующих волн и направления, вдоль которого эффективность этого процесса максимальна, приводят к некоторому линейному ограничению длины взаимодействия, не позволяя достигать эффекта его кумулятивности. Поэтому обеспечение условий для режима фазового квазисинхронизма, при котором меняется направление передачи энергии между взаимодействующими волнами благодаря изменению знака поляризации нелинейно-оптической среды, позволяет достигать эффективной генерации второй гармоники, в том числе источников с относительно малой пиковой мощностью излучения.

Один из вариантов оптимизации необходимых свойств сегнетоэлектрических кристаллов путем создания стабильных специализированных доменных структур был предложен в работе [63], в ней обсуждалась идея изменять свойства кристаллов,

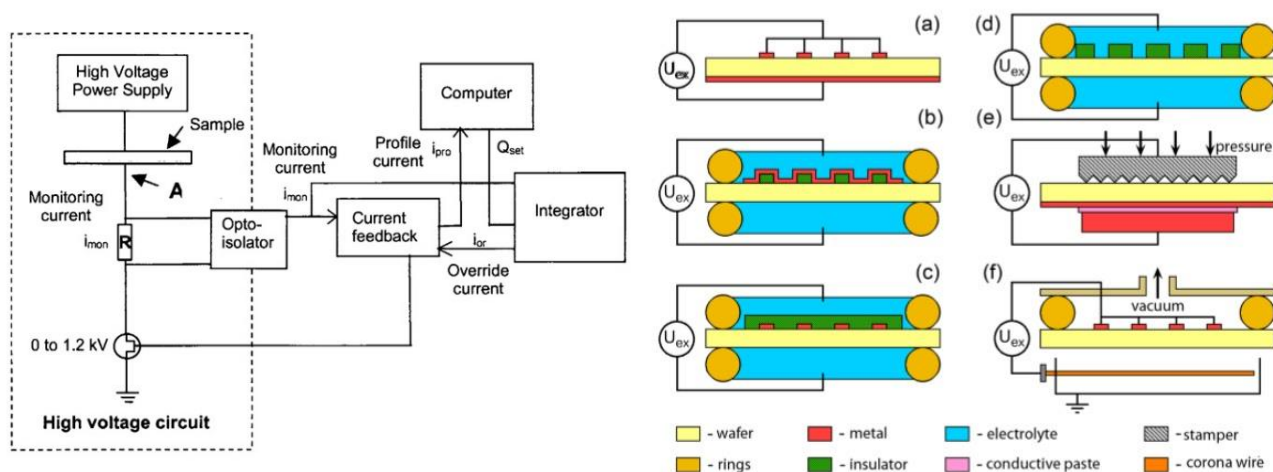
создавая домены, которые не должны переключаться во время работы пьезоэлектрического устройства. Утверждалось [63], что, если доменная структура спроектирована надлежащим образом, спектр резонансной частоты можно регулировать для селективного усиления или ослабления при реализации запрещенных типов синхронизма.

Улучшение пьезоэлектрических свойств позволяет контролировать акустические характеристики монокристаллов. «Акустические сверхрешетки» (ASL) исследовались теоретически и экспериментально в серии работ [39; 64; 65]. Структуры с микронным масштабом периода решетки находят полезное применение в объемных устройствах, например модуляторе оптического сигнала [66].

Кроме того, были развиты методы доменной инженерии, направленные на создание других функциональных структур в нелинейно-оптических кристаллах, например периодическая доменная структура для преобразования излучения по частоте на основе фазового квазисинхронизма [67]. Реализация квазисинхронизма путем изменения знака нелинейного коэффициента на каждой длине когерентности, когда между взаимодействующими волнами накапливается разность фаз, была предложена Дж. Армстронгом и др. [63], осуществлена экспериментально Л. Миллером [см.: 4]. Применение PPLN для генерации, распространения и обнаружения электромагнитного излучения в полосе терагерцового диапазона (ТГц) представляет собой одно из новых направлений [3; 67; 68]. Также высок потенциал применения ТГц-излучения в области неразрушающего контроля, в медицине, физике, телекоммуникациях.

Изменение направления поляризации в ниобате лития связано, в первую очередь, с возможностью смещения атомов решетки через потенциальный энергетический барьер в другое устойчивое состояние, для чего необходимо приложить энергию. В случае приложения энергии во время формирования данной кристаллической решетки (вытягивания кристалла из расплава) данная энергия минимальна, и это приводит к флуктуациям ориентации вектора поляризации, появлению полидоменной конфигурации ниобата лития. Для изменения направления поляризации уже сформированного кристалла необходимо приложение напряжения на уровне

кВ для смещения атомов из одного устойчивого состояния в кристаллической решетке в другое. Например, возможная схема для высоковольтного поллинга (процесса формирования таких структур) приведена на рисунке 1.9 (слева).



**Рисунок 1.9** – Схема приложения потенциала поляризации к ниобату лития [66] (слева), схемы конструкций ячеек для приложения внешнего электрического поля при поляризации подложек ниобата лития [39] (справа)

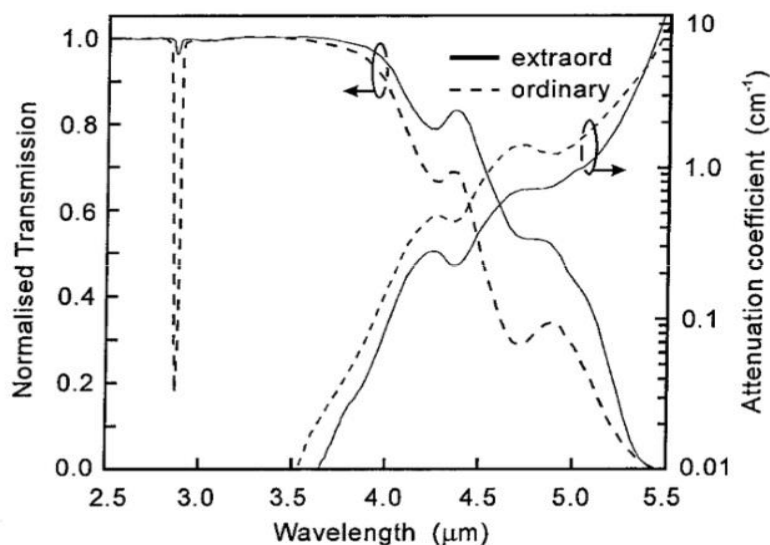
Перед процессом поляризации для создания регулярных областей с различной ориентацией сегнетоэлектрических доменов проводится ряд процедур, сопряженных с процессами фотолитографии и напыления металлических электродов. При формировании технологических режимов нанесения маски определяющим становится обеспечение требуемой точности. При формировании доменной структуры, соизмеримой с 10 мкм, обычно обходятся традиционной фотолитографией. При формировании доменной структуры суб-мкм размера возможностей традиционной фотолитографии, основанной на взаимодействии полимера с УФ-излучением, становится явно недостаточно, и используются другие методы. Традиционные и известные схемы приложения коэрцитивного поля к пластинам ниобата лития представлены на рисунке 1.9 (справа) [39].

Важной составной частью указанных методов является величина полуволнового напряжения для электрооптических модуляторов или величина коэрцитивного поля для переориентации сегнетоэлектрических доменов при создании PPLN. В работах [69; 70] приводятся данные о зависимости указанных величин не только от типа кристалла (ниобат лития, ниобат калия), но и от

химического состава кристаллов по основным компонентам. Такая зависимость обусловлена различными способами получения данных нелинейно-оптических материалов.

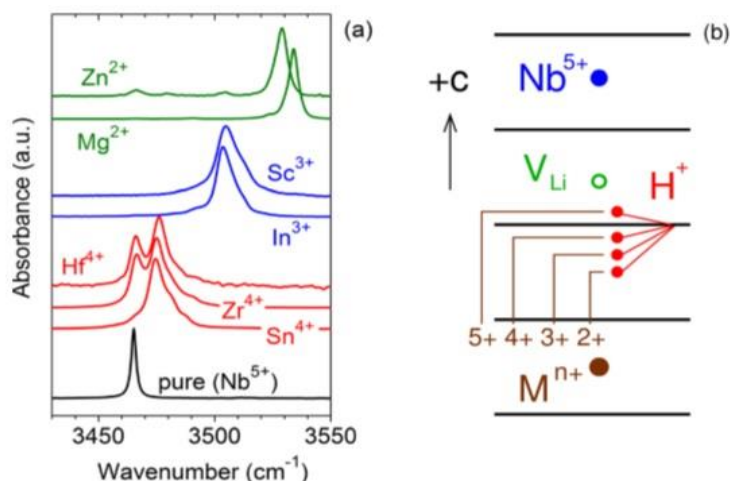
### 1.3 Оптические и структурные свойства монокристаллов $\text{LiNbO}_3$ и $\text{KNbO}_3$ и разрабатываемых на их основе элементов устройств преобразования

Одним из необходимых условий использования оптических элементов, получаемых из кристаллов ниобата лития и ниобата калия, является высокая оптическая однородность. Для применения этих синтезированных кристаллов в системах обработки информации одним из главных требований являются их низкие оптические потери на частотах взаимодействующих электромагнитных волн. На рисунке 1.10 представлен спектр нормированного (на единицу) коэффициента пропускания для обыкновенного и необыкновенного луча в ниобате лития [71].



**Рисунок 1.10** – Спектр нормированного (на единицу) коэффициента пропускания ниобата лития для обыкновенного и необыкновенного луча [71]

Из рисунка 1.10 виден значительный дихроизм в ИК-диапазоне и в диапазоне, ассоциированном с колебаниями гидроксильных групп (рис. 1.11). Кроме того, положения полос поглощения гидроксильных групп в ниобате лития вместе с поляризационной зависимостью обнаруживают и зависимость от состава кристалла.



**Рисунок 1.11** – ИК-спектры ОН-групп в  $\text{LiNbO}_3$  при надпороговой активации ионами нефоторефрактивной примеси (а); схематичное изображение локализации протона в кристаллической решетке ниобата лития (b) [72]

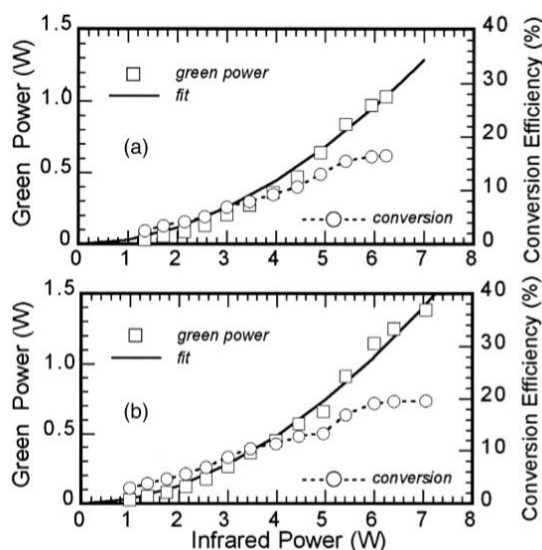
При легировании ниобата лития примесями, повышающими его фоторефракцию, стабилизирующие дефектную структуру положения полос поглощения ОН-групп начинают смещаться при переходе от конгруэнтного состава к стехиометрическому, активированному надпороговой и допороговой концентрацией ионов  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  (рис. 1.11) [72]. Указанные закономерности свидетельствуют о различной степени стабилизации дефектной структуры ниобата лития в зависимости от его состава по основным компонентам или по нефоторефрактивным примесям [72].

Дефектная структура ниобата лития влияет и на результаты нелинейно-оптического взаимодействия, например на эффективность генерации второй гармоники в PPLN. На рисунке 1.12 показаны кривые интегральной эффективности преобразования для PPLN различной длины. При PPLN с большей длиной следует ожидать большей интегральной эффективности за счет увеличения длины нелинейно-оптического взаимодействия, однако на рисунке 1.12(b) кривая интегральной эффективности преобразования, начиная с мощности накачки 6 Вт, выходит на насыщение.

Объяснение насыщению дается исходя из условий температурной подстройки по длинам волн взаимодействующих сигналов и периода PPLN на основе температурной зависимости показателя преломления для взаимодействующих волн. Таким образом, при увеличении длины PPLN существенного увеличения эффективности

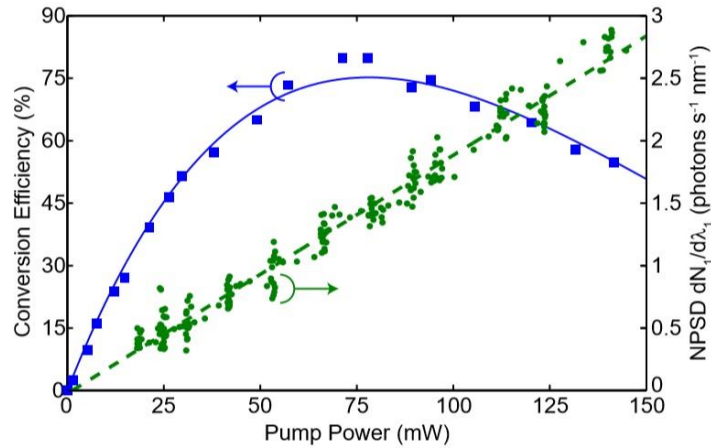


преобразования нет, поскольку происходит нагрев кристалла вследствие мощного излучения накачки и искажения условий оптимального энергообмена между взаимодействующими волнами в режиме квазисинхронизма.



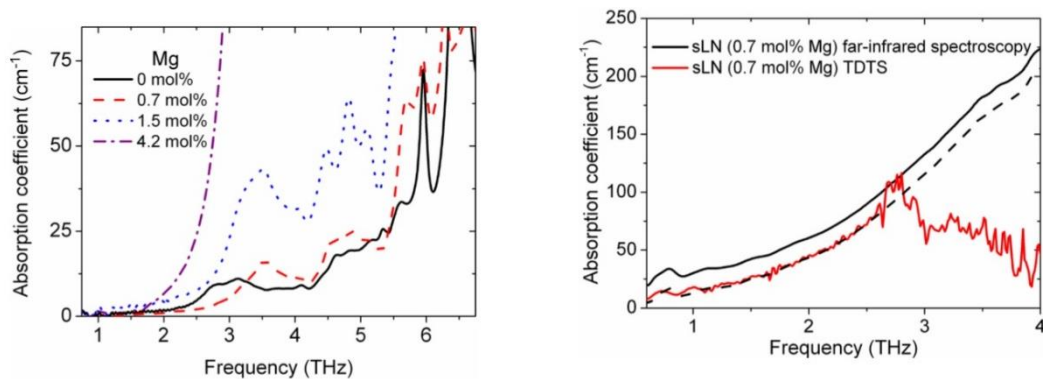
**Рисунок 1.12** – Зависимость выходной мощности и эффективности преобразования излучения непрерывного ИАГ:Nd лазера во вторую гармонику с помощью PPLN длиной 10 мм (а) и 25 мм (б) [73]

Данная закономерность [3], обнаруженная для мощных источников лазерной накачки, также характерна и для относительно маломощных источников накачки, ограниченной 150 мВт (рис. 1.13). Накопление эффективности нелинейно-оптического преобразования за счет увеличения длины взаимодействия в режиме фазового квазисинхронизма, например для процесса генерации разностной частоты (DFG), также не оправдывается и ограничено паразитными процессами, увеличивающими температуру кристалла и искажающими условия квазисинхронизма. Таким образом, выявлено противоречие: с одной стороны, необходимость накопить положительный нелинейно-оптический эффект для слабых сигналов накачки, а с другой, необходимость учесть тепловые эффекты по всей длине PPLN, приводящие к его неравномерному разогреву. В настоящее время обозначенная задача повышения эффективности нелинейно-оптического преобразования решается интегрально – термостабилизацией всего PPLN. Проблема неоднородного локального разогрева элемента, снижающего эффективность преобразования, не решена.



**Рисунок 1.13** – Характерная зависимость эффективности DFG процесса [3]

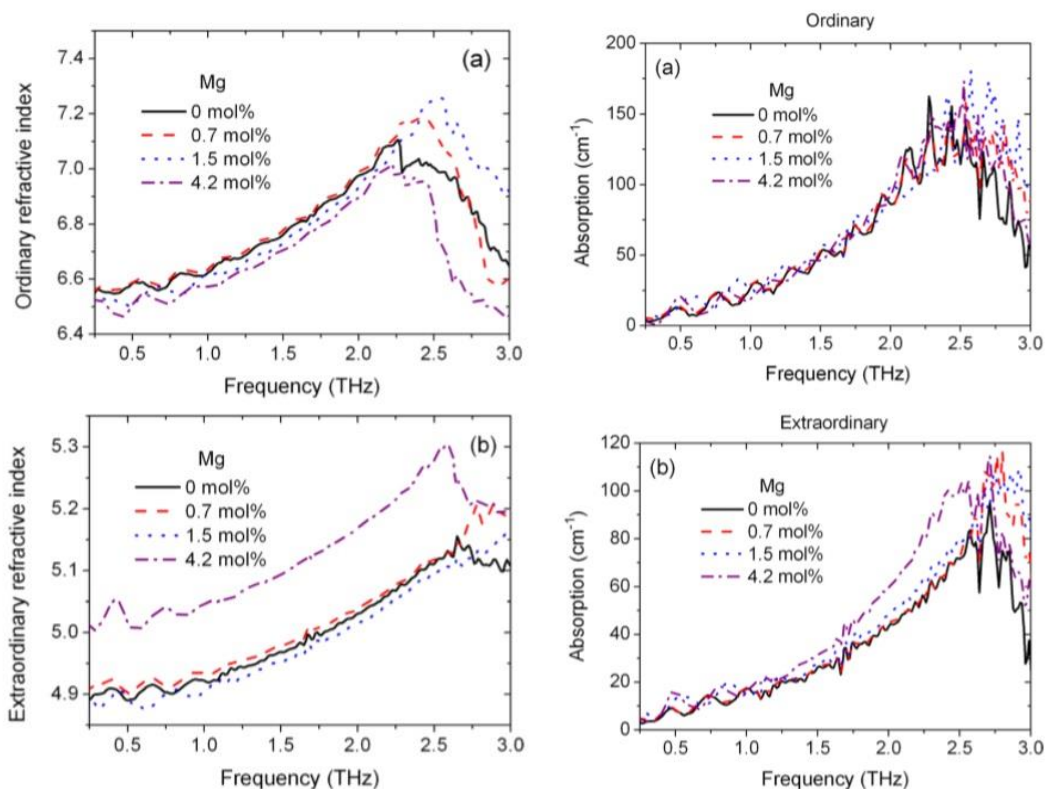
Эффективность генерации разностной частоты в процессе нелинейно-оптических взаимодействий в ниобате лития или ниобате калия становится особенно актуальной для задач получения ТГц-излучения. На рисунке 1.14 показан спектр коэффициента поглощения  $\text{LiNbO}_3$  при различной активации ионами  $\text{Mg}^{2+}$  в ТГц частотном диапазоне.



**Рисунок 1.14** – Спектр коэффициента поглощения ниобата лития при различной активации  $\text{Mg}^{2+}$  (слева при  $T = 10$  К, справа при  $T = 300$  К) [72]

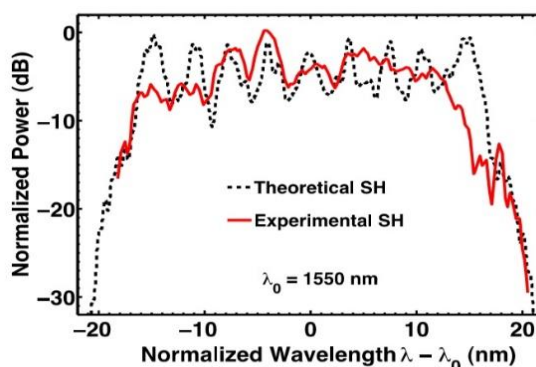
Первое, что обращает на себя внимание, – это высокое значение коэффициента поглощения, которое может снижать эффективность генерации ТГц-излучения в процессе генерации разностной частоты (DFG). Данный нежелательный эффект (значения поглощения в диапазоне  $50 \dots 100 \text{ cm}^{-1}$ ) используется для отказа от повышения эффективности преобразования путем увеличения длины нелинейно-оптического взаимодействия при распространении излучения вдоль PPLN. Вместо этого эффективнее применение схемы, обеспечивающей генерацию разностной частоты с поверхности PPLN и накопление энергии (эффективности нелинейно-

оптического преобразования) за пределами PPLN, например в полимерном покрытии или воздушной среде [72]. Наличие ионов  $Mg^{2+}$  в данной схеме вызвано требованием повышения фоторефрактивной стойкости к излучению накачки при DFG-процессе, в котором важны и абсолютные значения показателей преломления ТГц-излучения при различной поляризации взаимодействующих волн (рис. 1.15).



**Рисунок 1.15** – Спектры показателя преломления (слева) и коэффициента поглощения (справа) для обыкновенного и необыкновенного луча в ниобате лития при различной концентрации  $Mg^{2+}$  при  $T = 300$  К [72]

Для преодоления локальной неоднородности, нарушения условий фазового квазисинхронизма были предложены функциональные структуры [74], обеспечивающие большую гибкость и изначально «интегрирующие» локальные неоднородности возможностью выделения участков PPLN, на которых условия нелинейно-оптического преобразования обеспечиваются максимально эффективно в данном температурном диапазоне для данных взаимодействующих волн, а именно при рассмотрении PPLN с чирпированным периодом длиной 20 мм, полушириной в области 1,5 мкм перестройки по длине волны – 30 нм (рис. 1.16).



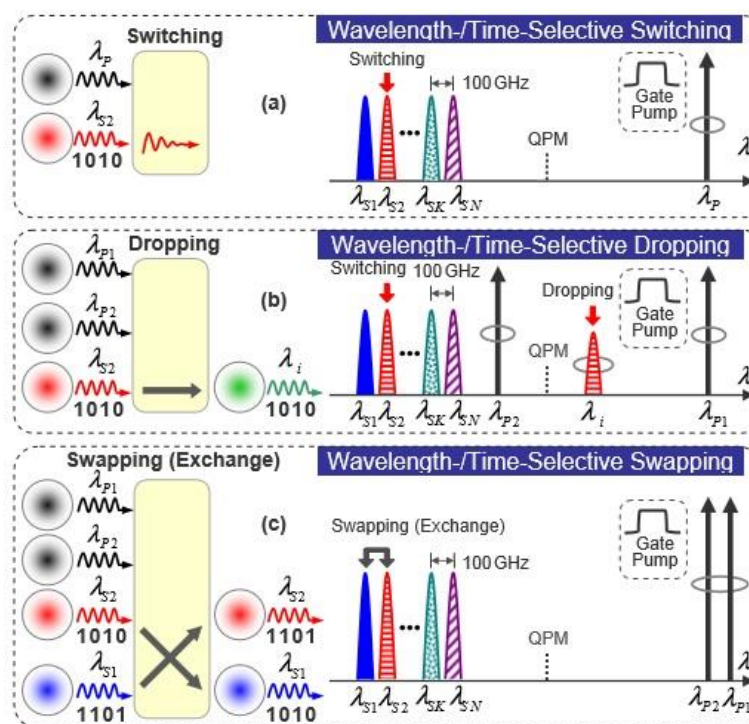
**Рисунок 1.16** – Теоретическая и экспериментальная кривые достижения мощности второй гармоники при различной длине волны накачки  $\lambda_0 = 1550$  нм [74]

Среди множества функций обработки оптического сигнала оптическое переключение, удаление и обмен информацией между каналами данных являются наиболее перспективными для высокоскоростных систем оптической связи. В исследованиях [75–78] получены рабочие характеристики переключения/удаления/обмена при высокой битовой скорости в канале.

С точки зрения широкого использования технологий спектрального уплотнения каналов (WDM) в высокоскоростных оптических сетях связи [79] актуальной является разработка избирательной по длине волны и времени оптической логической коммутации, удаления и обмена сигналов WDM с разнесением в 100 ГГц. В работе [80] представлены результаты по оптическому переключению, удалению и обмену каналов с помощью одного PPLN для сигналов WDM. Теоретический анализ с использованием полученных аналитических решений показывает возможность узкополосной работы благодаря условию фазового квазисинхронизма (QPM) в PPLN. С помощью параметрического истощения или комбинированного параметрического истощения и преобразования по длинам волн в PPLN демонстрируется избирательное по длине и по времени оптическое переключение, удаление (drop) и переключение для сигналов WDM с частотной сеткой каналов 100 ГГц с частотой следования импульсов 40 Гбит/с.

На рисунке 1.17 изображены концепция и принцип действия избирательного по длине волны и времени оптического переключения, удаления и перестановки каналов. Нелинейности второго порядка и их каскадирование в одном волноводе PPLN используются для включения этих функций обработки оптического сигнала.

Как показано на рисунке 1.17(a), операция переключения основывается на параметрическом эффекте истощения генерации суммарной частоты (SFG) в PPLN. Непрерывная оптическая накачка (CW) и канал переноса данных участвуют в процессе SFG, в котором фотоны накачки и сигнал переноса данных аннигилируют с образованием фотонов на суммарной частоте (SF). Следовательно, оптическая накачка может переключать сигнал переноса данных на основании эффекта параметрического истощения SFG.



**Рисунок 1.17** – Концепция и принципы спектрального и временного переключения, сброса и перестановки (обмена) каналов за счет нелинейно-оптических процессов [80]

Также возможно избирательное по длине волны и по времени переключение за счет регулировки длины волны накачки и выбора длительность импульса накачки. Для операции удаления (сброса), как показано на рисунке 1.17(b), вторая накачка ( $\lambda_{P2}$ ) используется для доступа к коммутируемой информации посредством каскадных нелинейных взаимодействий второго порядка, то есть каскадного генерирования суммарной и разностной частоты (cSFG)/(cDFG).

При использовании нескольких каналов WDM ( $\lambda_{S1}, \lambda_{S2} \dots \lambda_{SN}$ ) можно выполнять логическое переключение по длине волны и времени с помощью импульсной

оптической накачки и регулировки длины волны накачки. Включается только переключение между двумя интересующими каналами ( $\lambda_{S1}$ ,  $\lambda_{S2}$ ) путем установки длины волны двух сигналов накачки ( $\lambda_{P1}$ ,  $\lambda_{P2}$ ) так, чтобы  $\lambda_{S1}$  и  $\lambda_{P1}$ , а также  $\lambda_{S2}$  и  $\lambda_{P2}$ , были почти симметричны относительно длины волны QPM PPLN. Примечательно, что с учетом условия узкополосного QPM он обладает потенциалом для реализации избирательного по длине волны и времени оптического переключения, сброса и переключения для сигналов WDM с разнесением в 100 ГГц.

На основе нелинейностей второго порядка и их каскадирования в PPLN существует схема для реализации оптического переключения, удаления (сброса) и переключения по длине волны и времени. При этом данных о влиянии на эффективность информационного обмена между каналами при наличии изменений в условиях фазового квазисинхронизма при неравномерной нагрузке каналов, а значит неравномерном температурном распределении вдоль PPLN, в работах не встречается. Однако, как упоминалось выше, наличие оптимальных условий для выполнения эффективного нелинейно-оптического взаимодействия может быть сопряжено с наличием изменений по составу по основным или примесным компонентам в PPLN.

Ключевым требованием для увеличения пропускной способности информационного канала связи является улучшение отношения сигнал/шум (SNR) [81]. С этой целью применяется и совершенствуется ряд технологий и устройств, обеспечивающих малозумящий режим усиления и регенерации оптического сигнала, таких как фазочувствительный усилитель (PSA) [81]. PSA способен осуществлять малозумное усиление, вплоть до 3 дБ уровня квантово-ограниченного шума, обычного фазонечувствительного усилителя, такого как эрбиевый волоконный усилитель (EDFA) [82]. Регенерация фазы также может быть достигнута с помощью возможности фазового сжатия PSA [83–85]. Теоретические и экспериментальные исследования для PSA, использующих вырожденный процесс, не вызывают сложностей, потому что частоты сигнальной и холостой волн одинаковы. Однако при использовании такого PSA усиленный формат модуляции

ограничен: может быть обработана только бинарная модуляция несущей одиночного сигнала для фиксированной конфигурации накачки. Ультраплотная многоканальная передача данных с высокой скоростью 100 Гб/с использует сигналы с большей спектральной эффективностью, необходимой для большой оптической емкости сети будущего. Несмотря на то что невырожденный PSA требует дополнительной пропускной способности для холостой волны, у него есть дополнительное преимущество по улучшению SNR благодаря разнице между коэффициентом усиления на сигнальной волне и коэффициентом усиления на соответствующей холостой волне и некоррелированного шума [86–89]. Невырожденный PSA показывает более высокое усиление для коррелированной пары «сигнал – холостая волна», чем для некоррелированного шума из-за конструктивной интерференции коррелированных пар сигнальной и холостой волны. Поэтому разница в усилении обеспечивает возможность сокращения амплитудного шума [88].

Однако при использовании PSA для сигналов с более высокой спектральной эффективностью (при высоком порядке формата квадратурной амплитудной модуляции (QAM)) усиление сигнала требует линейности коэффициента усиления и большого динамического диапазона. В волоконных PSA вторичные процессы четырехволнового смещения (FWM) между сигналом и накачкой могут индуцировать подобные изменения на выходе, когда сигнал усиливается до уровня высокой мощности [90]. Вторичный FWM-процесс может ограничивать линейность PSA. Кроме того, потребуются дальнейшие усилия по поддержке сигналов мультиплексированного разделения поляризации (PDM).

В исследовании [91] продемонстрирован PSA для сигналов QAM с использованием PPLN. Фазосопряженная холостая волна для невырожденного параметрического процесса эффективно формировалась генерацией разностных частот (DFG) в волноводе PPLN. Сигналы QAM усилены без искажения, потому что у PSA, основанного на PPLN, присутствует высокая линейность коэффициента усиления. Подтверждено восстановление сигнала с помощью PSA как для амплитудного, так и для фазового шума [91], достигнуто одновременное усиление когерентного сигнала QAM с несколькими несущими и усиление двух сигналов с независимой

поляризацией. Демонстрация усиления сигналов QAM высокого порядка с восстановлением фазы и амплитуды, о которой сообщалось в работе [91], иллюстрирует последовательный прогресс, достигнутый в исследованиях PSA с целью улучшения качества сигнала в будущих высокочастотных оптических коммуникациях.

Существует ряд возможностей, на которые нужно обратить внимание, применяя PSA к оптической передаче данных. Во-первых, потребуется дополнительное усиление сигнала PDM в линии передачи. В [91] было продемонстрировано усиление двух поляризационных сигналов с использованием независимых PSA. В этом смысле PPLN может быть интегрирован с несколькими реализуемыми функциями. Другими авторами проведены исследования по монолитной интеграции [92; 93] нескольких PPLN, что важно при разработке компактного прибора со стабильным функционалом. Во-вторых, необходимы дальнейшие исследования для достижения усиления большего числа мультиплексных [91].

Также существуют задачи, связанные с повышением спектральной эффективности. Фазочувствительное усиление было продемонстрировано путем использования конструктивной интерференции коррелированных пар сигнальной волны и холостой волны, что требует большей ширины полосы частот от первоначальной ширины сигнала и ограничивает спектральную эффективность. Возможно использование фазосопреженной холостой волны для подавления нелинейных искажений, которые ограничивают дальности передачи и пропускную способность волоконно-оптических линий связи [94; 95]. В такой схеме и сигнальная, и холостая волны детектируются на приемнике, и поле холостой волны используется для восстановления первоначального поля сигнала путем перекрывания в периодически поляризованной доменной структуре электромагнитных полей сигнальной и холостой волн. Совместное с накачкой применение в доменной структуре фазосопреженной холостой волны (т. е. PSA) обеспечивает эффективную схему подавления нелинейных искажений [94; 95]. Уменьшение амплитудного и фазового шума в PSA будет происходить каждый раз при прохождении репитера, что повысит спектральную эффективность такой системы.



Использование сенсбилизации оптической матрицы редкоземельными ионами расширяет возможности улучшения свойств PSA. Оптические усилители на основе активированного ионами эрбия волокна, полупроводниковые оптические усилители и рамановские усилители широко используются в оптических телекоммуникационных системах [96–98]. Данные усилители являются примером фазонечувствительных усилителей, в них коэффициент усиления оптического сигнала не зависит от фазы входных сигналов. Применение фазочувствительных усилителей, помимо снижения уровня шума, дает возможность использовать их для фазовой и амплитудной регенерации оптического сигнала, компенсации дисперсии и подавления модуляционной нестабильности [99].

Рассматриваемые потенциальные схемы для реализации фазочувствительных усилителей должны соответствовать ряду требований современных телекоммуникационных технологий. Например, возможность работать с многоканальными устройствами, которые совместимы с WDM-системами. Использование каскадных процессов в периодически поляризованном ниобате лития (PPLN) за счет квадратичной по полю нелинейности позволяет реализовать диапазон взаимодействующих волн, удовлетворяющих WDM-системам [100].

Одной из основных проблем для реализации фотонных структур на основе PPLN являются технологические ограничения при формировании доменной структуры [101–103]. Действительно, возможны случаи формирования периодически поляризованной структуры с дефектами чередования доменов, являющиеся, например, следствием локальных дефектов кристаллической структуры, дефектов маскирующего слоя и т. д. [101–103]. Подобные нарушения периодичности следования доменов становятся причиной снижения эффективности работы фотонных устройств на базе PPLN и приводят к необходимости учитывать их вероятностное появление. Случайный характер появления дефектов в чередовании доменов, локальном периоде чередования доменов приводит к гипотезе уменьшения такой неопределенности и повышения эффективности с помощью целенаправленного создания градиента нелинейно-оптических свойств – создания градиентных фотонных структур на базе PPLN.

## **Выводы к главе 1**

1 Разработка новых принципов физико-технологического способа синтеза и выращивания оптических градиентно-активированных монокристаллов ниобата лития и ниобата калия на основе изучения фазовых переходов и фазовых диаграмм состояния; получение лабораторных образцов ниобата лития и ниобата калия, различных по стехиометрическому составу, с градиентом концентрации по основным компонентам  $K^+$  или  $Li^+$  по длине кристаллической були; разработка на основе прогнозирования изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий новых методик по оценке их свойств в оптическом и ТГц-диапазоне – решение этих задач позволит прогнозировать эффективность функционирования разрабатываемых градиентных материалов в устройствах преобразования информации.

2 Несмотря на наличие концепции построения устройств, моделей и макетов функциональных оптических элементов, а также оценки эффективности работы различных вариантов исполнения PPLN, для фотонных структур из градиентных сегнетоэлектриков ниобата лития и ниобата калия такие исследования отсутствуют. Для создания функциональных нелинейно-оптических устройств, работающих в ТГц частотном диапазоне излучения, требуется учет градиента концентраций в условиях фазового согласования.

3 Обеспечение контролируемого изменения нелинейно-оптических свойств и методов реализации селективных свойств по эффективному нелинейно-оптическому взаимодействию в структурах на основе ниобата лития и ниобата калия, теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств новых материалов и развитие методов реализации селективных свойств для эффективного нелинейно-оптического взаимодействия являются актуальными и определяющими в процессе поиска новых материалов для развития градиентной нелинейной фотоники.

## **Глава 2. Синтез и выращивание градиентных сегнетоэлектрических кристаллов ниобата лития и ниобата калия модифицированным способом Чохральского**

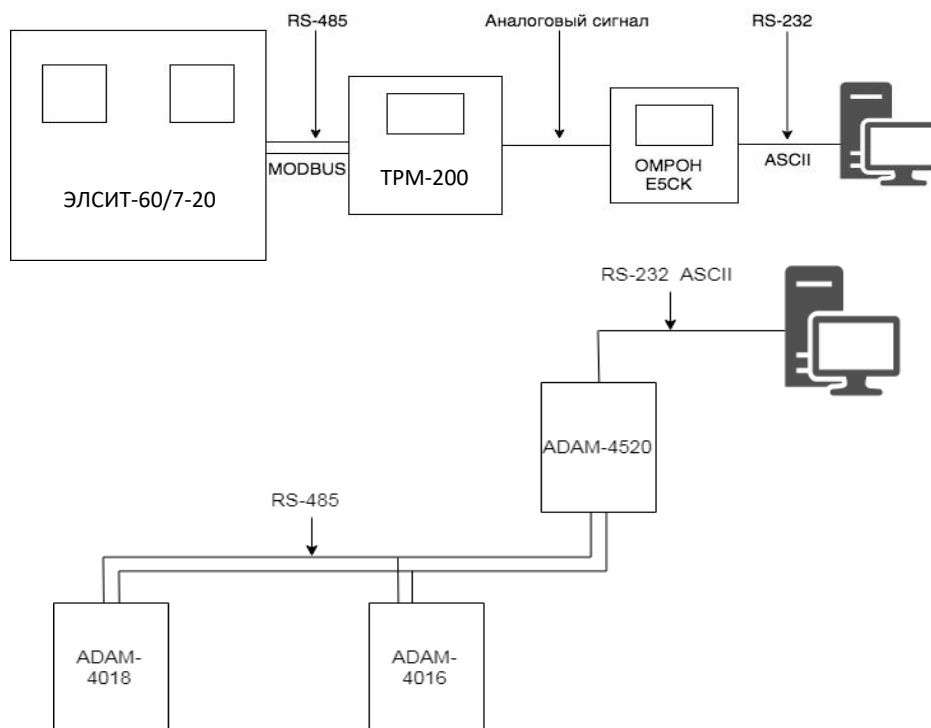
### **2.1 Физико-технологическое моделирование ростовых процессов инконгруэнтных кристаллов ниобата лития и ниобата калия**

Основные результаты исследований автора по синтезу и выращиванию градиентных кристаллов ниобата лития и ниобата калия были опубликованы в работах [46–50; 104–114].

При получении однородных по составу монокристаллов основным требованием является равномерность по времени массовой скорости кристаллизации для обеспечения равномерного вхождения примеси или основных компонентов расплава в кристалл. При этом предполагается, что при равномерной линейной скорости вытягивания электронная система управления должна поддерживать постоянный диаметр кристалла. По такому принципу управления строится большинство современных систем выращивания кристаллов [42; 43]. При разработке методики синтеза и выращивания градиентных кристаллов ниобата лития и ниобата калия отправной точкой также являлась конфигурация системы, базирующаяся на управляющем воздействии за счет индукционного нагрева тигля с расплавом на основе сигнала датчика веса растущего кристалла [47–48; 107–109]. Исходная схема системы управления экспериментальной лабораторной установкой по выращиванию градиентных кристаллов ниобата лития и ниобата калия представлена на рисунке 2.1.

В действующей топологии экспериментальной лабораторной установки опрос датчиков осуществлялся с помощью модулей ADAM-4018 и ADAM-4016 через преобразователь интерфейсов ADAM-4520. Опрашивающий хост отправляет последовательность ASCII символов, формирующих запрос, и в ответ получает некоторое значение. Это значение поступает в программное обеспечение

компьютера, где с помощью PID-регулирования происходит управление мощностью нагревателя.



**Рисунок 2.1** – Блок-схема существующей сети управления технологической установкой

Управляющий сигнал, сформированный разработанной программой [107], поступает от компьютера на цифровой регулятор E5CK компании OMPON. Данный регулятор оснащен интерфейсом RS-232 и получает от ПК ASCII запрос на установление текущей точки. Далее внутренний контроллер регулятора обрабатывает полученные данные, встроенный ЦАП конвертирует их в аналоговый сигнал и передает на двухканальный измеритель OVEN TPM-200. Информация поступает на датчик тока 0...20 мА, где встроенный АЦП преобразовывает его в цифровой сигнал и через интерфейс RS-485 с помощью протокола MODBUS RTU передает в установку индукционного нагрева ЭЛСИТ-60/7-20. Данная установка передает информацию в свой контроллер и вычисляет технологические параметры (например, уставку, то есть какую электрическую мощность необходимо обеспечить в процентах).

При разработке новых принципов физико-технологического способа выращивания оптических градиентно-активированных монокристаллов ниобата лития

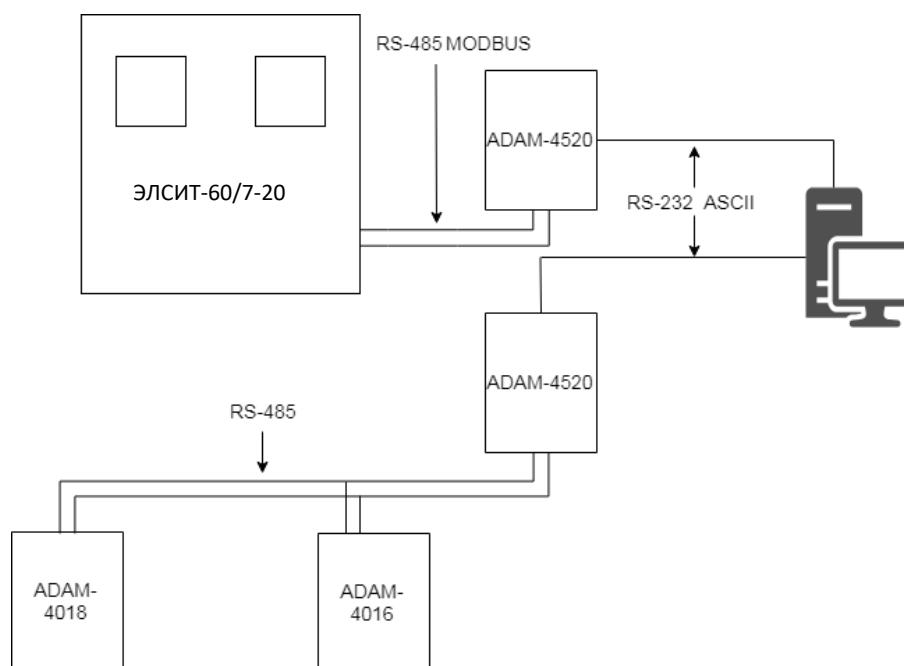
и ниобата калия в приведенной топологии было выявлено несколько уязвимостей. Во-первых, программа, написанная для общения устройств, разрабатывалась под операционную систему Windows XP и не поддерживает более современные версии ОС. Во-вторых, наибольшей уязвимостью данной сети является участок передачи информации от Е5СК к ОВЕН ТРМ-200. Взаимодействие между ними напрямую связано с цифро-аналоговым и аналогово-цифровым преобразованиями. Обмен данными происходит при помощи аналогового сигнала. Очевидно, этот сигнал наиболее подвержен различного рода электромагнитным помехам и появлению в канале связи ошибок. В-третьих, передача информации происходит через разные шины при помощи различных интерфейсов. Оборудование, используемое в данной схеме, разрабатывается разными изготовителями, имеет разные технологии обработки и передачи информации.

В качестве оптимизации схемы в процессе выполнения диссертационного исследования предложен вариант организации связи через одну шину. Было решено отказаться от участка сети Е5СК → ТРМ-200 → ЭЛСИТ-60/7-20. Вместо этого передача информации осуществляется по линии ПК → АДАМ-4520 → ЭЛСИТ-60/7-20. Предложенный вариант исключает возможность помех при передаче сигнала (сигнал полностью цифровой на всех этапах) и предполагает автоматизацию процесса. В основе лежит сеть передачи данных через интерфейс RS-485 по протоколу MODBUS RTU. В качестве мастера сети выступает установка ЭЛСИТ, ведомого компонента сети – персональный компьютер. Такое разделение обусловлено программой встроенного микроконтроллера индукционной печи.

Модули АДАМ-4018 и АДАМ-4016 также подключаются к ПК через преобразователь интерфейсов АДАМ-4520 и опрашиваются управляющим хостом посредством ASCII-команд. Полученная информация обрабатывается программным обеспечением и передается в установку ЭЛСИТ.

Для реализации данного этапа исследования была собрана следующая схема (рис. 2.2). Поскольку реализация ТРМ-200 в комплексе установки ЭЛСИТ-60/7-20 опциональная и устройство ЭЛСИТ является мастером в сети RS-485, появилось

решение создать программное ведомое устройство, в роли которого выступит компьютер.



**Рисунок 2.2** – Блок-схема установки с предложенной оптимизацией

Также в работе сети использовалась серия модулей ADAM-4000 [115], представляющая собой комплект контроллеров, предназначенных для реализации интерфейса передачи данных датчик → компьютер. Микроконтроллеры ADAM можно объединять между собой с помощью интерфейса RS-485 [115]. Серия модулей ADAM позволяет производить цифро-аналоговые и аналого-цифровые преобразования, управлять сервоприводами и реле, обеспечивает преобразование интерфейсов, гальваническую развязку, изоляцию и контроль данных.

Для работы с контроллерами ADAM-4000 можно использовать любой терминал. Данные для опроса и управления передаются по сети RS-485 в формате ASCII (некоторые модули поддерживают MODBUS-протокол). С помощью них можно дистанционно управлять модулями без необходимости физического влияния на них. Применяемый модуль ADAM-4520 является гальваноизолированным преобразователем сигналов RS-232 в сигналы RS-422/485.

Для корректной работы модуля необходимо отрегулировать управляющий порт компьютера в соответствии с настройками, установленными для модуля преобразователя. Данный модуль не адресуем со стороны управляющего

компьютера, поэтому скорость передачи и длина посылки конфигурируются аппаратно с помощью переключателей.

Следующий примененный в установке по выращиванию кристаллов модуль – это ADAM-4016. Данный модуль ввода/вывода делает возможным ввод сигнала тензомоста, к которому прикреплен верхний вращающийся шток с растущим кристаллом.

В модуле ввода тензодатчиков используется интегрированный преобразователь A/D (аналого-цифровой) с микропроцессорным управлением для преобразования сигналов датчика или токовых сигналов в цифровые данные для измерения тензодатчиков и напряжения. При запросе управляющего компьютера данные отправляются через стандартный интерфейс RS-485.

Следующий используемый в установке модуль ADAM-4018 представляет собой 16-битный 8-канальный модуль аналогового ввода для подключения термопар. Данный модуль используется для температурной коррекции сигнала управления, подаваемого на индукционную установку.

Таким образом, в распределенных системах сбора информации при разработке системы управления ростовым процессом, где необходимо контролировать изменение параметров, применялись модули ввода/вывода ADAM-4000, способные обеспечить необходимую масштабируемость, простоту монтажа и обслуживания, а также высокую скорость обработки сигналов. В ряде случаев вместо обычной системной платы, устанавливаемой в магистраль, можно использовать отдельные модули ADAM, что позволит масштабировать этот сегмент сети и гальванически изолировать хосты от перенапряжения и импульсов.

Следующим составным элементом установки по выращиванию градиентных кристаллов является объект регулирования подводимой к тиглю с расплавом мощности – установка индукционного нагрева. В разработанной схеме в данном качестве выступает установка индукционного нагрева ЭЛСИТ-60/7-20. Данная установка обеспечена встроенным двухканальным измерителем ТРМ-200 компании «ОВЕН». Модуль ТРМ-200 подключается к контроллеру индукционного нагревателя витой парой через интерфейс RS-485. Передача данных происходит с

помощью протокола MODBUS. При настройке данного прибора заводом-изготовителем был установлен адрес устройства 16. В качестве транспортного протокола используется MODBUS RTU, ЭЛСИТ-60/7-20 выступает в роли Master, ОВЕН ТРМ-200 – в роли Slave. Интерфейсы настроены на скорость передачи в 9600 бит/с. Тип датчика – датчик тока 0...20 мА.

Предлагаемая логика управления установкой включает в себя обмен данными с модулями серии ADAM-4000. Модули ADAM-4000, представленные в данной работе, подключены в единую сеть через интерфейс RS-485. Управляющие сигналы посылаются от компьютера через преобразователь ADAM-4520, подключенный к нему через COM-порт.

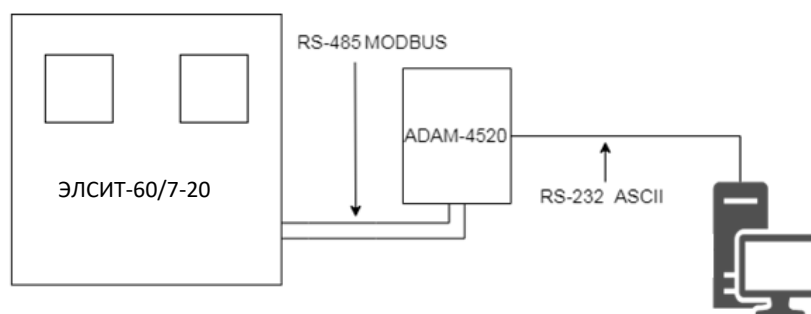
В сети RS-485 одновременно передавать сигнал может только один хост. Модули ADAM-4000 работают в режиме прослушивания, если в данный момент не передают сигналы. Обмен данными с модулями происходит в формате «запрос – ответ», где в роли «подчиненного» выступают модули. Управляющий компьютер передает специальную последовательность ASCII-символов, включающую адрес опрашиваемого устройства. В случае отсутствия ответа произойдет отмена по таймауту.

Протокол на основе ASCII-запросов подразумевает передачу последовательности. Каждый байт в ней передает определенный ASCII-символ. Синтаксис запроса представлен в следующей схеме: [Символ начала запроса] [Адрес] [Код запроса] [Данные] [Контрольная сумма] [Возврат каретки].

Рассмотрим обмен данными с установкой ЭЛСИТ-60/7-20. Установка индукционного нагрева подключается к управляющему компьютеру через преобразователь интерфейсов ADAM-4520 (рис. 2.3). В данной реализации обмен сообщениями происходит в сети RS-485 с помощью протокола MODBUS RTU.

В роли мастера сети, то есть устройства, которое опрашивает остальные, выступает непосредственно установка ЭЛСИТ-60/7-20, в роли ведомого устройства – персональный компьютер. Мастер посылает команду и запрашивает значение регистра «00 01», на основе этих данных выставляет текущее значение установки мощности. Следовательно, необходимо сформировать такую программную реализацию, которая бы в ответном сообщении посылала вычисленное значение уставки.





**Рисунок 2.3** – Блок-схема подключения ЭЛСИТ-60/7-20

Это значение получается путем программной обработки значений датчиков веса, полученных с модулей серии ADAM-4000. Логика заключается в следующем:

- 1) строится теоретическая кривая веса (трасса) на основе геометрических данных кристалла;
- 2) определяется период опроса/отправки;
- 3) поступают данные с датчиков (веса и температуры);
- 4) по формуле ПИД-регулирования вырабатывается сигнал управления;
- 5) полученный сигнал управления отправляется на установку ЭЛСИТ-60/7-20.

Для построения теоретической кривой веса (трассы) необходимо задать параметры кристалла (его геометрию, скорость вытягивания, закладываемую по длине кристалла зависимость, связанную с градиентом распределения по основным компонентам). Задается длина кристалла, которая разбивается на необходимое количество участков. Для каждого такого участка указывается требуемый диаметр кристалла и скорость вытягивания. Уравнение для расчета массы кристалла [112]:

$$m_c = \frac{\rho\pi v}{4} \int_0^t [D(t)]^2 dt, \quad (2.1)$$

где  $\rho$  – плотность кристалла;

$v$  – скорость вытягивания кристалла;

$D(t)$  – закладываемое изменение диаметра кристалла по его длине (форма кристалла).

Из этого уравнения получаем кусочную функцию:

$$m_c = \frac{\rho\pi v}{4} \left\{ D_1^2 t + \left( \frac{D_2 - D_1}{t_1} \right)^2 \cdot \frac{t^3}{3} + \frac{2D_1(D_2 - D_1)}{t_1} \cdot \frac{t^2}{2} \right\}, \text{ если } t \leq t_1, \quad (2.2)$$

где  $D_1$  и  $D_2$  – диаметры кристалла на этапе затравления и формирования цилиндрической части;

$$m_c = \frac{\rho\pi v}{4} \left\{ D_1^2 t_1^2 + \left( \frac{D_2 - D_1}{t_1} \right)^2 \cdot \frac{t_1^3}{3} + \frac{2D_1(D_2 - D_1)}{t_1} \cdot \frac{t_1^2}{2} + D_2^2 (t - t_1) \right\}, \text{ если } t_1 < t \leq t_2 \quad (2.3)$$

$$m_c = \frac{\rho\pi v}{4} \left\{ D_1^2 t_1^2 + \left( \frac{D_2 - D_1}{t_1} \right)^2 \cdot \frac{t_1^3}{3} + \frac{2D_1(D_2 - D_1)}{t_1} \cdot \frac{t_1^2}{2} + D_2^2 (t_2 - t_1) + D_2^2 (t - t_2) + \right. \\ \left. + \left( \frac{D_1 - D_2}{t_3 - t_2} \right)^2 \cdot \frac{(t - t_2)^3}{3} + \frac{2D_2(D_1 - D_2)}{t_3 - t_2} \cdot \frac{(t - t_2)^2}{2} \right\}, \quad \text{если } t_2 < t \leq t_3. \quad (2.4)$$

По ней строим график теоретической кривой веса (трассу). При построении трассы роста кристалла необходимо учитывать: 1) массовую скорость роста, обеспечиваемую за счет вытягивания кристалла относительно внешнего тигля (первое слагаемое); 2) разницу, которая появляется за счет уменьшения уровня расплава из-за его кристаллизации (второе слагаемое); 3) изменение силы поверхностного натяжения расплава на растущем кристалле (третье слагаемое):

$$v_{cryst} = v_c - \frac{4}{\pi\rho_L D_0^2} \frac{dm_{t0}}{dt} + \frac{a \sin \alpha}{2\sqrt{1 - \cos \alpha}} \frac{d\alpha}{dt}, \quad (2.5)$$

где  $\rho_L$  – плотность расплава;

$D_0^2$  – диаметр внешнего тигля;

$m_{t0}$  – масса растущего кристалла, включающая массу самого кристалла  $m_c$ , массу мениска кристалла и массу сегмента, образованного за счет выпуклости фронта кристаллизации;

$a$  – капиллярная постоянная;

$\alpha$  – угол боковой поверхности кристалла.

Масса мениска  $m_m$ , входящая в величину  $m_{t0}$ , определяется по формуле:

$$m_m = \rho_L \frac{\pi a}{4} D_c^2 (\sqrt{1 - \cos \alpha} + \sin \alpha), \quad (2.6)$$

где  $D_c$  – диаметр кристалла.

Масса сегмента кристалла  $m_s$ , погруженного в расплав и определяющего форму фронта кристаллизации, определяется по формуле [112]:

$$m_s = (\rho_S - \rho_L) \frac{\pi D_c^3 p^2}{24} \left( 1 + \frac{\cos \alpha}{2} \right)^2 \left( 3 - p \left( 1 + \frac{\cos \alpha}{2} \right) \right), \quad (2.7)$$

где  $p$  – параметр выпуклости фронта кристаллизации (отношение глубины фронта к диаметру растущего кристалла);

$\rho_S$  и  $\rho_L$  – плотности кристалла и расплава.

Угол боковой поверхности растущего кристалла определяется по формуле:

$$\alpha = \frac{\pi}{2} - \arctan \left( \frac{1}{2} \frac{dD_c}{dx} \right). \quad (2.8)$$

При выращивании участка кристалла постоянного диаметра закладываемое изменение силы поверхностного натяжения (третье слагаемое в (2.5)) равно нулю и определяющей добавкой будет именно падение уровня расплава и увеличение за счет этого линейной скорости кристаллизации (второе слагаемое в (2.5)) [112]. При выращивании кристалла на участке конуса расширения или конуса сужения определяющей будет добавка за счет изменения силы поверхностного натяжения. Поэтому для обеспечения постоянной на всех участках растущего кристалла (конус расширения, цилиндрическая часть, конус сужения) линейной скорости вытягивания рассчитывается скорость линейного перемещения верхнего штока с растущим кристаллом – она меняется по мере вытягивания кристалла с учетом отношения диаметра кристалла и внешнего тигля.

В предлагаемом методе Чохральского с жидкостной подпиткой необходимо перемещать и внутренний тигель. Скорость его перемещения корректируется на скорость падения уровня расплава во внешнем тигле и соотносится с задаваемым до роста распределением параметра подпитки расплава во внутреннем тигле. Аналитическое соотношение, определяющее скорость перемещения внутреннего тигля относительно внешнего, имеет вид:

$$v_i = \frac{4}{\rho_L \pi D_i^2} \left( (M - 1) \frac{dm_c}{dt} - \frac{dm_m}{dt} + \frac{\rho_L}{\rho_S} \frac{dm_S}{dt} \right) + \frac{4}{\rho_L \pi D_0^2} \frac{dm_t}{dt}, \quad (2.9)$$

где  $M$  – параметр подпитки;

$m_t$  – рассчитанная трасса кристалла:

$$m_t = m_c + m_s + \rho_L a \frac{\pi D_c^2}{4} \sqrt{1 - \cos \alpha}. \quad (2.10)$$

После построения всех функциональных зависимостей: трассы кристалла, определяемой (2.10), скорости перемещения внутреннего тигля, определяемой (2.9), и скорости вытягивания кристалла, определяемой (2.5), начинается подготовка к этапу зародышеобразования кристалла. При этом необходимо внести в систему

управления передаточные соотношения при перемещении верхнего штока с растущим кристаллом и нижнего штока с внутренним тиглем, измеряемые в Гц · час/см. Для учета возможного наличия люфта при передаче вращения от шаговых двигателей к линейному перемещению штоков используется режим выборки люфта, определяемый его частотой и временем. Данные параметры экспериментально определяются до этапа вытягивания кристалла и особенно важны при ситуации, когда на этапе увеличения диаметра кристалла до постоянного или при вариации параметра подпитки движение нижнего штока с прикрепленным внутренним тиглем меняет направление.

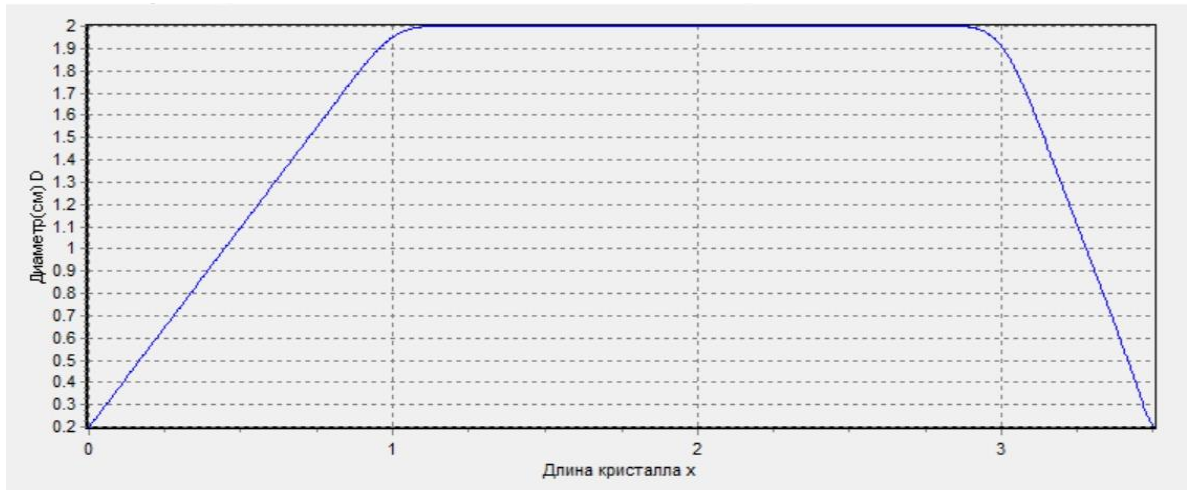
После формирования трассы растущего кристалла задается ПИД-функция регулирования, состоящая минимум из трех слагаемых. Первое из слагаемых – рассогласование между данными параметрами теоретической массы кристалла и показаниями датчика веса, второе – интеграл рассогласования между данными параметрами теоретической массы кристалла и показаниями датчика веса за некоторый промежуток времени, третье – производная рассогласования функции теоретической массы кристалла и массы на основе данных датчика веса на некотором участке трассы. На базе этих составляющих вырабатывается величина, которая добавляется к текущему значению уставки.

Таким образом, была разработана модель и система автоматического управления, учитывающая возможность выращивания кристаллов по разработанному автором методу Чохральского с жидкостной подпиткой. Данная система управления, без учета падения уровня расплава в тигле во время вытягивания кристалла из расплава, приводит к большей скорости прирастания массы кристалла, нежели запрограммировано. То есть система будет уменьшать диаметр вытягиваемого кристалла относительно изначально закладываемого, и тем сильнее, чем меньше будет разница диаметра кристалла и диаметра тигля с расплавом. Аналогично объясняется необходимость учета массы мениска, закристаллизовавшегося в объеме були. Если не учитывать мениск, то при изменении коэффициента отдачи тепла через поверхность кристалла (например, при переходе от конуса выращивания к цилиндрической части кристалла) происходит скачкообразное изменение

массы кристалла в мениске, что затрудняет режим выхода с конуса расширения на цилиндрическую часть и обратно – при завершении вытягивания кристалла с цилиндрической части на конус сужения.

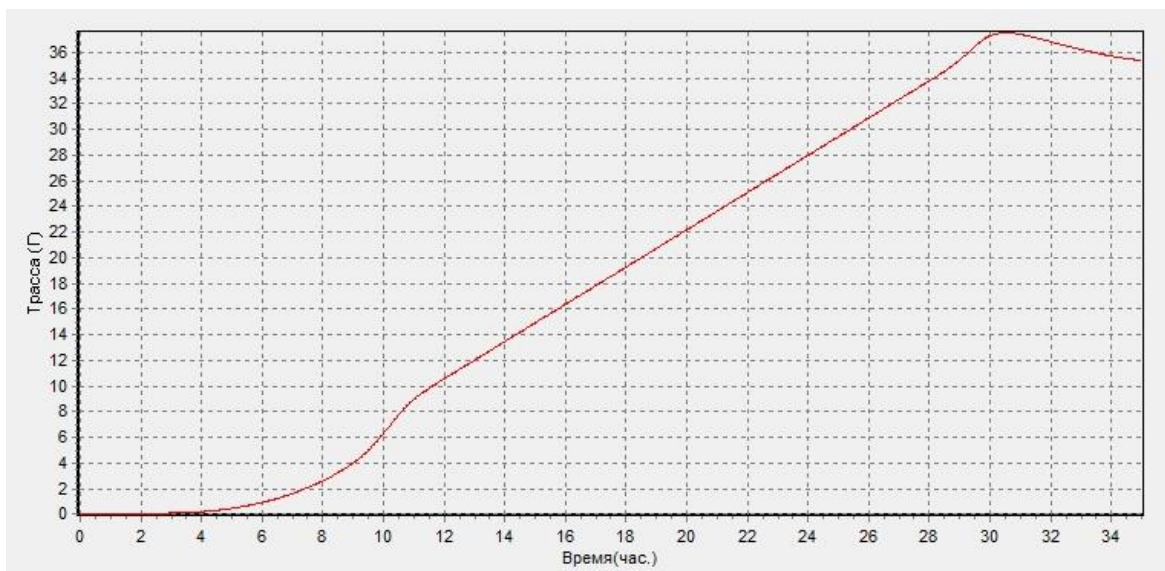
Развитием экспериментальной материально-технической базы и физико-технологической модели синтеза градиентных кристаллов ниобата лития и ниобата калия является новый метод выращивания кристаллов с естественной скоростью кристаллизации на базе модифицированного метода Чохральского с жидкостной подпиткой. Главное преимущество всех методов с подпиткой и разработанного метода Чохральского с жидкостной подпиткой, в частности, – поддержание постоянного состава расплава интегрально в тигле, из которого производится вытягивание кристалла. Для этого во внешний тигель наплавляется расплав состава, обеспечивающий при заданной массовой скорости кристаллизации уменьшение избытка компонента во внутреннем тигле, из которого производится вытягивание кристалла. Уменьшение избытка компонента во внутреннем тигле происходит за счет поступления расплава этого состава при относительном перемещении двух тиглей. В ходе экспериментов относительное перемещение двух тиглей было реализовано как при неподвижном внешнем тигле и перемещающемся внутреннем, так и наоборот.

Пример реализации модифицированного метода Чохральского с жидкостной подпиткой представлен на рисунке 2.4, где можно увидеть задаваемую геометрию кристалла. Выход на постоянный диаметр 2 см происходит при длине конусной части кристалла 1 см. Закладываемая линейная скорость вытягивания кристалла на данном участке роста составляет 2 мм/ч. Далее следует цилиндрическая часть длиной 2 см и линейной скоростью вытягивания 1,5 мм/ч. После цилиндрической части начинается конус сужения длиной 0,5 см и линейной скоростью вытягивания 1,5 мм/ч. Параметр подпитки устанавливался равным  $M = 1$ , это означает, что состав подпитывающего расплава (во внешнем тигле) такой же, как и состав растущего кристалла. Состав расплава во внутреннем тигле по фазовой диаграмме соответствует составу растущего кристалла.

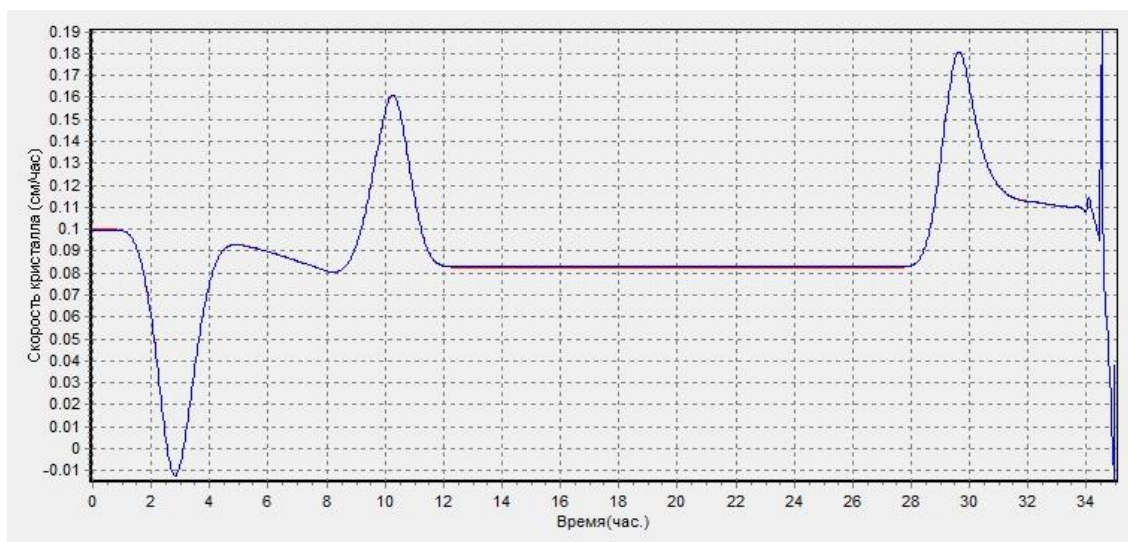


**Рисунок 2.4** – Задаваемая зависимость диаметра кристалла от его длины (форма кристалла)

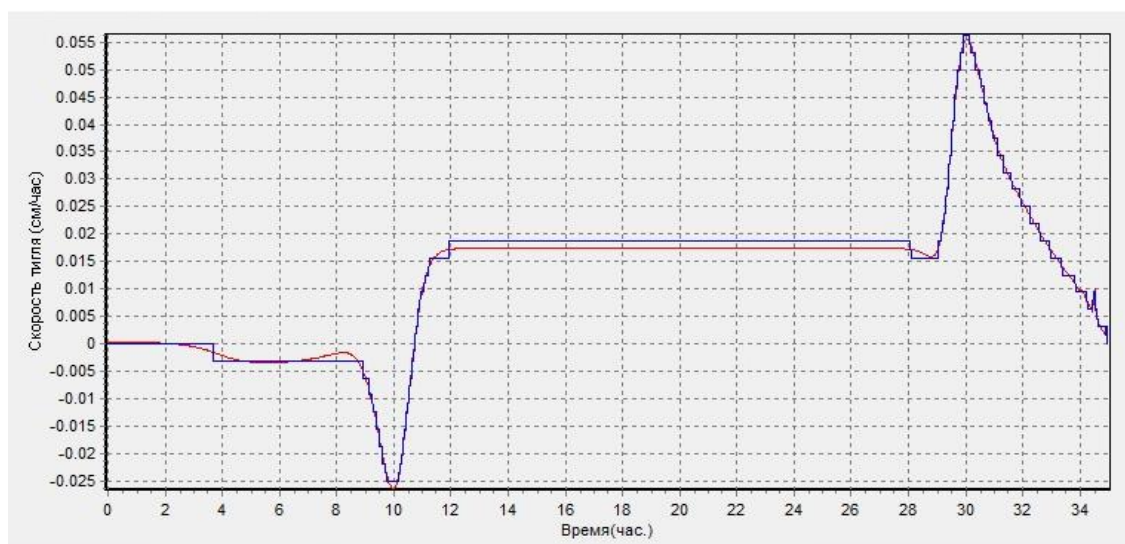
При известных геометрии внешнего тигля (диаметр 5,2 см), внутреннего тигля (диаметр 4 см), капиллярной постоянной, определяемой экспериментально (0,31 см), и параметра выпуклости фронта, также определяемого экспериментально (для данной геометрии наплавления и теплового узла – 0,15), строится трасса кристалла (рис. 2.5) и зависимости скорости вытягивания кристалла (верхний шток) и скорости перемещения внутреннего тигля в системе координат, связанной с неподвижным внешним тиглем (рис. 2.6–2.7 соответственно).



**Рисунок 2.5** – Зависимость массы кристалла (трасса кристалла), соответствующая заданной форме и параметрам



**Рисунок 2.6** – Зависимость скорости перемещения верхнего штока в соответствии с заданной линейной скоростью и геометрией системы тигли–кристалл

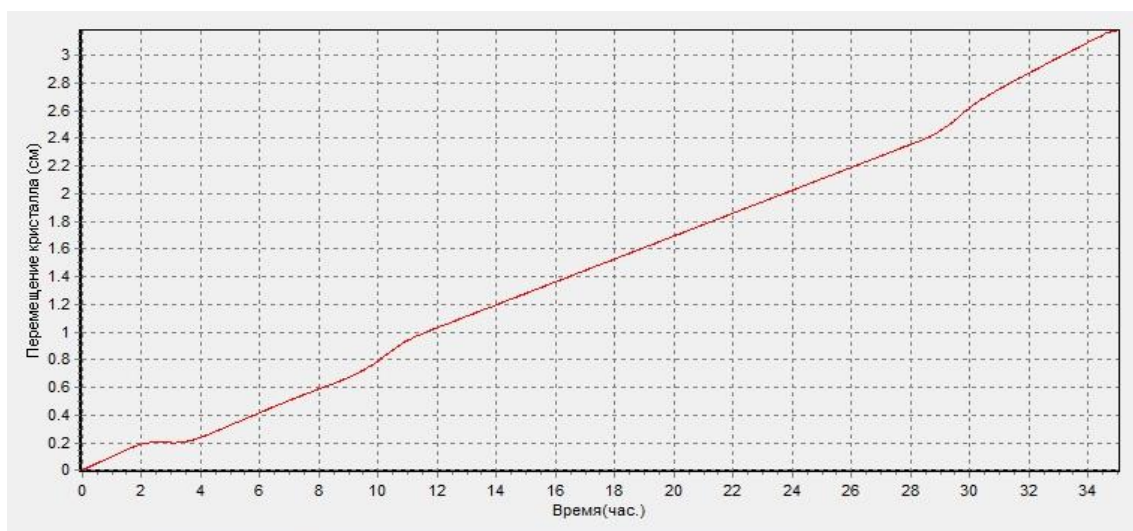


**Рисунок 2.7** – Зависимость скорости перемещения нижнего штока в соответствии с заданной линейной скоростью и геометрией системы тигли–кристалл

На рисунках 2.6–2.7, отражающих абсолютные скорости перемещения верхнего штока и внутреннего тигля в предлагаемом модифицированном для выращивания градиентных кристаллов ниобата лития и ниобата калия методе Чохральского с подпиткой, красная плавная линия обозначает рассчитанную скорость, а синяя ступенчатая линия – реально поддерживаемую скорость с помощью редуктора и шагового двигателя с минимальным шагом, отвечающего за перемещения верхнего штока и внутреннего тигля. Видно, что на малых скоростях перемещения (особенно это характерно для внутреннего тигля) изменение скорости происходит ступенчато,

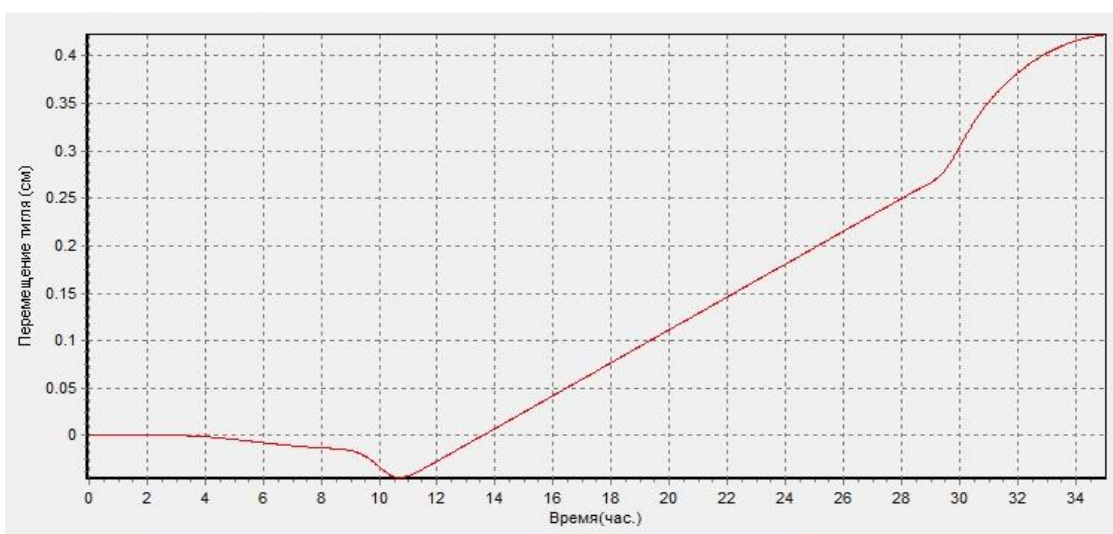
что является одним из лимитирующих факторов при выборе геометрии тиглей и растущего кристалла в совокупности с линейной скоростью вытягивания и соотношением составов расплава во внешнем и внутреннем тиглях.

Также с учетом реального изменения уровня расплава во внешнем тигле график зависимости реального перемещения (или реальной линейной скорости вытягивания, которая и задавалась до роста) выглядит согласно рисунку 2.8.



**Рисунок 2.8** – Расчетная зависимость перемещения кристалла по времени относительно первоначального уровня расплава

Относительное изменение положения внутреннего тигля, которое позволяет оценивать глубину расплава во внутреннем тигле и длительность процесса вытягивания до соприкосновения с дном внешнего тигля, представлено на рисунке 2.9.



**Рисунок 2.9** – Перемещение внутреннего тигля по времени относительно первоначального уровня расплава



На графике (рис. 2.9) на этапе разрачивания конуса кристалла внутренний тигель в соответствии с заданным параметром подпитки, например  $M = 1$ , движется вслед за вытягиваемым кристаллом, то есть вверх. Это обусловлено формированием мениска под фронтом кристаллизации и выпуклостью фронта кристаллизации, которая забирает часть расплава во внутреннем тигле, нарушая баланс системы составов расплава во внешнем и внутреннем тиглях и состава растущего кристалла. При выходе на цилиндрическую часть кристалла относительное движение внутреннего тигля становится линейным с поправкой на относительное изменение уровня расплава во внешнем тигле. При выходе на конус сужения мениск и объем расплава на фронте кристаллизации начинают уменьшаться, и внутренний тигель быстрее обогащается расплавом из внешнего тигля. Данные соотношения между геометрией растущего кристалла и системой сообщающихся тиглей начинают выполняться при условии регулирования и удержания массы кристалла на задаваемой до роста трассе. Поэтому основополагающим условием выращивания кристалла с градиентом, задаваемым до момента вытягивания, является настройка функции ПИД-регулирования. Входным управляющим сигналом был вес кристалла, который измерялся с помощью весового тензодатчика, оцифровывался модулем ADAM и вводился в систему управления. На основе показаний весового датчика рассчитывался сигнал рассогласования  $\varepsilon(t)$  как разницы между значением на построенной до момента вытягивания теоретической зависимости веса кристалла и текущим значением веса. Пропорционально-интегрально-дифференциальный регулятор (ПИД-регулятора) дополненный учетом второй производной сигнала рассогласования по времени (2.11), вырабатывает выходной сигнал для индукционного нагрева [109; 112]:

$$F(t, \varepsilon) = K0 \cdot \varepsilon(t) + K1 \cdot \int_0^t \varepsilon(\tau) \cdot d\tau + K2 \cdot \frac{d\varepsilon(t)}{dt} + K3 \cdot \frac{d^2 \varepsilon(t)}{dt^2} + D, \quad (2.11)$$

где  $\varepsilon = \varepsilon(t)$  – сигнал рассогласования веса кристалла;

параметры  $K0, K1, K2, K3$  – масштабные коэффициенты перед сигналом рассогласования, интегралом сигнала рассогласования, первой и второй производной по времени сигнала рассогласования соответственно;

функция  $D = D(t)$  – модуляция мощности для постоянного внесения возмущения в систему вытягивания кристалла.

Данные коэффициенты и периодичность воздействия подбирались экспериментально во время ростовых экспериментов.

Другим важным технологическим приемом предлагаемого модифицированного метода Чохральского с подпиткой является реализация подпитки за счет твердой фазы (например, в виде керамической обоймы). Это осуществляется одновременно с жидкостной подпиткой из внешнего тигля с расплавом того же состава, что во внутреннем тигле, накапливающего избыток оттесняемой во время кристаллизации концентрации одного из основных компонентов. Таким образом стартовый состав расплава во внешнем и внутреннем тигле одинаковый, а по мере вытягивания кристалла компенсация избытка какого-либо из основных компонентов, например оксида лития или оксида калия, осуществляется погружением и расплавлением керамической обоймы, обедненной этим компонентом [104; 105].

С помощью автоматического управления достигалось поддержание формы в соответствии с заданными перед ростом геометрическими параметрами кристалла. Примеры лабораторных образцов градиентно-активированных кристаллов, полученных разработанным способом, представлены на рисунке 2.10.

В ходе ростовых экспериментов сигнал термопары являлся обязательным, поскольку обеспечивал обратную связь, как при вытягивании, так и при отжиге кристаллов. Например, известно о существовании фазовых переходов в ниобате лития и ниобате калия в некотором диапазоне температур, поэтому для предотвращения растрескивания градиент охлаждения кристалла был близок к нулевому. Время температурной полки подбиралось исходя из температурного поля в тепловом узле и размеров вытягиваемого кристалла. Длительность процесса отжига составляла до суток.

Для развития лабораторной технологии выращивания градиентных монокристаллов требовалось также совершенствование методик определения состава расплава, из которого был проведен процесс выращивания монокристалла или из которого планируется его провести. Состав расплава можно определить методом

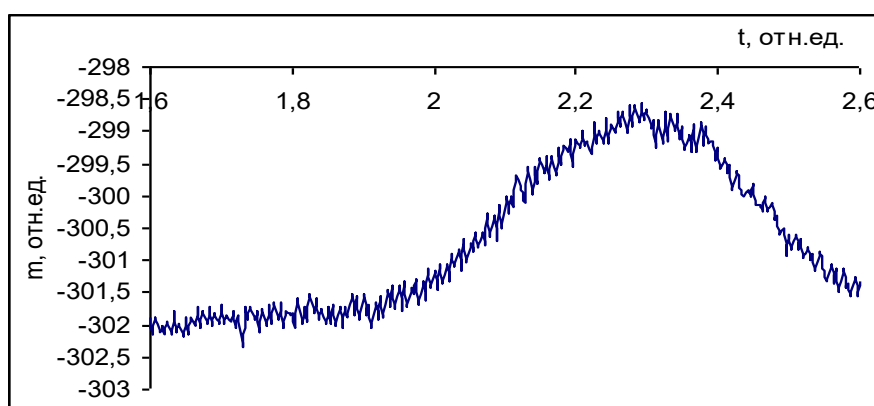
дифференциального термического анализа (ДТА). Однако, для того чтобы использовать стандартные приборы, требуется отбор пробы расплава, что усложняет процесс. Предлагается в качестве экспресс-метода комбинированная термогравиметрическая методика, суть которой состоит в следующем.



**Рисунок 2.10** – Примеры выращенных кристаллов ниобата лития при реализации предложенной и реализованной системы автоматического управления диаметром кристалла

Термопара прикрепляется вместо затравки к верхнему штоку установки роста кристаллов, который снабжен весовым датчиком. После погружения термопары в расплав включают вытягивающий механизм, подводимую к расплаву мощность плавно снижают, измеряют температуру расплава и снимают показания весового датчика. В момент фазового перехода весовой датчик начинает показывать прирост веса. После этого мощность повышают и продолжают регистрировать температуру и показания весового датчика. Обработка полученных данных позволяет получить значение температуры фазового перехода расплавленного в тигле вещества. Для реализации методики разработана система регистрации температуры и программатор линейного снижения/повышения мощности [50; 116].

Типовая зависимость изменения показаний весового датчика в цикле «снижение – повышение» мощности приведена на рисунке 2.11. Прирост веса построен в зависимости от температуры. Определение температуры фазового перехода из феноменологических соображений следует искать в области температурного баланса. При постоянном понижении мощности индуктора и, соответственно, температуры расплава должно наблюдаться выделение кристаллизационного тепла на границе раздела фаз. В некоторый отрезок времени значение температуры либо должно оставаться постоянным, либо замедлится скорость его снижения при неизменном понижении мощности индуктора.

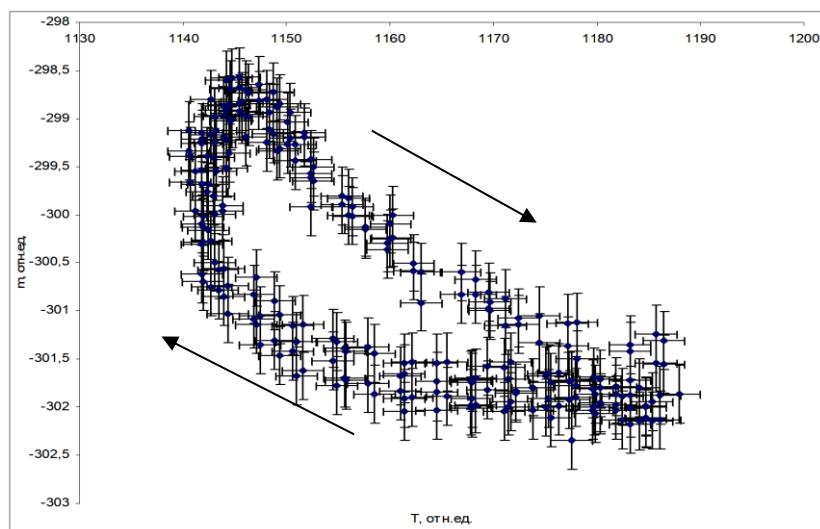


**Рисунок 2.11** – Типовая зависимость изменения показаний весового датчика в цикле снижение–повышение мощности [116]

В результате проведенных экспериментов получается зависимость массы закристаллизовавшегося вещества от температуры. Функция зависимости имеет вид гистерезиса (рис. 2.12), который обусловлен скрытой теплотой кристаллизации. Действительно, уже при температуре 1160 °С наблюдается увеличение массы, однако резкий ее прирост при почти постоянной температуре приходится на 1141,5 °С. Снижение показаний датчика веса происходит медленно, поскольку кристалл растворяется с меньшей скоростью, чем нарастает. Следует отметить, что для отработки методики требуется выбор глубины и скорости охлаждения/перегрева расплава.

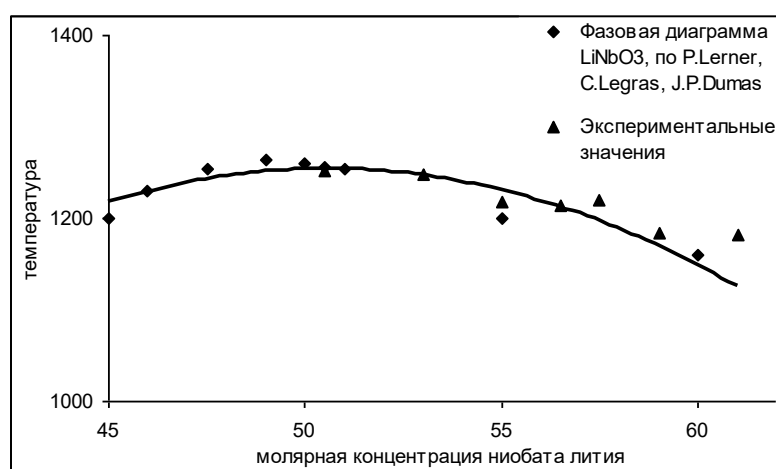
Погрешность измерения температуры составила не более  $\pm 2$  К, массы – не более  $\pm 0,5$  мг. Таким образом, можно говорить о том, что при наблюдении петли гистерезиса температура фазового перехода определяется в интервале ошибок 4 К.

Поскольку на гистерезисной кривой выделяется вертикальный участок, в области изменения от минус 299,2 до минус 301 относительных единиц (мг) при  $T = 1142$  К, то, проводя вертикальную линию в середине коридора погрешности, можно повысить точность определения температуры до 1 К. Дальнейшее повышение точности определения температуры фазового перехода возможно за счет повышения качества фильтрации помех при измерении текущего значения температуры [116].



**Рисунок 2.12** – Гистерезис на зависимости массы от температуры.  
Состав расплава  $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,55$  [116]

С помощью разработанной методики были определены температуры резкого нарастания массы для разных составов расплава. Результаты обработки данных приведены на рисунке 2.13 [116].



**Рисунок 2.13** – Фазовая диаграмма и значения температур фазового перехода для различных составов [116]

Таким образом, предложен и реализован экспресс-метод определения состава расплава, находящегося в тигле. Анализ полученных результатов показывает удовлетворительное совпадение температур ликвидуса ниобата лития с известными данными [50; 116].

## **2.2 Твердофазный синтез градиентных кристаллов ниобата лития и ниобата калия и установление закономерностей роста**

Предлагаемый раздел направлен на изучение элементарных процессов роста кристаллов сегнетоэлектрических материалов в виде объемных монокристаллов, допускающих значительные отклонения от стехиометрического состава. Несмотря на относительно низкую температуру плавления, кристаллизация указанного ряда твердых растворов протекает явно в неравновесных условиях. Данный процесс характеризуется критическими по величине градиентами температур и высокой анизотропией скоростей роста. Кроме того, формирование реальной структуры кристалла не завершается процессом его непосредственного выращивания, а продолжается и при охлаждении. В данном разделе решается задача анализа процессов кристаллизации твердых растворов ниобата калия как с точки зрения процессов, определяющих физическую кинетику на фронте кристаллизации, так и с точки зрения химической кинетики в расплаве и на фронте кристаллизации.

Для изучения и анализа физических и химических процессов, происходящих на фронте кристаллизации твердых растворов ниобата калия и ниобата лития, использовался предложенный и развиваемый авторский метод выращивания кристаллов по Чохральскому с подпиткой. Данный оригинальный метод подходит для получения материалов с инконгруэнтным плавлением и/или градиентным легированием примесями. В общем случае коэффициенты вхождения примесей отличаются от единицы, и возникает необходимость равномерного легирования компонентом основного или примесного состава или легирования по задаваемому закону вдоль монокристаллической були [112–114].

Новизна предлагаемого метода состоит в следующем: подпитка осуществляется расплавом так, что не оказывает возмущающего влияния на уровень расплава в тигле-реакторе и обеспечивает стабильность процессов тепло- и массопереноса, а также процессы конвекции расплава не развиваются и не возникают флуктуации температуры, что в итоге препятствует возникновению хаотического отклонения состава монокристалла от среднего значения. Это обеспечивает повышенную устойчивость процесса синтеза монокристалла, его повышенное качество, компактную геометрию теплового узла, повышенную производительность, в отличие от всех известных в мире аналогов. Существенной частью предлагаемого метода является методика контроля состава расплава с помощью прямого измерения температуры на фронте кристаллизации (см. п. 2.1), что исключает ошибки в стартовых составах в тиглях и является залогом однородности состава кристалла по всей длине во время роста.

В процессе выполнения работы были опробованы и другие способы контроля температуры кристаллизации состава в реакторе. Например, на верхний шток, зафиксированный на датчике веса, вместо затравкодержателя крепилась термopара, вставленная в алундовую соломку. О температуре кристаллизации предполагалось судить по изменению наклона на кривой веса. Однако использование такого способа для определения температуры на фронте кристаллизации имеет существенные недостатки. Во-первых, уровень шумов на кривой веса был высоким (превышал несколько мг), что является неприемлемым в разрабатываемой модели из-за отсутствия вращения, асимметричности теплового поля. Это не позволяло достаточно надежно определять изменение наклона кривой веса кристалла. В то время как при использовании предложенного способа уровень шумов на кривой веса минимален: при времени интегрирования 6 с уровень шумов по весу составлял 60 мг, как в рабочем режиме времени роста монокристаллов. Данные параметры времени интегрирования для снижения уровня шумов выбирались с учетом скорости ростового процесса и минимально возможного воздействия на уровень мощности, подводимой к тиглю (от 0 до 9999 или от 0 до 3000 единиц на весь температурный диапазон или его часть в области температуры кристаллизации ( $0,8...1,2 T_{пл}$ )). Во-вторых, в

ранних технологических экспериментах приходилось с определенной скоростью снижать температуру расплава, и момент кристаллизации расплава на термопаре определялся по изменению наклона кривой веса – это количественное изменение параметра, растянутое по временной шкале. В предложенном способе момент нахождения горячего конца термопары на фронте кристаллизации определялся по качественному изменению – скачку на кривой веса. Этот момент времени и сопоставлялся с температурой кристаллизации.

Далее начинался рост монокристалла и определение оптимальных параметров температурного режима этого процесса. Дело в том, что его регулирование по температуре однонаправленное – работает только нагрев или он выключается и работает естественное охлаждение за счет термодинамического обмена с окружающей средой. Отвод лишнего тепла из ростового узла происходит естественным путем. Этот факт учитывался при разработке алгоритма управляющего воздействия в режиме автоматического поддержания постоянного диаметра и требовал максимальной подачи в ростовой узел за один шаг дискретного регулирования столько избыточного тепла, сколько узел успеет рассеять за следующий шаг регулирования. Это максимально возможное перерегулирование является функцией, зависящей от геометрии теплового узла и режима выращивания (этапа выращивания) кристалла.

При исследовании расплава могут быть непосредственно измерены разные параметры, например, плотность, вязкость, константа поверхностного натяжения, теплопроводность, чувствительные к составу расплава. Однако состав расплава однозначно связан с температурой ликвидуса изучаемой системы. Наиболее эффективен метод, в котором релаксация состава могла бы быть измерена по релаксации температуры ликвидуса. Однако известные методы определения этой температуры требуют дискретных процедур, которые нарушают процесс релаксации и ее непрерывной записи. При использовании автоматической системы слежения за формой кристалла непрерывные изменения температуры связаны через диаграмму состояния с непрерывно изменяющимся составом расплава.

Суть метода [116–117]: при заданной высоте слоя расплава под фронтом кристаллизации предельная скорость вытягивания лимитируется коэффициентом



диффузии компонента. При выполнении этого соотношения избыточная примесь будет успевать оттесняться с фронта кристаллизации вглубь расплава, увеличивая в нем при этом свою среднюю концентрацию. Данный факт приводит к изменению 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 обычного метода Чохральского данный алгоритм реализовать не удастся.

Неоспоримым преимуществом разработанного модифицированного метода выращивания является реализация активного способа управления синтезом монокристалла, в котором скорость подпитки может варьироваться в широком пределе. Данное преимущество недоступно развиваемым сегодня в мире методам, что открывает перспективы создания градиентно-концентрационных по основным компонентам монокристаллов, требующих учета существенной зависимости температуры кристаллизации от состава расплава. Дальнейшее развитие методов контроля состава кристаллов во время роста позволило создать алгоритмы прямого воздействия на процесс вытягивания, в котором определяющая, главная роль принадлежит однородности и качеству монокристаллов напрямую, а не опосредованно, как было ранее в методах вытягивания со свободной боковой поверхностью, – через диаметр слитка.

Впервые полученные монокристаллы ниобата лития с заданным плавным изменяющимся концентрационным по основным компонентам профилем вида «нарастающий → убывающий» или «убывающий → нарастающий» являются новыми объектами изучения для решения задач нелинейной оптики. Монокристаллы, полученные путем вытягивания с применением системы прецизионной подпитки расплава, характеризуются высокой микро- и макрооднородностью, исследованиям которой посвящен следующий раздел работы. Данный метод с высокой степенью точности позволяет контролировать продольный градиент примеси, что определяет достижение высокой воспроизводимости свойств пластин для нелинейно-оптических преобразователей, полученных из монокристаллической булы.

Как упоминалось в главе 1, ниобат калия, являясь важным сегнетоэлектриком, технологически достаточно трудоемок при выращивании. Существенные проблемы процессов кристаллизации твердых растворов ниобата калия: двойникование при приложении внешнего напряжения, большое количество фазовых переходов и появление центров окраски в видимой части спектра. Для изучения элементарных процессов кристаллообразования при охлаждении кристалла использовались оптические методы анализа его состава. Диаграмма состояния ниобата калия обладает перитектикой в стехиометрической точке и не позволяет выращивать монокристаллы обычным методом Чохральского (рис. 1.6, 2.14), поэтому предложено осуществлять удаление избытка калия с фронта кристаллизации перемещением реактора по определенному алгоритму. Кроме того, при слишком большом приближении состава расплава к точке стехиометрии велика вероятность расслоения растущего кристалла на две фазы  $\text{KNbO}_3 + \text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  при случайных температурных флуктуациях на фронте кристаллизации. И наоборот, значительное отклонение состава расплава от стехиометрии (до 60 мол.% по калию) может привести к сваливанию в эвтектику или потребует существенного снижения массовой скорости кристаллизации. Учет этих фактов и снижения рисков расслаивания данного монокристалла при фазовых переходах позволил получить и проанализировать влияние элементарных процессов кристаллообразования на качество объемных кристаллов и монокристаллических пленок ниобата калия.

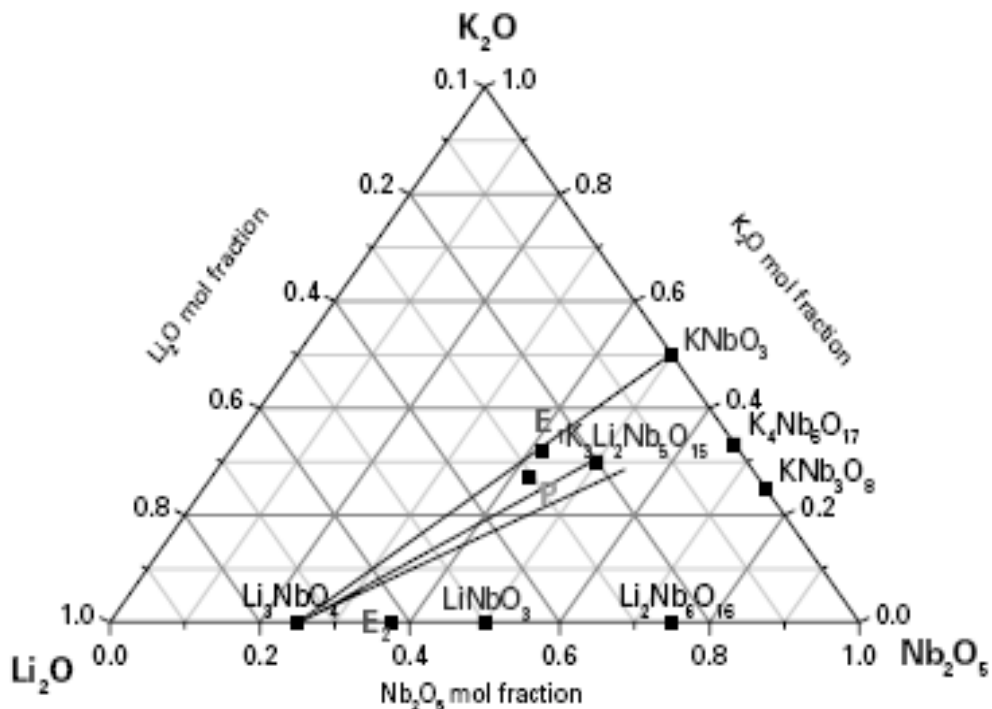
Полученные достижения в области выращивания инконгруэнтных кристаллов ниобата лития, концентрационно-профилированных кристаллов ниобата лития с примесями магния, скандия, хрома, иттербия и эрбия [105] имеют своим дальнейшим логическим продолжением распространение метода выращивания кристаллов по Чохральскому с жидкостной подпиткой на достаточно трудоемкие в технологическом отношении, но не менее привлекательные другие нелинейные монокристаллы со сложными фазовыми диаграммами, не позволяющими получать их обычными ростовыми методами. При выращивании ниобата калия важным вопросом является стабильность формы кристалла, это фундаментальная проблема для роста монокристаллов вообще. Форма растущего кристалла зависит не только от

кристаллической структуры, а еще и от состава расплава на фронте кристаллизации. В процессе кристаллообразования значимую роль играют потоки массы и тепла, их поведение на фронте кристаллизации определяет стабильность формы растущего кристалла или создает неустойчивость. Рост дендритов [41] происходит в условиях, в которых температурный градиент пренебрежимо мал, в то время как рост кристаллов со сглаженной поверхностью наблюдается в условиях большого температурного градиента в диффузно-конвективных потоках. Более устойчивый рост получается в условиях перемешивания всего объема расплава и удаления с фронта кристаллизации избыточной концентрации одного из компонентов (калия) [41].

Другой особенностью ниобата калия является конкуренция между ионами лития и калия при выращивании стехиометрического ниобата лития, поэтому для его получения предлагаются методы, отличные от метода Чохральского. Например, подбор соответствующего растворителя, которым может служить ниобат калия [118]. Дело в том, что коэффициенты вхождения ионов лития и калия в решетку ниобата лития существенно различаются, как и подвижность этих ионов в расплаве ниобата лития. По имеющимся данным [118], при небольших концентрациях ионов  $K^+$  в расплаве он не входит в кристаллическую решетку. Однако этот метод предполагает существенно низкую, по сравнению с обычным методом Чохральского, скорость кристаллизации, связанную с нежелательными включениями в растущий кристалл фазы, обогащенной калием. Фазовая диаграмма, позволяющая подобрать соответствующий состав для получения стехиометрического ниобата лития, представлена на рисунке 2.14.

При получении кристаллов ниобата калия руководствовались фазовой диаграммой, представленной на рисунке 1.6. С помощью разработанного модифицированного метода Чохральского с жидкостной подпиткой были выращены объемные монокристаллы [104]. В данном методе, в отличие от метода Чохральского, применяется не один, а два тигля, вставленные один в другой. Этим достигается разделение функции по удержанию расплава в жидком состоянии (внешний тигель) и функции контроля состава, реагирующего с кристаллом

(внутренний тигель). Таким образом, появляется реактор, управление положением которого позволяет управлять составом расплава, реагирующего с выращиваемым монокристаллом. Подпитка расплавом осуществляется за счет движения внутреннего тигля с сообщающим отверстием так, что не оказывается возмущающего влияния на уровень расплава во внутреннем тигле-реакторе и обеспечивается стабильность процессов тепло- и массопереноса. Кроме того, применяется малая высота реактора, вследствие чего диффузионные процессы протекают с повышенными скоростями.



*Точки  $E_1$  и  $E_2$  соответствуют эвтектике (точка на фазовой диаграмме, в которой при одной и той же температуре несколько твердых компонент находятся в равновесии с одним и тем же расплавом состава  $E$ ), точка  $P$  – перитектика (переходная, идущий в ней процесс можно представить как растворение одной из фаз и выделение такого же количества другой)*

**Рисунок 2.14** – Фазовая диаграмма  $K_2O-Nb_2O_5-Li_2O$  [118]

В такой конфигурации не развиваются непериодические процессы конвекции расплава и не возникают флуктуации температуры, что в итоге препятствует возникновению хаотического отклонения состава монокристаллов от среднего значения. Это обеспечивает повышенную устойчивость процесса синтеза монокристалла, повышенное качество кристаллов, компактную геометрию теплового узла, повышенную производительность. Предлагаемый и развиваемый метод имеет еще одно преимущество, так как реализует по сути активный способ управления

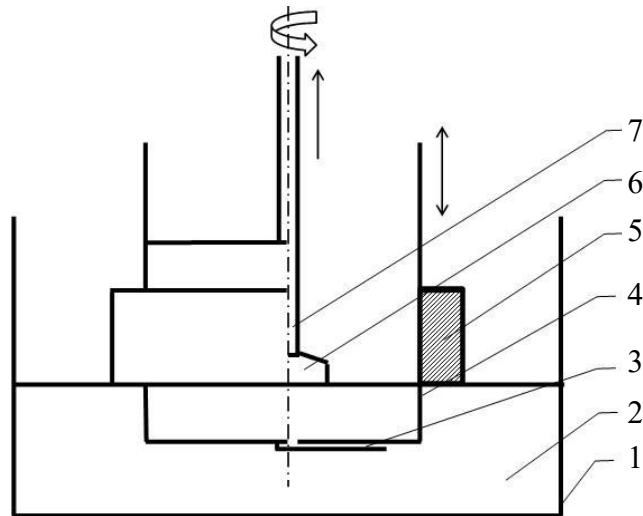
синтезом монокристалла, в котором скорость подпитки может быть произвольной, поскольку подпитка не оказывает влияния на положение фронта кристаллизации.

За основу используемого в работе метода выращивания кристаллов ниобата лития и ниобата калия был взят метод Чохральского с жидкостной подпиткой [105; 112]. Дальнейшим его усовершенствованием стало использование не только жидкостной, но и твердофазной подпитки при сохранении и внешнего тигля, и внутреннего тигля. Преимущества данного метода заключаются в одинаковом стартовом составе расплава внешнего и внутреннего тиглей после погружения, порционной подпитке твердофазной керамикой, обедненной литием или калием. Именно эта твердофазная керамика при плавлении и повышении однородности расплава во внешнем и внутреннем тигле конвекционными потоками компенсирует избыток лития или калия на фронте кристаллизации. При использовании данного метода, как уже отмечалось ранее, составы расплава во внешнем и внутреннем тигле одинаковы, нет необходимости, как при использовании метода с жидкостной подпиткой, поддерживать их разными весь процесс вытягивания кристалла.

Схема конструкции ростового узла для выращивания градиентных кристаллов ниобата калия и ниобата лития приведена на рисунке 2.15. Система Pt-тиглей состоит из внутреннего тигля диаметром 52 мм (4) и внешнего тигля диаметром 80 мм (1). В представленном примере стартовый состав расплава (2) во внутреннем и внешнем тигле одинаковый, он составлял в данном примере  $R(\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Nb}_2\text{O}_5)) = 0,58$  для ниобата лития и  $R(\text{K}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Nb}_2\text{O}_5)) = 0,56$  для ниобата калия. Тигли, внешний (1) и внутренний (4), сообщаются между собой посредством приваренного к дну внутреннего тигля капилляра (3), который играет роль селектора при обмене расплавами разной температуры.

Этап выращивания начинался с изготовления керамической обоймы (5) на внешней поверхности внутреннего тигля, рифленой для увеличения площади поверхности сцепления (рис. 2.16). Для этого внутренний тигель вставлялся в Pt-форму, в которую выливался расплав состава, необходимый в соответствии с фазовой диаграммой для вытягиваемого кристалла. В итоге получалась керамическая обойма толщиной 5 мм, внутренним диаметром 52 мм, закрепленная на

внутреннем тигле (рис. 2.15). Состав керамической обоймы ниобата лития и ниобата калия характеризовался значением  $R = 1$ .



*1 – внешний тигель; 2 – расплав; 3 – капилляр; 4 – внутренний тигель;  
5 – керамическая обойма; 6 – кристалл; 7 – заправкодержатель*

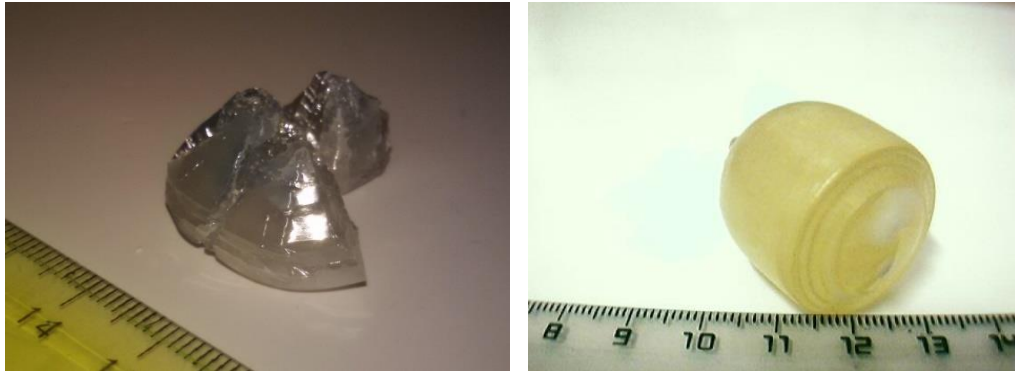
**Рисунок 2.15** – Схема метода выращивания градиентных кристаллов ниобата лития и ниобата калия [104]



**Рисунок 2.16** – Вид рифленной поверхности внутреннего Pt-тигля

После этого во внешнем тигле создавался расплав, необходимый для кристаллизации состава, соответствующего составу керамической обоймы. Для этого внутренний тигель погружался в расплав внешнего тигля до момента касания расплавом обоймы. Специфика учета фазовой диаграммы ниобата лития и ниобата калия требует для подпитки более тугоплавкий состав, поэтому обойма находилась в динамическом равновесии с расплавом и не плавилась до момента погружения. Алгоритм вытягивания кристалла (6) из расплава учитывал массовую скорость кристаллизации и компенсацию ее массовой скоростью плавления керамической обоймы. Управление мощностью и скоростью погружения внутреннего тигля производилось по сигналу весового датчика, к которому прикреплен

затравкодержатель (7). Полученные таким методом кристаллы представлены на рисунке 2.17. Видно, что в случае с ниобатом лития, выращенным вдоль оси Z, система поддержания постоянного диаметра дала лучший результат, чем в случае с ниобатом калия.



**Рисунок 2.17** – Выращенные кристаллы ниобата калия (слева) и ниобата лития (справа)

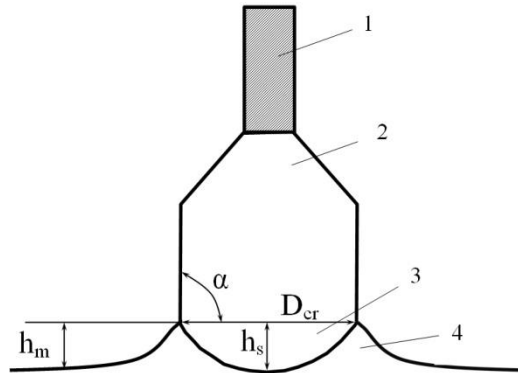
При применении метода выращивания по Чохральскому с жидкостной и керамической подпиткой учитывался вес мениска и сегмента кристалла на фронте кристаллизации. Реальная зависимость от времени показания весового датчика кристалла  $m(t)$  отличается от  $m_c(t)$ , рассчитанной с помощью задаваемой геометрии кристаллического слитка [48; 104], ввиду того что на кристалл и керамическую обойму действуют силы поверхностного натяжения расплава и архимедова сила выталкивания. Измеряемая датчиком веса зависимость массы от времени:

$$m_{t0}(t) = m_c(t) + m_s(t) + m_m(t) . \quad (2.12)$$

Схема определения угла разрачивания кристалла, мениска и сегмента в расплаве приведена на рисунке 2.18. Измеренные и задаваемые ростовые параметры для такого кристалла составили: плотность расплава  $\rho_L = 3,95 \text{ г/см}^3$ ; параметр выпуклости фронта (отношение высоты сегмента  $h_s$  к диаметру кристалла  $D_{cr}$ )  $p = 0,15$  для используемого теплового узла; капиллярная постоянная  $a = 0,31 \text{ см}$  при температуре плавления.

Скорость перемещения верхнего штока с затравкодержателем и нижнего штока, к которому прикреплен внутренний тигель с керамической обоймой, корректировалась с учетом расплава, кристаллизовавшегося в сегменте под фронтом кристаллизации, и расплава, участвующего в образовании мениска. Так достигалось

поддержание состава расплава по основным компонентам для ниобата лития и ниобата калия.



$D_{cr}$  – диаметр кристалла,  $h_m$  – высота мениска,  $h_s$  – высота сегмента;  
1 – затравка, 2 – кристалл, 3 – сегмент кристалла, 4 – мениск

**Рисунок 2.18** – Схема геометрии кристалл–расплав для определения угла разращивания кристалла [104]

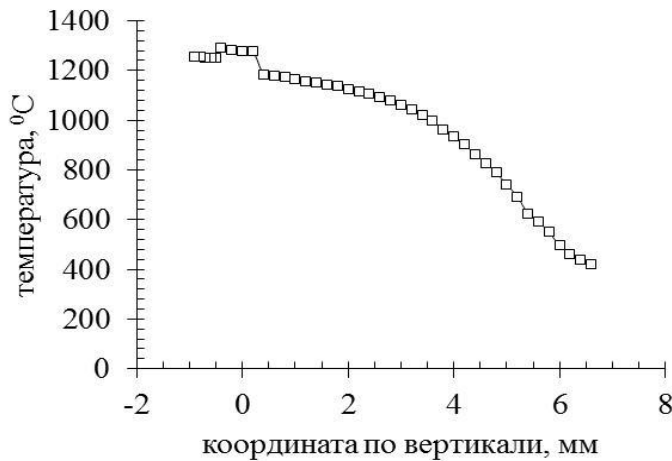
Основной алгоритм управления системой вытягивания кристалла ниобата лития состава, отличного от конгруэнтного, с сохранением однородности состава по длине слитка является ПИД-регулирование (гл. 2, п. 1). При учете коэффициентов управления изменением мощности, подводимой к кристаллу, внимание обращалось, прежде всего, на соответствие наклона теоретической кривой трассы кристалла (рассчитанной зависимости массы кристалла от времени роста) наклону трассы растущего кристалла, определяемой по датчику веса.

Измерения температуры в тепловом узле, сконструированном для процесса выращивания ниобата лития, приведены на рисунке 2.19. На нем изображен достаточно сильный вертикальный температурный градиент, который может способствовать уменьшению вероятности концентрационного переохлаждения. Видно скачкообразное изменение температуры на поверхности расплава на  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для определения температурного градиента в расплаве необходимо обратить внимание на фронт кристаллизации, получающийся после отрыва кристалла от расплава.

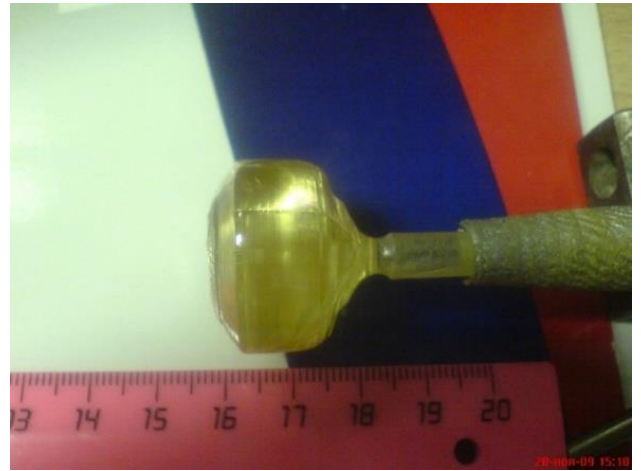
На рисунке 2.20 представлен кристалл ниобата лития, который соответствует режиму выращивания, показанному на рисунке 2.19. У полученного кристалла фронт близок к плоскому, сформирован конус расширения и конус сужения, отчетливо видно изменение скорости формирования конуса расширения. Также



обращает на себя внимание постоянство диаметра кристалла на цилиндрическом участке (отклонение диаметра менее 0,5 мм на 1 см), что свидетельствует о микро- и макрооднородности закладываемой алгоритмом функции ПИД-регулирующей.



**Рисунок 2.19** – Изменение температуры в ростовом узле [117]



**Рисунок 2.20** – Выращенный кристалл ниобата лития, соответствующий режиму, представленному на рис. 2.19

Для создания макрооднородности необходимо наличие либо конгруэнтного состава, либо иных методов выращивания. Такие методы были предложены и рассмотрены в этой главе (п. 2.1). Среди них особое место занимают методы с подпиткой, которая может быть как твердофазная, так и жидкостная [118–123]. С точки зрения подпитки, как и в случае вытягивания кристалла, важным является поддержание ее микро- и макрооднородности. Рассмотрим случай с подпиткой в твердой фазе. В тигле находится расплав, обогащенный литием. Для получения стехиометрического состава необходима подпитка (в том числе кристалл ниобата лития), обедненная литием. Сразу следует отметить, что твердая фаза конгруэнтного состава в качестве подпитки не подойдет, поскольку конгруэнтный состав находится на одном плече фазовой диаграммы (рис. 1.2). Значит, нужна для подпитки твердая фаза, обедненная литием и находящаяся левее конгруэнтной точки фазовой диаграммы (рис. 1.2). По мере вытягивания кристалла стехиометрического состава в расплав необходимо добавлять и оплавливать твердую фазу ниобата лития обедненного состава. В общем случае процесс трудоемок и требует двух фазовых переходов: кристалл → расплав и твердофазная подпитка → расплав. Установлено, что в

структуре ростового узла необходимо реализовать жидкостную подпитку, используя систему тиглей (рис. 2.21). Главное здесь – не допустить перемешивания жидких фаз с различной концентрацией лития.



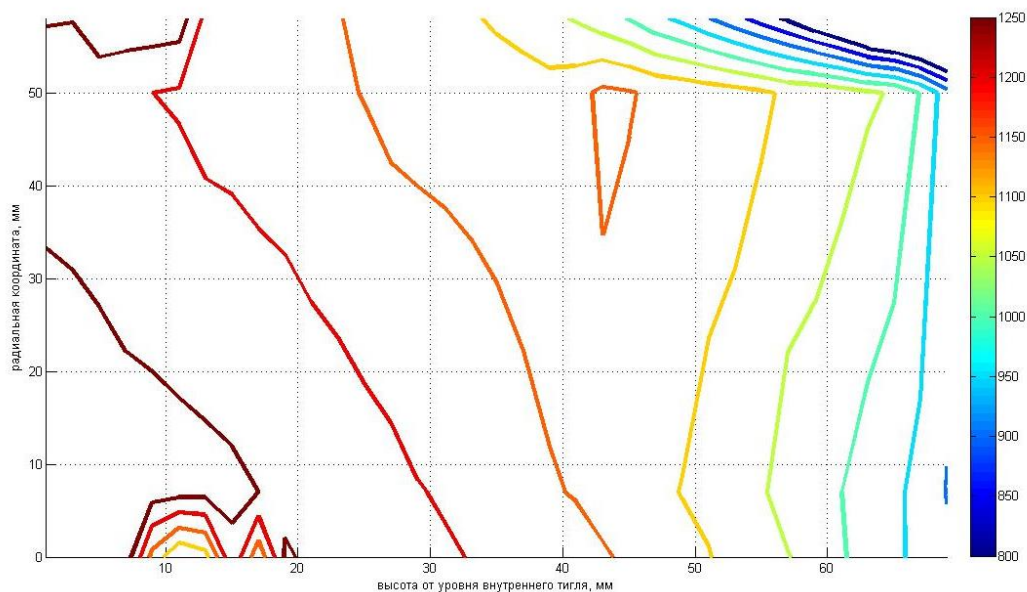
**Рисунок 2.21** – Фото системы двух молибденовых тиглей для реализации жидкостной подпитки

При данном технологическом приеме, жидкостной подпитке, происходит один фазовый переход (кристалл  $\rightarrow$  расплав), подпитка осуществляется обедненным литием составом в жидкой фазе, имеющей более высокую температуру ликвидуса, что требует подачи жидкой фазы снизу (из горячей области расплава вверх). Для предотвращения перемешивания расплавов различной концентрации при выращивании кристаллов методом Чохральского с жидкостной подпиткой был предложен концентрационный клапан в виде приваренного капилляра (рис. 2.16). Суть его работы заключается в организации на дне тигля-реактора канала с изгибом в сторону фронта кристаллизации, как показано на рисунке 2.16. Такая конструкция приводит к уменьшению вязкости расплава в верхней точке канала вплоть до кристаллизации его в нем. По мере вытягивания кристалла из расплава внутреннего тигля-реактора фронт кристаллизации опускается вниз и прогревает канал, повышая вязкость расплава в нем. Таким образом происходит снижение вероятности перемешивания расплавов различных составов.

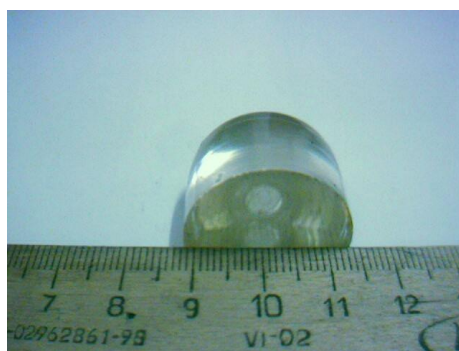
Методы, направленные на поддержание постоянного состава на фронте кристаллизации либо на изменение его по заданному закону с сохранением основного преимущества модифицированного метода Чохральского – вытягивания монокристалла вверх со свободной поверхности расплава, требуют особого подхода к конструкции теплового узла, от которого может зависеть вид фронта

кристаллизации и его изменение по мере роста кристалла. Для получения монокристаллов ниобата лития был использован модифицированный метод Чохральского с подпиткой, Pt внешний тигель диаметром 8 см, Pt внутренний тигель диаметром 5,2 см с отверстием, через которое и осуществлялась подпитка посредством перемещения его в вертикальном направлении по отношению к внешнему тиглю по мере вытягивания кристалла. Для предотвращения диффузионного перемешивания составов к отверстию в тигле-реакторе был присоединен канал общей длиной 3 см и диаметром 1 мм. Для обеспечения крепления внутреннего тигля к нижнему штоку, перемещающемуся по заданному алгоритму, в верхней керамической крышке теплового узла были вырезаны три отверстия по окружности с угловым расстоянием друг от друга  $60^\circ$ . Высота верхней керамической крышки над уровнем расплава регулировалась с помощью организации разрезанных керамических колец, изготовленных из керамической трубы диаметром 90 см и высотой 5 мм. Контроль температурного поля осуществлялся термопарой типа ГПР, работающей в диапазоне  $200...1500^\circ\text{C}$ . Для мониторинга реальной температуры во время выращивания кристалла термопара крепилась на подвижное в двух измерениях зажимное устройство, которое установлено на нижнем штоке. Данное устройство могло перемещаться относительно нижнего штока, обеспечивая возможность получения трехмерной картины теплового поля над расплавом и в расплаве во внутреннем тигле в процессе вытягивания кристалла. Проведено исследование ростового узла и получена серия экспериментальных картин тепловых полей (рис. 2.22) в зависимости от режимов выращивания (этап формирования конуса расширения кристалла, этап поддержания постоянного диаметра растущего кристалла, этап формирования конуса сужения и отрыва кристалла от расплава) и высоты крышки над уровнем расплава. Эти сведения были использованы для построения оптимальной конструкции теплового узла.

В такой конфигурации вытянутый монокристалл оказывается примерно в одинаковом тепловом поле по всей длине були, что снижает риск его растрескивания и формирования в нем дефектов (рис. 2.23).



**Рисунок 2.22** – Типовая экспериментальная картина теплового поля внутри разработанного ростового узла



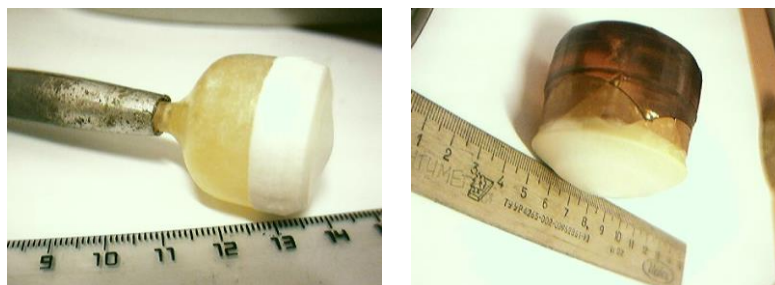
**Рисунок 2.23** – Фото выращенного безградиентного кристалла ниобата лития постоянного состава  $\text{Li}_{0.98}\text{Nb}_{1.02}\text{O}_{3.06}$  (торцы кристаллической були отполированы)

### **2.3 Выращивание градиентного кристалла ниобата лития с однонаправленным и двунаправленным изменением концентрации лития**

Традиционный способ выращивания кристаллов по Чохральскому предполагает отсутствие подпитки кристалла и существенно затрудняет получение кристаллов ниобата лития состава, отличного от конгруэнтного (рис. 2.24).

В модифицированном методе выращивания кристаллов ниобата лития по Чохральскому с жидкостной подпиткой может быть реализован и обычный метод Чохральского. При наплавлении стартовых составов с отношением концентрации

лития к ниобию 1,21 (таблица 2.1) и параметре подпитки равном 1 (рис. 2.25) происходит изменение концентрации лития в кристалле от околостехиометрического до состава эвтектики, обозначенного синим цветом (рис. 2.24 слева, 2.25).



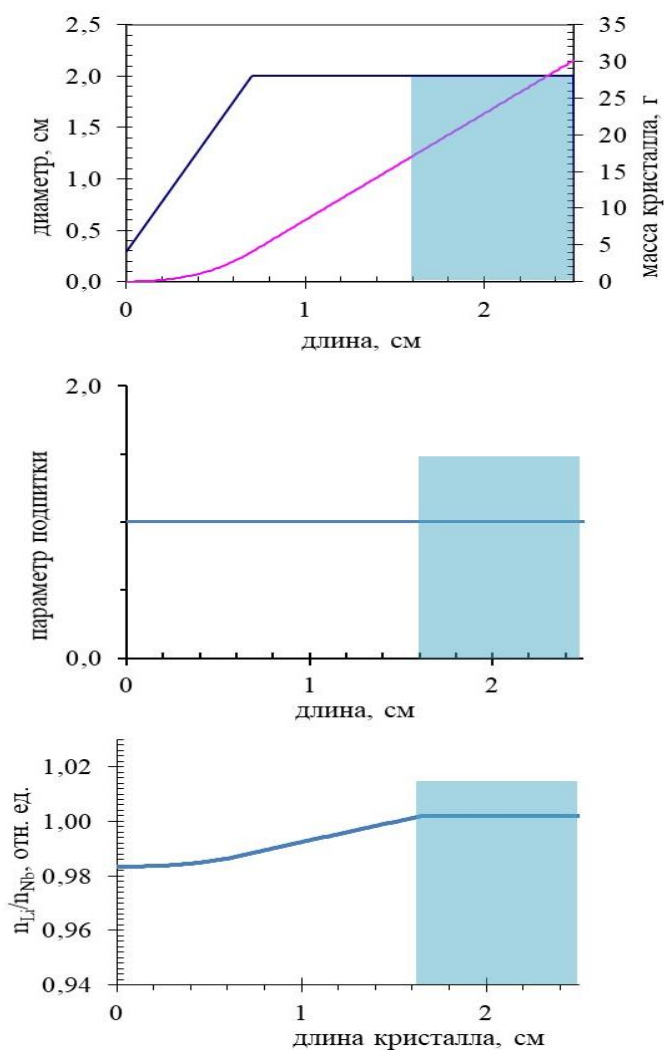
**Рисунок 2.24** – Фото кристаллов, выращенных с параметром подпитки равным 1 при различном соотношении состава расплава во внутреннем и внешнем тигле

**Таблица 2.1** Параметры роста кристалла  $\text{LiNbO}_3$  с градиентом состава по методу Чохральского с жидкостной подпиткой

коэффициент вхождения	$k$	0,81
концентрация Li во внутреннем тигле относительно концентрации Nb	$ni_0$	1,21
масса расплава во внутреннем тигле	$mi_0$	83,84
концентрация лития во внешнем тигле относительно концентрации Nb	$n_0$	1,21

Диаметр растущего кристалла составил 2 см, после конуса расширения 0,7 см и линейной части 1 см начала кристаллизоваться эвтектика (рис. 2.24–2.25). Формирование конуса обужения в этом случае не предусматривалось, поэтому нижняя поверхность показывает выпуклость фронта кристаллизации вследствие прорастания эвтектики и нарушения теплопереноса от расплава ко всей боковой поверхности растущего кристалла. Глубина погружения внутреннего тигля в расплав составляла 1 см, поэтому фронт кристаллизации из-за своей выпуклости не упирался в дно внутреннего тигля.

Кристалл (рис. 2.24 левый) выращивался вдоль оси третьего порядка. Диаметр внешнего Pt-тигля – 8 см, диаметр внутреннего Pt-тигля – 5,2 см. Скорость вытягивания составляла 2 мм/ч. Перемещение внутреннего тигля в соответствии с коэффициентом подпитки  $M = 1$  составило 0,1 см.



**Рисунок 2.25** – Закладываемые технологические параметры ростового процесса

Для кристалла ниобата лития, изображенного справа на рисунке 2.24, использовалась система Pt-тиглей, представленная на рисунке 2.26. Диаметр внутреннего тигля – 8,6 см, диаметр внешнего тигля – 10,6 см. Глубина расплава во внутреннем тигле составляла 2 см. Параметры роста представлены в таблице 2.2.



**Рисунок 2.26** – Общий вид внешнего и внутреннего Pt-тиглей увеличенного диаметра ростового узла

**Таблица 2.2** Параметры роста кристалла  $\text{LiNbO}_3$  с градиентом состава по методу Чохральского с жидкостной подпиткой

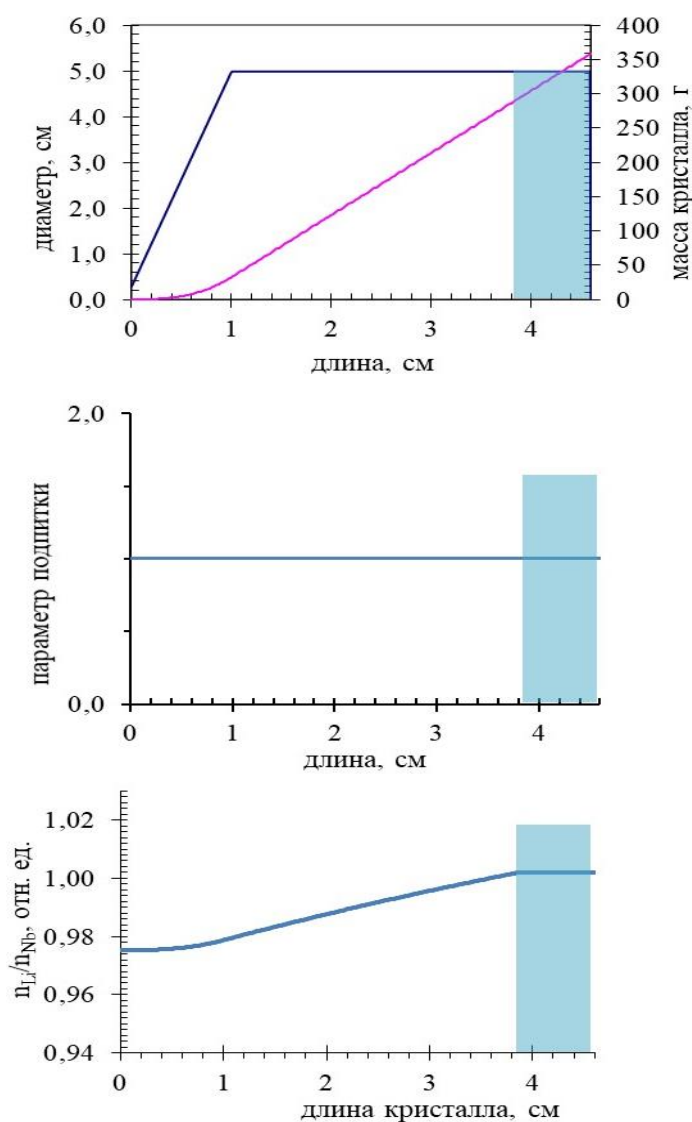
коэффициент вхождения	$k$	0,81
концентрация Li во внутреннем тигле относительно концентрации Nb	$n_{i0}$	1,20
масса расплава во внутреннем тигле	$m_{i0}$	458,66
концентрация лития во внешнем тигле относительно концентрации Nb	$n_0$	1,10

При построении кривой  $n_{Li}/n_{Nb}$  использовалось выражение с параметром подпитки  $M$ , определяющим долю атомов Li, поступающую во внутренний расплав [100]:

$$n_{Li} = \frac{N_{Li}}{m_c}, \quad (2.13)$$

где 
$$\frac{dN}{dm} = k \frac{(n_{i0}m_{i0} + Mn_0 - N)}{m_{i0} + (M-1)m_c}. \quad (2.14)$$

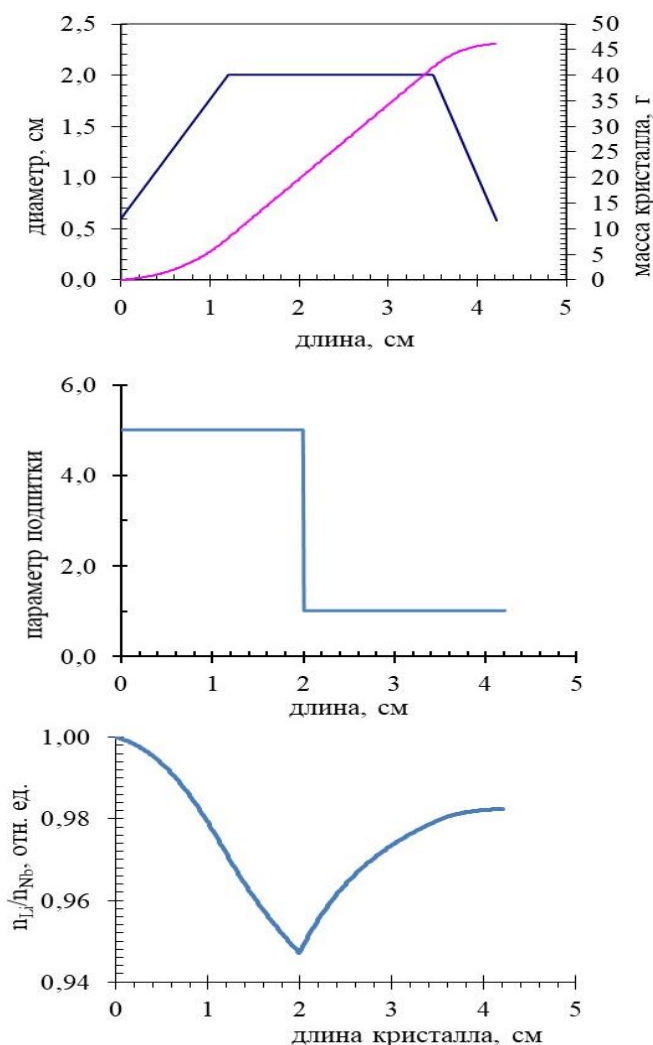
На рисунке 2.27 показаны закладываемая форма кристалла, реализуемый во время вытягивания параметр подпитки и относительная концентрация лития в расплаве. Как и на рисунке 2.25, область роста эвтектического состава отмечена синим цветом. То есть при реализации метода Чохральского с жидкостной подпиткой возможно выполнение условий традиционного метода Чохральского, когда состав во внутреннем тигле и внешнем тигле одинаковый и при этом не важно, есть ли подпитка (например, параметр подпитки можно задать равным 0). Также возможно выполнение условий при параметре подпитки  $M = 1$  кристаллизации эвтектического состава при неправильно подобранных составах расплава во внутреннем и внешнем тигле, то есть избыточном обогащении расплава литием во внутреннем тигле. Попытка реализовать ситуацию, при которой растущий кристалл начинает соответствовать эвтектике, а затем обогащается ниобием и сдвигается в область конгруэнтного, не предпринималась по причине сложности получения слитка в виде монокристалла из-за большого количества центров кристаллизации на поверхности керамической части эвтектического состава.



**Рисунок 2.27** – Закладываемые технологические параметры ростового процесса

На основе модифицированного метода Чохральского проведены исследования по выращиванию кристалла ниобата лития, в котором градиент состава по основным компонентам изменяется в обе стороны: сначала концентрация лития уменьшается, затем снова увеличивается (рис. 2.28). С учетом известного из фазовой диаграммы коэффициента вхождения лития в кристалл ниобата лития, равного 0,81, при вытягивании стехиометрического состава во внутреннем тигле концентрацию ионов лития относительно концентрации ионов ниобия необходимо сделать в 1,2 раза больше (табл. 2.3). Тогда во внешнем тигле перед ростом наплавляется расплав стехиометрического состава (табл. 2.3). Для учета возможного истощения объема расплава рассчитывается масса расплава ниобата лития во внутреннем тигле (табл. 2.3).





**Рисунок 2.28** – Закладываемые технологические параметры ростового процесса

**Таблица 2.3** – Параметры роста кристалла  $\text{LiNbO}_3$  с двунаправленным градиентом

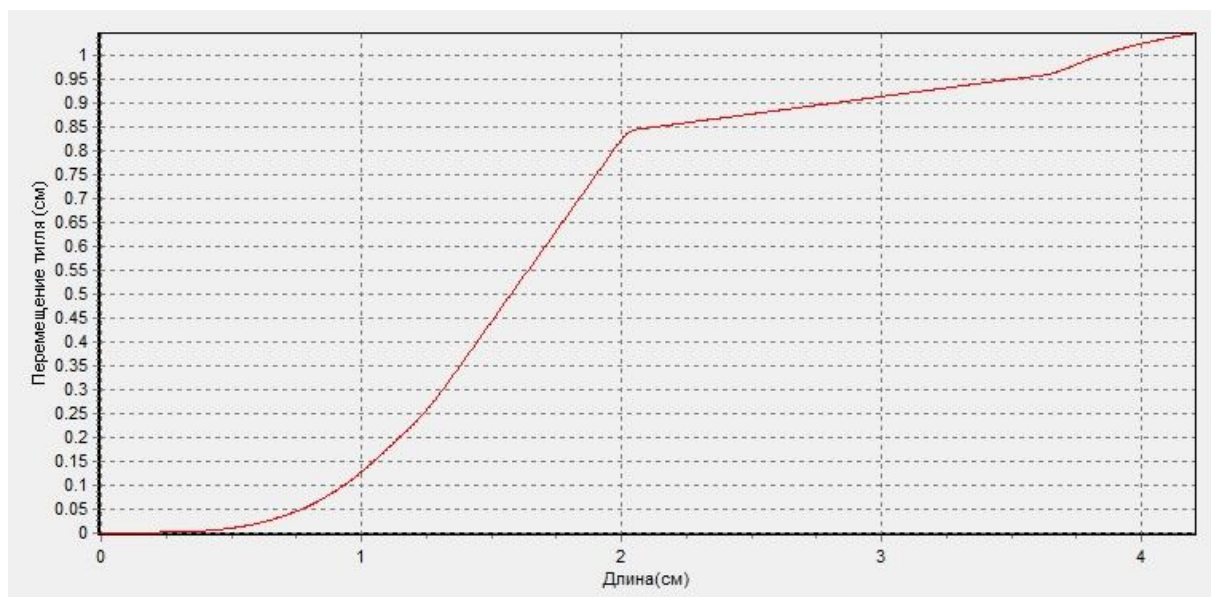
коэффициент вхождения	$k$	0,81
концентрация Li во внутреннем тигле относительно концентрации Nb	$n_{i0}$	1,23
масса расплава во внутреннем тигле	$m_{i0}$	83,84
концентрация лития во внешнем тигле относительно концентрации Nb	$n_0$	1,00

Форма кристалла создается стандартной: конус расширения до 2 см на длине 1,5 см, затем цилиндрическая часть порядка 3 см и конус обужения для плавного выхода растущего кристалла на режим термостабилизации при отсутствии теплообмена с расплавом (рис. 2.28). Формирование конуса расширения происходит с диаметра заправки 6 мм. Заправка ориентирована вдоль оси С.

Для достижения заявленного продольного двунаправленного изменения состава кристалла параметр подпитки  $M$  модулируется во время вытягивания согласно рисунку 2.28: на участке растущего кристалла до 2 см  $M = 5$ , после 2 см и до отрыва кристалла от расплава  $M = 1$ . Учитывая, что параметр подпитки – это отношение массовой скорости поступающего во внутренний тигель расплава из внешнего тигля относительно массовой скорости вытягивания кристалла, на начальном этапе роста кристалла состав расплава во внутреннем тигле с начальным отношением концентрации лития и ниобия порядка 1,2 будет обогащаться расплавом с отношением лития и ниобия равным 1.

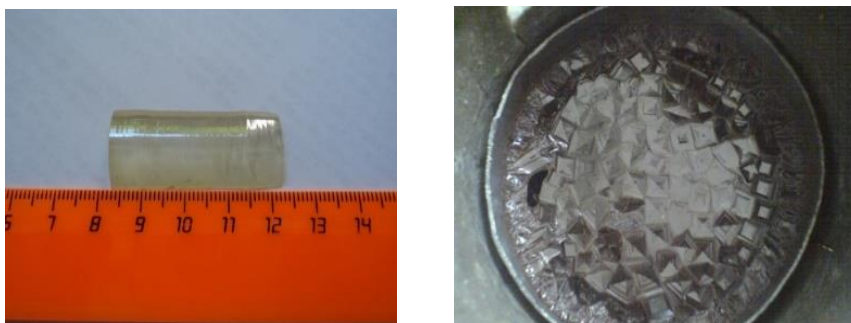
По фазовой диаграмме температура кристаллизации расплава, обогащенного литием, ниже, чем температура кристаллизации расплава, поступающего из внешнего тигля. Температурный градиент в расплаве внутри внешнего и внутреннего тигля направлен от стенок тигля к его центру, поэтому подпитка расплавом с более высокой температурой кристаллизации происходит не сразу на фронте кристаллизации, а через капилляр, приваренный к дну внутреннего тигля, затем за счет конвекции формируется однородный состав расплава во внутреннем тигле. Важная задача настраиваемой системы автоматического контроля диаметра растущего кристалла при этом изменении состава расплава во внутреннем тигле и температуры на фронте кристаллизации – удержание динамики постоянного прироста веса кристалла со временем согласно задаваемой форме кристалла. По этой причине в долговременной перспективе система плавно понижает мощность, подводимую к внешнему тиглю.

После вытягивания кристалла с коэффициентом подпитки  $M = 5$  в течение первых 2 см его длины наступает следующая фаза вытягивания с коэффициентом подпитки  $M = 1$ , то есть когда массовая скорость кристаллизации равна массовой скорости вытягивания кристалла из расплава. На первом этапе с коэффициентом подпитки  $M = 5$  состав кристалла плавно изменяется со стехиометрического до конгруэнтного. При этом в течение 2 см роста (при линейной скорости вытягивания кристалла относительно расплава 2 мм/ч), то есть 10 часов роста, перемещение внутреннего тигля составило почти 1 см (рис. 2.29).



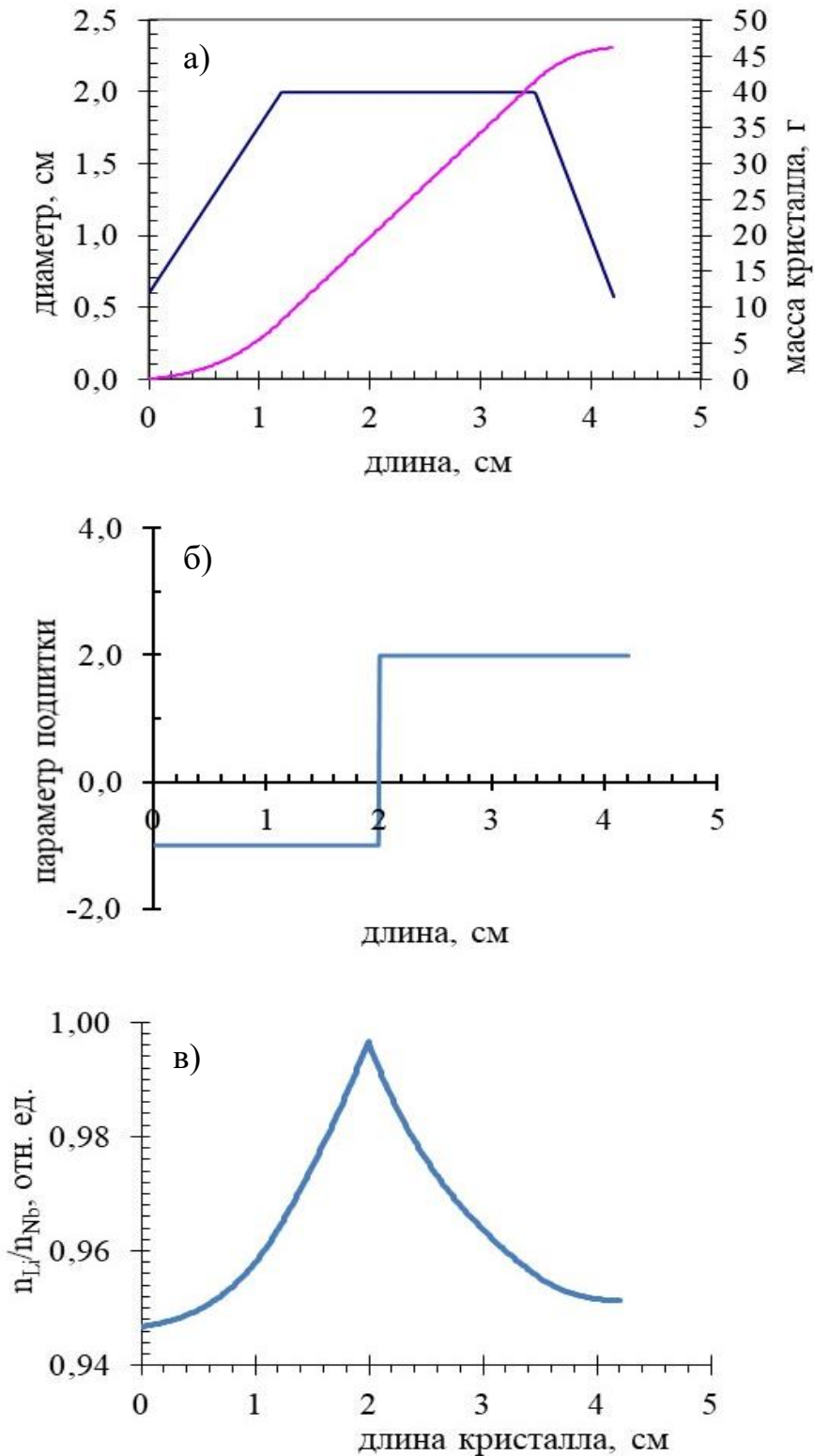
**Рисунок 2.29** – Перемещение внутреннего тигля во время вытягивания кристалла

Параметр перемещения внутреннего тигля крайне важно контролировать, поскольку уровень наплавления расплава во внешний тигель ограничен высотой тигля, и с учетом расстояния от края тигля до поверхности расплава, глубины расплава во внутреннем тигле и перемещения внутреннего тигля вниз расстояние от дна внешнего тигля до наружной поверхности внутреннего тигля с капиллярным каналом должно оставаться значительным для обеспечения прогрева расплава в центре внешнего тигля и предотвращения кристаллизации под внутренним тиглем. Экспериментально подобранные параметры выращивания кристалла при данной геометрии внешнего и внутреннего тигля обеспечили получение кристалла ниобата лития с двунаправленным градиентом состава по литию (рис. 2.30).



**Рисунок 2.30** – Фото выращенного кристалла ниобата лития (часть) с закладываемым технологическим уменьшением и последующим возрастанием концентрации лития (рис. 2.28) (слева) и вид расплава во внешнем тигле после наплавления (справа)

Существует и другое технологическое решение, обеспечивающее двунаправленный градиент концентрации лития (рис. 2.31).



**Рисунок 2.31** – Типовые технологические параметры ростового процесса (координатное изменение диаметра кристалла (а), параметра подпитки (б), относительной концентрации Li к Nb (в))

В данном случае при одинаковой с предыдущим образцом геометрии кристалла концентрация лития нарастает на длине 2 см от конгруэнтного состава до стехиометрического, а затем снова уменьшается до значений, характеризующих конгруэнтный состав. Стартовые параметры роста представлены в таблице 2.4.

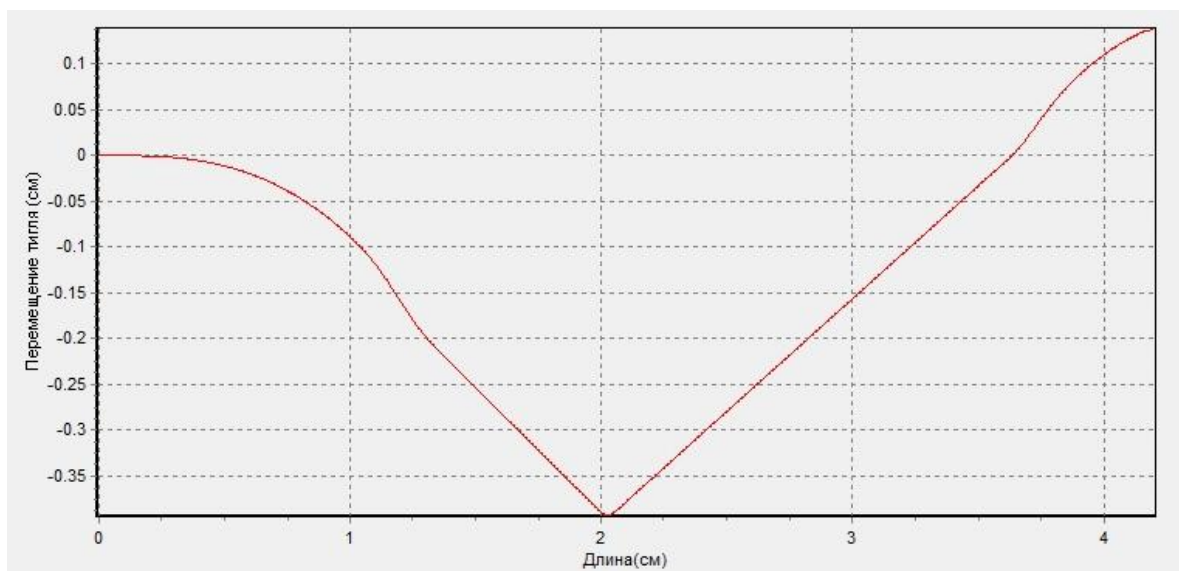
**Таблица 2.4** – Параметры роста кристалла  $\text{LiNbO}_3$  с двунаправленным градиентом

коэффициент вхождения	$k$	0,81
концентрация Li во внутреннем тигле относительно концентрации Nb	$n_{i0}$	1,17
масса расплава во внутреннем тигле	$m_{i0}$	83,84
концентрация лития во внешнем тигле относительно концентрации Nb	$n_0$	1,00

В данном случае при примерно одинаковом соотношении концентраций лития относительно ниобия в расплаве во внутреннем тигле (1,17 вместо 1,23) и во внешнем тигле (относительная концентрация лития и ниобия в расплаве равны) и одинаковой стартовой массе расплава во внутреннем тигле параметры подпитки меняются совершенно по-другому (рис. 2.31). На протяжении первых 2 см параметр подпитки составляет отрицательную величину.

Другими словами, при параметре подпитки  $M = 0$  внутренний тигель не перемещается, уровень расплава в нем убывает согласно закристаллизовавшемуся объему кристалла. При параметре подпитки отрицательном, а именно,  $M = -1$ , внутренний тигель начинает подниматься вверх, обеспечивая вытеснение расплава, равного по массе закристаллизовавшемуся за это время. То есть в этом случае уровень расплава во внутреннем тигле уменьшается еще быстрее.

Поскольку стартовый уровень наплавления во внутреннем тигле гораздо меньше общего уровня расплава во внешнем тигле (в данном случае уровень наплавления во внутреннем тигле составил 1 см, а перемещение внутреннего тигля, представленное на рисунке 2.32, составило почти 0,4 см относительно первоначального положения), то уровень расплава под растущим кристаллом существенно уменьшился. Данный факт требует особого внимания при управлении и поддержании постоянного диаметра растущего кристалла.



**Рисунок 2.32** – Характерная зависимость перемещения внутреннего тигля во время вытягивания кристалла

Таким образом, предлагаемые вариации метода Чохральского с жидкостной подпиткой обеспечивают и однородный состав по основным компонентам вдоль длины кристаллической були, и запрограммированной геометрией внутреннего и внешнего тиглей и составами расплава в них градиент распределения по основным компонентам, как монотонно спадающий (либо нарастающий), так и двунаправленный: спад с последующим нарастанием концентрации основного компонента или нарастание концентрации основного компонента по длине кристаллической були с последующим спадом. Ширина переходной области (области наибольшего изменения концентрации основного компонента) регулируется в макромасштабе динамикой перемещения в системе кристалл → внешний тигель → внутренний тигель и стартовыми составами расплава во внешнем и внутреннем тиглях. При более детальном рассмотрении необходимо учитывать микронеоднородность за счет диффузионных и конвекционных потоков на фронте кристаллизации и в канале, обеспечивающем поступление расплава из внешнего тигля во внутренний, и ее влияние на микронеоднородность по составу основных компонентов в кристалле.

## **Выводы к главе 2**

1 На основе изучения фазовых переходов и фазовых диаграмм состояния разработаны новые принципы физико-технологического способа выращивания оптических градиентно-активированных монокристаллов ниобата лития и ниобата

калия, основанные на кристаллизации с естественной скоростью при сочетании составов расплава во внешнем тигле, внутреннем тигле и геометрии системы тигля и расплава, при которой скорость вытягивания кристалла из расплава относительно первоначального положения уровня расплава минимальна и находится в диапазоне 0...1,5 мм/ч. Рост кристалла ниобата лития осуществлялся за счет кристаллизации части объема расплава и уменьшения уровня расплава относительно первоначального с сохранением задаваемого градиента концентрации по основным компонентам.

2 На основе прогнозирования изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий предложена новая методика определения состава расплава, из которого был проведен процесс выращивания и/или из которого планируется выращивание монокристалла ниобата лития. Для реализации методики разработана система регистрации температуры и программатор линейного снижения/повышения мощности.

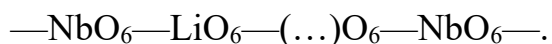
3 В разработанном новом методе получения градиентных монокристаллов ниобата лития и ниобата калия погрешность измерения температуры составила не более  $\pm 2$  К, массы – не более  $\pm 0,5$  мг. Таким образом, при анализе петли гистерезиса температура фазового перехода определяется в коридоре ошибок 4 К. Поскольку на гистерезисной кривой наблюдается вертикальный участок, то при проведении вертикальной линии в середине коридора погрешности точность определения температуры повышается до 1 К. Дальнейшее повышение точности определения температуры фазового перехода достигается за счет повышения качества фильтрации помех при измерении ее текущего значения.

4 Дальнейшим развитием взятого за основу метода выращивания кристаллов ниобата лития и ниобата калия по Чохральскому с жидкостной подпиткой является использование не только жидкостной, но и твердофазной подпитки при сохранении геометрии и конструкции ростового узла. Получены кристаллы с возрастающей и спадающей концентрацией основных компонентов и с последовательным чередованием возрастания и убывания концентрации основных компонентов  $n_{Li}/n_{Nb} = 0,94...0,99$  в кристалле.

### **Глава 3. Исследование оптических и нелинейно-оптических свойств и эффектов выращенных градиентных сегнетоэлектриков ниобата лития и ниобата калия**

#### **3.1 Исследование структурного совершенства градиентных монокристаллов, выращенных модифицированным методом Чохральского**

Основные результаты исследований автора по изучению оптических и нелинейно-оптических свойств градиентных кристаллов ниобата лития и ниобата калия опубликованы в работах [43; 46; 106; 111; 124–166]. Перед началом исследований был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) выращенных образцов кристаллов. Структура ниобата лития построена по типу плотнейшей гексагональной упаковки, в которой чередуются катионные октаэдры:

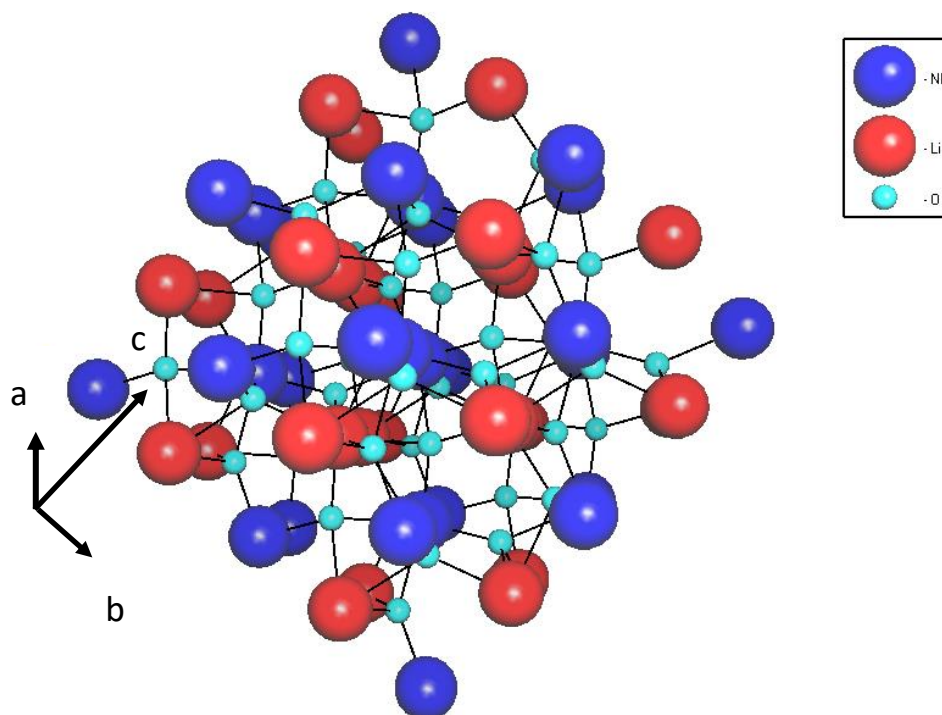


Параметры ячейки в гексагональном представлении:  $a = 5,150 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,816 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 2,69$  [38]. Пространственная группа ниобата лития  $R3c$ . Ромбоэдрическая ячейка содержит 2 формульные единицы, гексагональная – шесть. Кислородные октаэдры в  $\text{LiNbO}_3$  деформированы, поэтому атомы  $\text{Li}$  и  $\text{Nb}$  образуют два типа расстояний металл–кислород, т. е. литиевый октаэдр больше ниобиевого: расстояние между ионом лития и ближайшими ионами кислорода составляет  $2,068 \text{ \AA}$  и  $2,238 \text{ \AA}$ , тогда как соответствующее расстояние для иона ниобия составляет  $1,889 \text{ \AA}$  и  $2,112 \text{ \AA}$  [38]. Структура ниобата лития в виде ионных слоев  $\text{Li}^+$ , которые соединяются молекулярными комплексами ( $\text{NbO}_6$ ), представлена на рисунке 3.1.

Реальная структура конгруэнтного ниобата лития содержит дефекты – состав конгруэнтного ниобата лития предполагает существование высокой концентрации литиевых вакансий, однако с уменьшением относительной концентрации лития плотность кристалла увеличивается, что объясняется существованием структурных нарушений  $\text{Nb}$  в положении  $\text{Li}$  [17; 28; 31; 131]. Исследования методами рентгеноструктурного анализа, дифракции нейтронов, ЯМР показали, что в кристаллах



ниобата лития конгруэнтного состава из 5 % литиевых вакансий ионы ниобия занимают лишь 1 % литиевых позиций, остальные остаются пустыми [17; 28; 29].

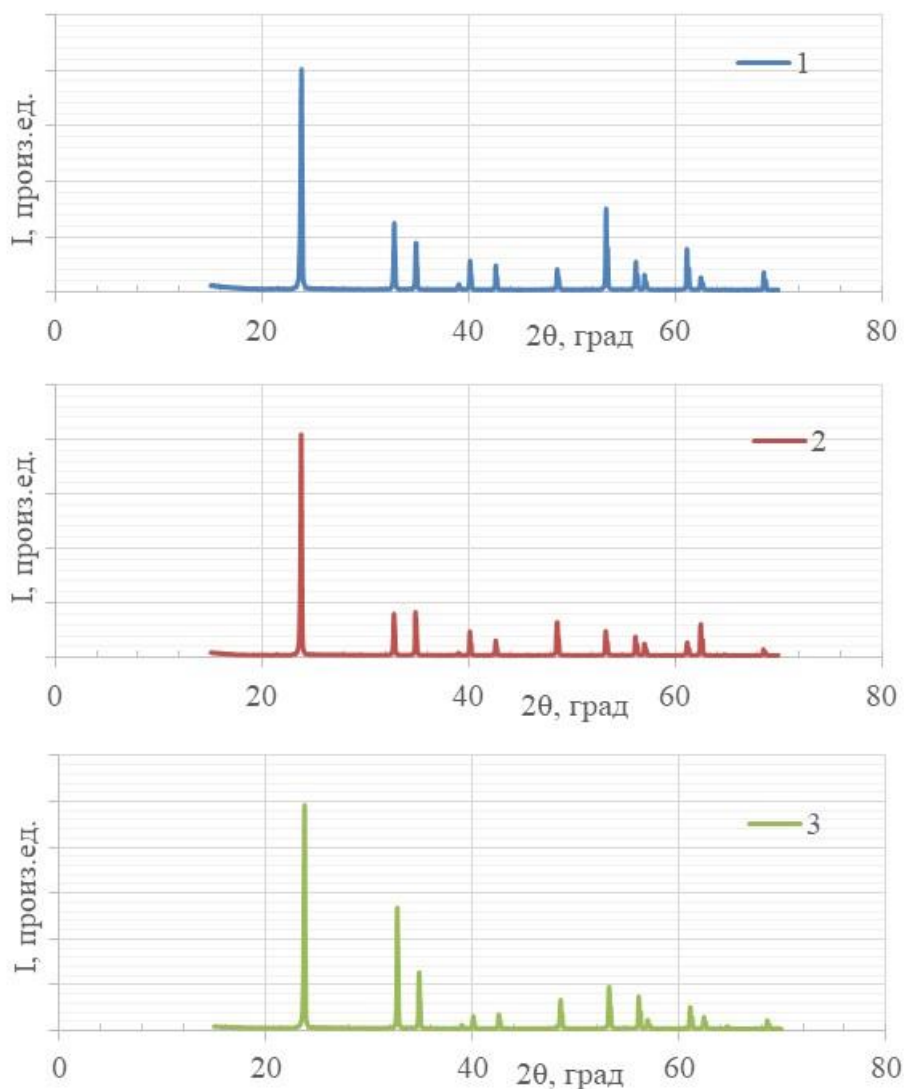


**Рисунок 3.1** – Кристаллическая решетка ниобата лития

Исследования структурного совершенства выращенных кристаллов проводились на дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 с использованием излучения  $\text{CuK}\alpha$ . Для выполнения РФА образцы, вырезанные из градиентных кристаллов, измельчались в агатовой ступке, после процесса измельчения размер кристаллов в образцах колебался от 100 нанометров до 1 микрометра. Для исследования распределения по длине выращенного кристалла основных компонентов вырезались несколько образцов перпендикулярно направлению выращивания.

Для ниобата лития пики отражения различных образцов могут быть индексированы как чистая шестиугольная кристаллическая система с пространственной группой ( $R3c$ ), номер пространственной группы: 161,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  и  $\gamma = 120^\circ$ , структура, которая хорошо согласуется с литературой JCPDS # 96-231-1705 (ниобат лития). На экспериментальных рентгенограммах порошков (рис. 3.2) примесные пики не наблюдаются, однако дифракционные пики имеют разную интенсивность. С помощью программного обеспечения рентгеноструктурного анализа

монокристаллов JANA 2020 [167] были рассчитаны параметры элементарной ячейки для каждого образца (табл. 3.1).



**Рисунок 3.2** – Рентгенограммы образцов, вырезанных из градиентного ниобата лития

**Таблица 3.1** – Кристаллографические параметры элементарной ячейки для трех образцов, вырезанных из градиентного кристалла ниобата лития

№ образца	Параметр ячейки $a$ , А	Параметр ячейки $b$ , А	Параметр ячейки $c$ , А	$V$ элементарной ячейки, $\text{А}^3$
1	5,145	5,145	13,847	317,446
2	5,145	5,145	13,848	317,500
3	5,145	5,145	13,850	317,573

Из рисунка 3.3 видно, что объем элементарной ячейки изменяется на 0,05 % при рассмотрении образцов кристалла, вырезанных на расстоянии 1 см друг от друга, при закладываемом градиенте в кристалле согласно рисунку 2.27. Данное изменение объема элементарной ячейки и изменение состава кристалла по соотношению основных компонентов коррелируют друг с другом и являются одним из доказательств градиентного распределения основных компонентов согласно закладываемому алгоритму роста.



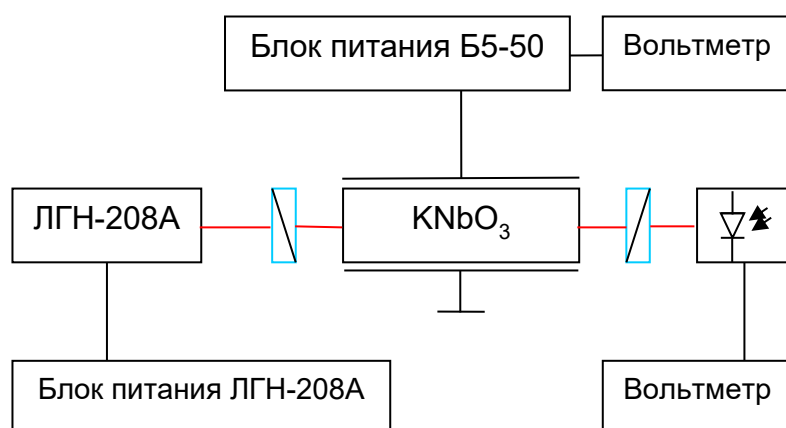
**Рисунок 3.3** – Изменение объема элементарной ячейки для образцов, вырезанных из различных частей градиентного кристалла

### **3.2 Исследование оптических и нелинейно-оптических свойств выращенных кристаллов ниобата лития и ниобата калия**

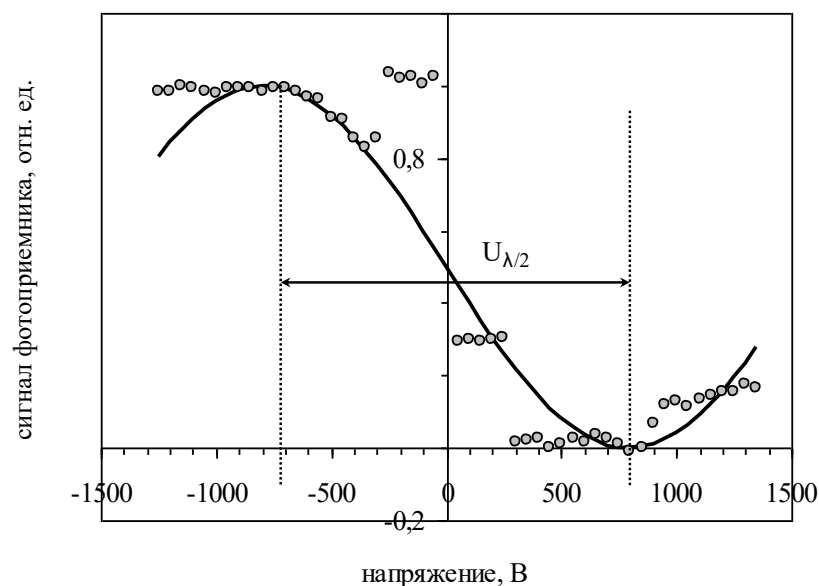
Для построения функциональных фотонных устройств на основе градиентных кристаллов ниобата лития важным этапом является изучение их оптико-физических характеристик в зависимости от состава кристаллических пластин и от координаты. В результате исследования градиента оптических свойств в выращенных кристаллах при оптической схеме, в которой градиент совпадает по направлению с распространяющимся сигналом, получится интегральная характеристика для всего объема кристалла. Поэтому при такой оптической схеме оптических измерений формировались тонкие кристаллические срезы, учитывающие возможную координатную зависимость оптических свойств. При перпендикулярном направлении оптического излучения и распределения градиента концентрации в кристалле кристаллический срез делался вдоль всей пластины с градиентом концентрации.

Исследование влияния состава кристалла по основным компонентам на оптические свойства производилось в процессе изучения различий между краями полос поглощения стехиометрического образца ниобата лития и образца ниобата лития конгруэнтного состава. Помимо изучения края полосы поглощения при оценке стехиометрии кристаллов ниобата лития и ниобата калия существуют и другие калибровочные зависимости, например, полуволнового напряжения от концентрации основных компонентов, температуры Кюри от концентрации основных компонентов, УФ края полосы поглощения от концентрации основных компонентов, температуры фазового синхронизма при генерации второй гармоники излучения от концентрации основных компонентов [24; 69; 118; 168].

На рисунке 3.4 представлена типовая схема для определения полуволнового напряжения в выращенных градиентных кристаллах ниобата лития и ниобата калия [38]. Для исследования зависимости полуволнового напряжения от состава кристалла по основным компонентам применялся гелий-неоновый лазер ЛГН-208А, прикладываемое к кристаллу напряжение регулировалось блоком питания Б5-50 (рис. 3.4). Характерная зависимость сигнала фотоприемника от приложенного напряжения к кристаллу ниобата калия представлена на рисунке 3.5, где видно, что величина полуволнового напряжения составила 1500 В в случае ниобата калия состава  $K_xNb_{2-x}O_{3-2x}$  при ориентации кристалла вдоль  $\langle 111 \rangle$  и геометрии образца 3мм×3мм×1мм.



**Рисунок 3.4** – Типовая блок-схема установки для исследования зависимости полуволнового напряжения от состава градиентных кристаллов ниобата лития и ниобата калия

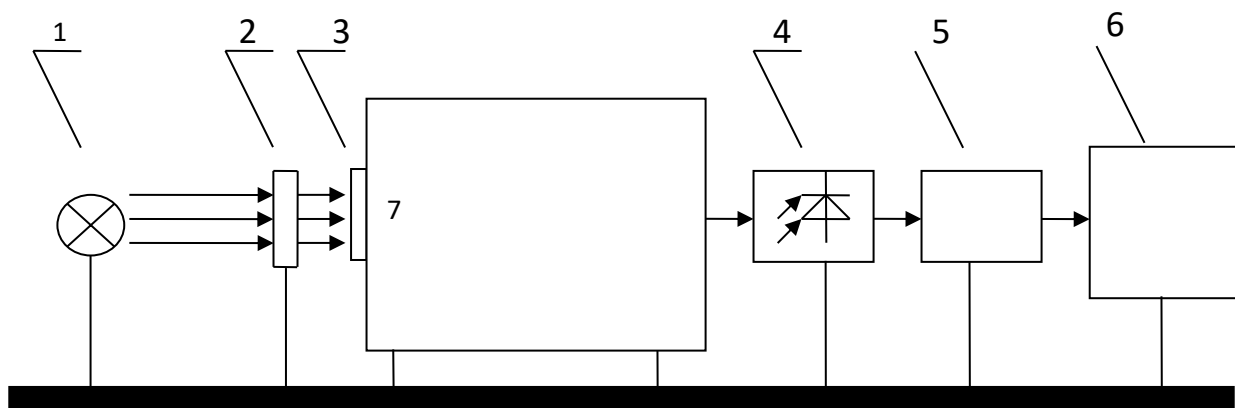


**Рисунок 3.5** – Характерная зависимость сигнала фотоприемника от управляющего напряжения, подводимого к градиентному кристаллу ниобата калия

При построении модели функциональных оптических элементов из градиентных кристаллов следует учесть, что использование многих физических методов определения состава ограничивается существенной зависимостью физических свойств, в том числе и степени размытости максимума на кривой ликвидус–солидус, от степени собственного структурного совершенства кристалла и присутствия неконтролируемых примесей [31; 35]. В этом случае данные методы могут давать разные результаты для кристаллов, отличающихся состоянием дефектности, при одинаковом в них отношении  $R = [Li]/[Nb]$ . Например, положение края оптического поглощения в значительной степени может определяться отсутствием или наличием примесей, создающих оптически активные энергетические подуровни в запрещенной зоне [72]. В случае голографического метода определения величины  $R$  результат может зависеть от наличия фоторефрактивных примесей (или любых примесей, существенно изменяющих коэффициент преломления). Данное утверждение остается справедливым и для методов, основанных на использовании явления генерации второй гармоники.

Одними из наиболее доступных методов косвенного определения состава выращенных кристаллов ниобата лития и ниобата калия являются определение УФ края полосы поглощения и исследование ИК-спектров колебаний ОН-групп в

среднем ИК-диапазоне [31; 72; 169–170]. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 3.6 и состоит из источника оптического сигнала, светофильтра 2000–3200 нм, монохроматора МДР-204 и фотоприемников на основе PbSe и PbS.



*1 – ксеноновая осветительная лампа ОЗК ДГ; 2 – испытуемый образец кристалла ниобата лития; 3 – светофильтр 2000–3200 нм; 4 – фотоприемник ФПУ-ФС (PbSe); 5 – АЦП; 6 – ЭВМ; 7 – монохроматор*

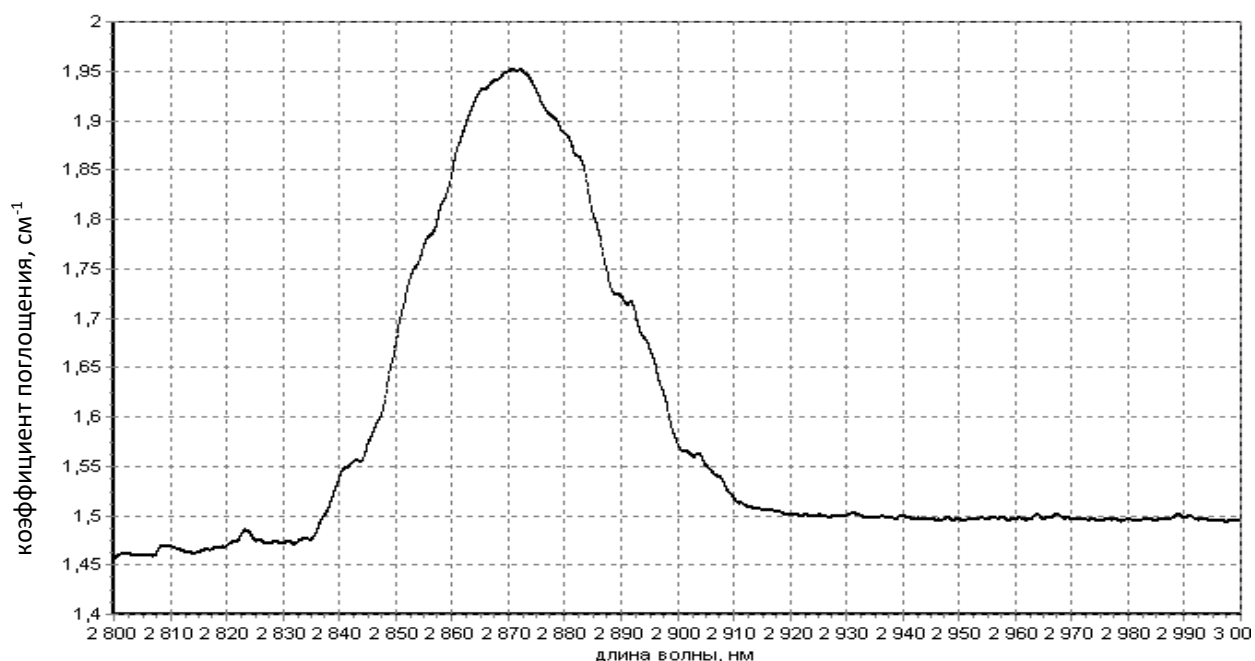
**Рисунок 3.6** – Блок-схема экспериментальной установки

Анализ колебаний гидроксильных групп в среднем ИК-диапазоне позволяет оценить дефектную структуру в ниобате лития и ниобате калия. Появление ионов водорода в кристаллической решетке чаще всего обусловлено способом зарядовой компенсации в ниобате лития в процессе роста, хотя может быть и результатом выращивания кристалла в восстановительной атмосфере. Наличие восстановительной атмосферы обуславливает, в том числе, и окрас в видимом диапазоне монокристаллов ниобата лития и ниобата калия.

При образовании гидроксильной группы как дефекта промежуточный протон объединяется с ближайшим ионом кислорода, данный дефект и приводит к появлению полос поглощения ОН-колебаний в ИК-области. Как показывают поляризационные исследования ИК-спектров в ниобате лития в диапазоне среднего ИК, валентные колебания гидроксильных групп расположены в плоскости, перпендикулярной оптической оси С.

Для ниобата лития конгруэнтного состава наблюдается одна широкая полоса с максимумом около 2874 нм (рис. 3.7). При увеличении отношения R в спектрах

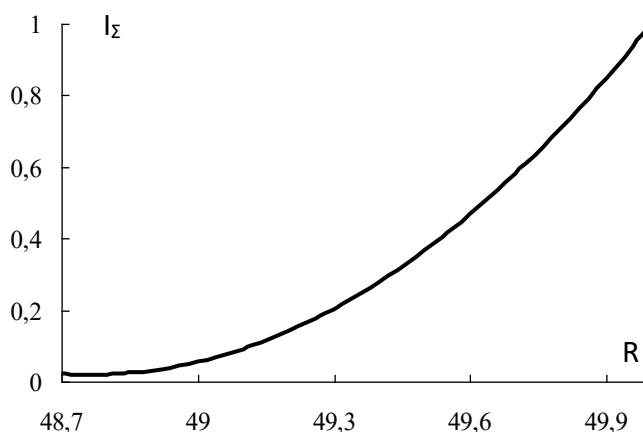
поглощения интенсивность этой полосы уменьшается, а интенсивность полосы с максимумом 2886 нм увеличивается, в предельном случае, когда  $R = 1$  (стехиометрический состав), в спектре присутствует только эта полоса [116; 117]. Перераспределение интенсивности полос колебаний, соответствующих гидроксильным группам, объясняется наличием неэквивалентных позиций иона водорода в кристаллической решетке ниобата лития. В кристалле конгруэнтного состава присутствуют катионные нарушения в виде  $Nb_{Li}$  (ион ниобия в литиевой позиции) и связанные с этим дефекты зарядовой компенсации. Таким образом, в конгруэнтном кристалле присутствуют несколько дефектных центров, ассоциированных с полосами колебаний ОН-групп: Li-ОН и  $Nb_{Li}$ -ОН и др. В случае стехиометрического состава наблюдается только один центр, связанный с существованием одного вида дефектов.



**Рисунок 3.7** Характерный ИК-спектр поглощения выращенного кристалла ниобата лития состава  $Li_{0.96}Nb_{1.04}O_3$

Раскладывая полученные спектры на полосы, находим отношение интегральной интенсивности первой узкой полосы (2886 нм) к общей интегральной интенсивности всех полос. Для кристаллов конгруэнтного и стехиометрического ниобата лития данное отношение равно 0,022 и 0,58 соответственно. Сопоставляя полученные значения с кривой на рисунке 3.5, определяем состав исследуемых кристаллов

ниобата лития. Кривая, изображенная на рисунке 3.8, получена из ИК-спектров ОН-колебаний кристаллов ниобата лития путем разложения спектров выращенных кристаллов ниобата лития различного состава (см. гл. 2). Состав кристаллов в данной работе определялся несколькими методами.



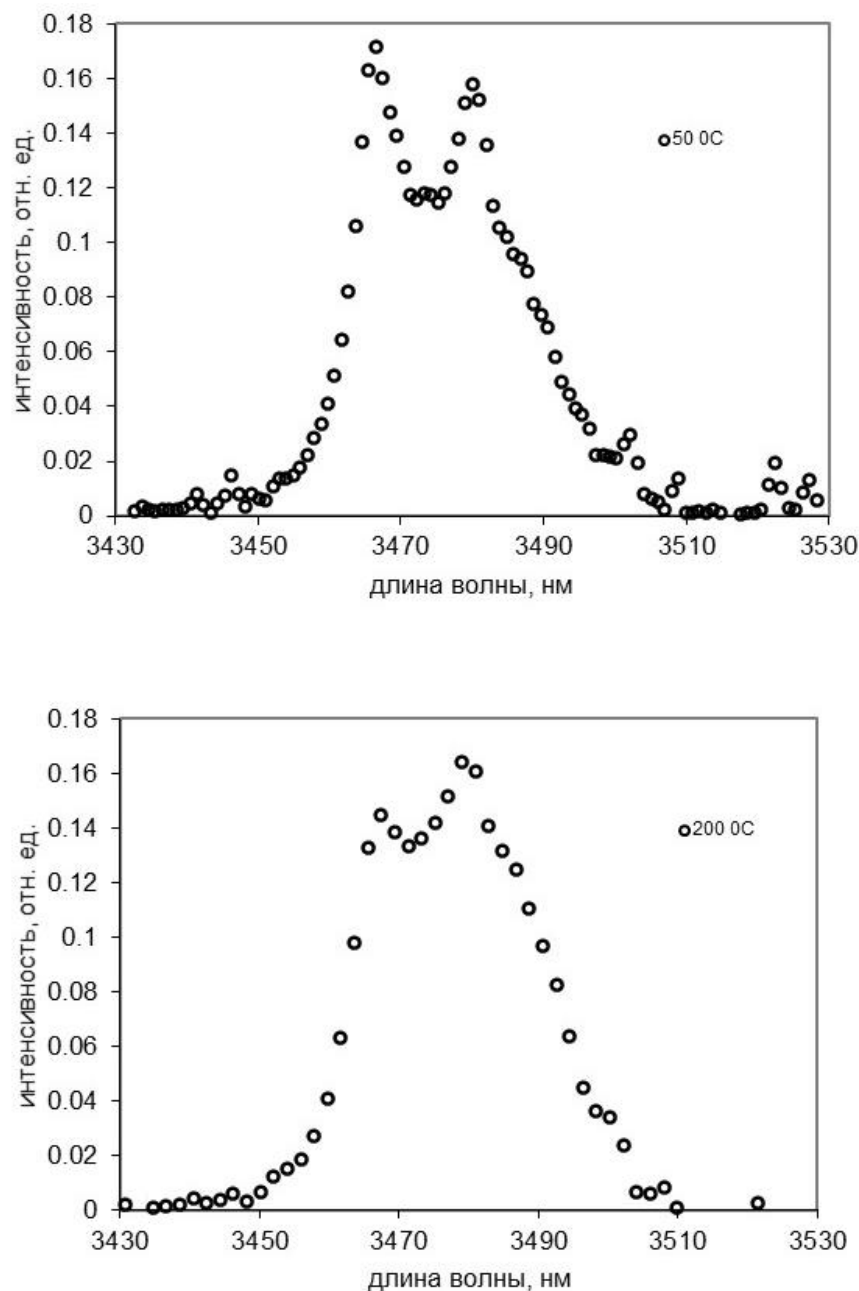
**Рисунок 3.8** – Отношение интегральной интенсивности узкой длинноволновой полосы (2886 нм) к суммарной интегральной интенсивности всех полос ( $I_{\lambda}$ ) как функция состава  $R = \text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O} + \text{Nb}_2\text{O}_5)$

На рисунке 3.9 представлены ИК-спектры пластин градиентного ниобата лития при разных температурах. Полученные спектры раскладывались на 4 гауссовы полосы. Подбираемыми параметрами являлись полуширины полос и их интенсивности. Энергетическая составляющая (положение максимумов) гауссовых полос предполагалась постоянной. С помощью интегрирования сигнала под гауссовыми полосами (считая численно площади под полосами) для ненормированных на единицу спектров поглощения было установлено, что площадь под ИК-спектрами остается постоянной. Это говорит о постоянном (температурно независимом) наличии в кристалле гидроксильных групп. Общая же ширина спектра поглощения гидроксильных групп, как и следовало ожидать, увеличивается с ростом температуры (рис. 3.10).

Другим методом оценки состава выращенного кристалла ниобата лития являлся анализ спектров комбинационного рассеяния (КР) [31; 35]. В области  $50\text{--}150\text{ см}^{-1}$  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  $\text{Nb}^{5+}$

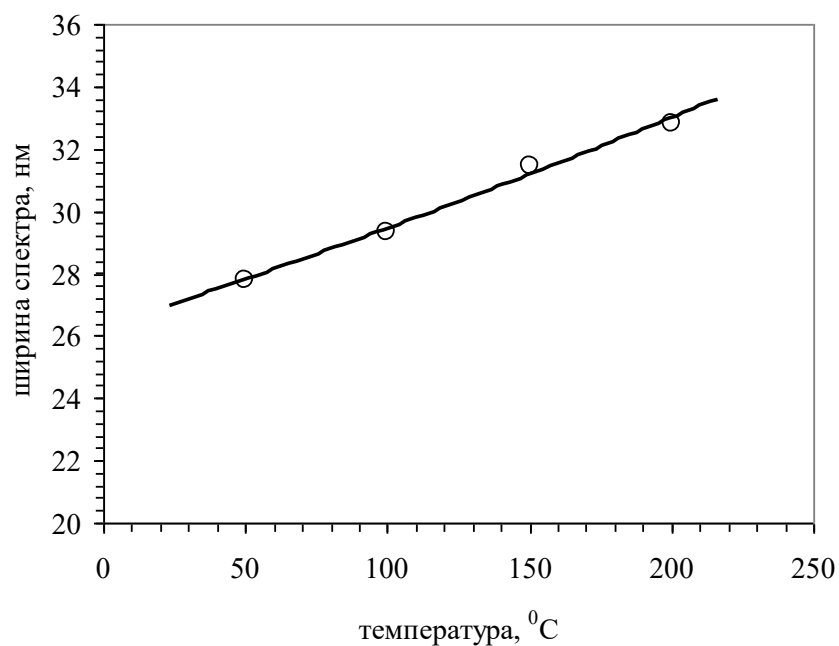


и  $\text{Li}^+$  ( $254\text{--}274\text{ см}^{-1}$ ) [171]. В спектре КР высокоупорядоченных кристаллов стехиометрического состава линия в области  $120\text{ см}^{-1}$  вообще отсутствует [171].



**Рисунок 3.9** – Характерные ИК-спектры гидроксильных групп в пластине ниобата лития при разных температурах

С понижением температуры кристаллов до  $77\text{ К}$  интенсивность максимума в области  $120\text{ см}^{-1}$  практически не изменяется, а линии  $254\text{ см}^{-1}$  и  $274\text{ см}^{-1}$  заметно сужаются [171]. Этот факт свидетельствует, что максимум в области  $120\text{ см}^{-1}$  не относится к фундаментальному колебанию и соответствует двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором равным нулю [171].

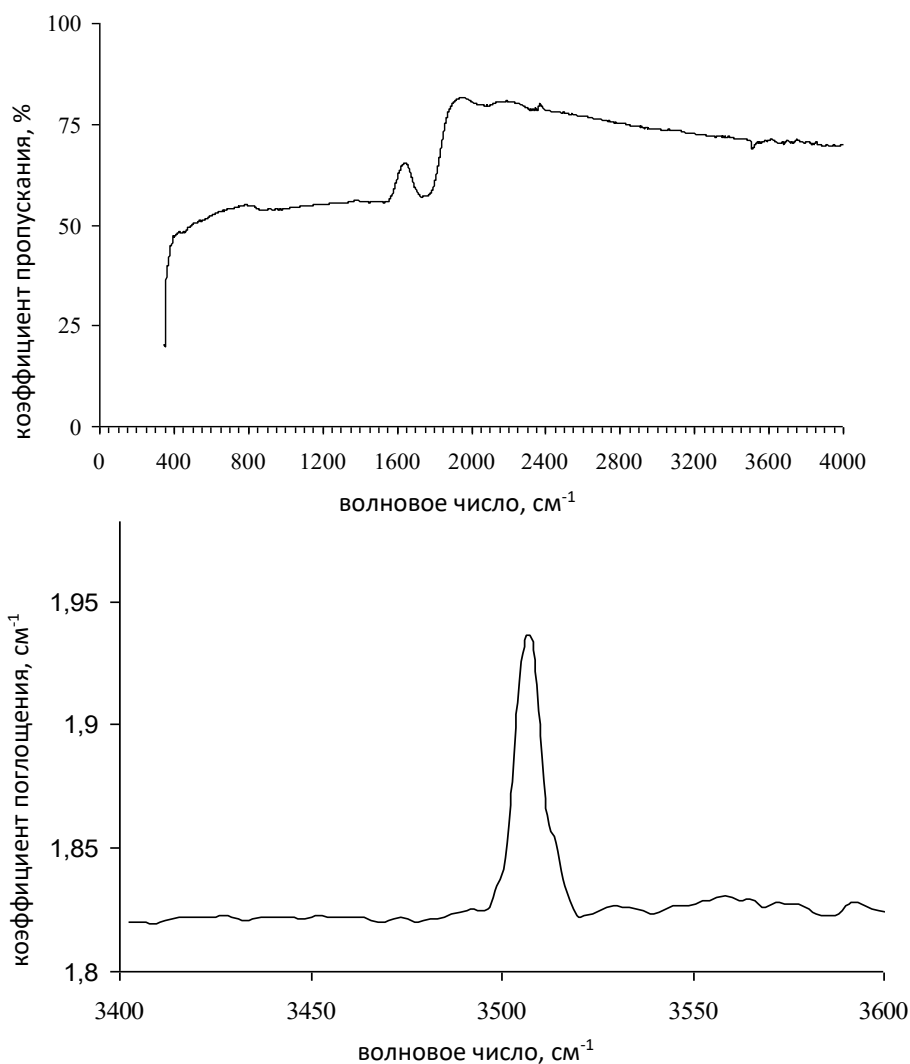


**Рисунок 3.10** – Изменение ширины спектра колебаний гидроксильных групп в интервале 2800–3000 нм с ростом температуры [116]

Таким образом, как и в случае изучения ИК полос колебаний ОН-групп, где при переходе состава от конгруэнтного до стехиометрического интенсивность полосы 2866 нм уменьшается, а интенсивность полосы 2886 нм увеличивается, когда же происходит пороговая активация ниобата лития ионами нефоторефрактивных примесей, т. е. при их вхождении в ниобиевые позиции, полоса на 2886 нм снова пропадает и появляется полоса на 2829 нм, так и в случае изучения вида спектров КР в области  $120\text{ см}^{-1}$  – при переходе от конгруэнтного состава к стехиометрическому полоса на  $120\text{ см}^{-1}$  исчезает, а при активации нефоторефрактивными примесями или малым количеством относительно крупных ионов (например,  $\text{Yb}^{3+}$ ), которые могут исказить решетку, появляется вновь в слегка измененном виде [116; 117].

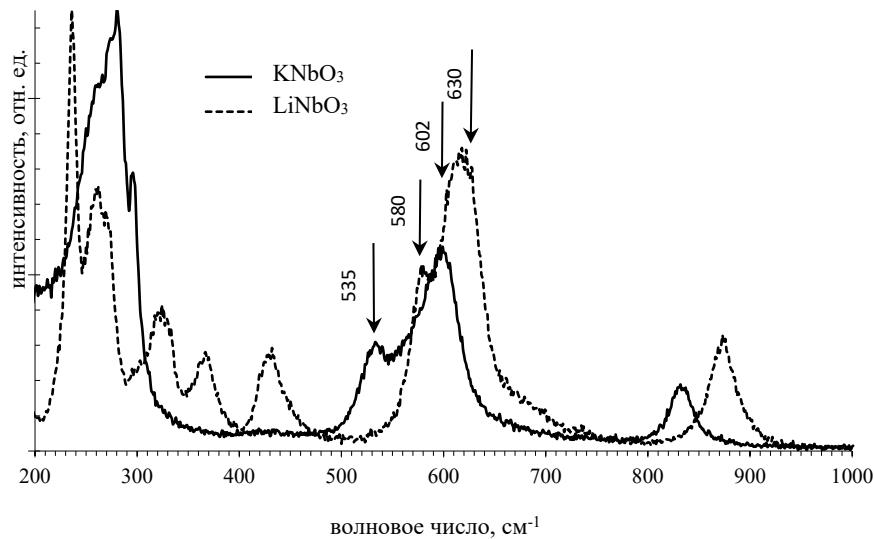
При сравнении ИК-спектров гидроксильных групп в ниобате лития и ниобате калия можно отметить, что в случае ниобата калия при комнатной температуре наблюдается одна полоса с максимумом в одной  $\sigma$ -поляризации на  $3504\text{ см}^{-1}$  и полушириной  $2,4\text{ см}^{-1}$  и полоса с максимумом на  $3507\text{ см}^{-1}$  в другой  $\pi$ -поляризации и полушириной  $12\text{ см}^{-1}$  [104]. По литературным данным, в случае полидоменного кристалла наблюдаются сразу обе полосы [171]. При распространении света вдоль направления вектора спонтанной поляризации в кристалле наблюдается линия на  $3507\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой уменьшается при распространении в других

направлениях. Этот результат может быть объяснен формированием ОН-связи вдоль направления О–О кислородных октаэдров, совпадающего с вектором спонтанной поляризации. Поведение полосы на  $3504\text{ см}^{-1}$  при изменении поляризации объясняется колебаниями диполей вдоль направления связи [171]. Известно, что данная полоса колебаний ОН-групп соответствует орторомбической фазе ниобата калия [171]. При опускании температуры ниже  $260\text{ К}$ , когда кристалл находится в ромбоэдрической фазе, в ИК-спектре колебаний ОН-групп появляется линия с максимумом на  $3489\text{ см}^{-1}$ . Такая малая полуширина линии с максимумом на  $3507\text{ см}^{-1}$  в спектре колебаний ОН-групп (рис. 3.11) говорит о высокой степени структурной упорядоченности выращенных кристаллов и свидетельствует о получении монокристалла ниобата калия, что согласуется с результатами работ [41; 69; 171].



**Рисунок 3.11** – Типовой обзорный ИК спектр пропускания и спектр поглощения ОН-групп  $\text{KNbO}_3$  [117]

Другим методом оценки качества выращенного кристалла ниобата калия ( $\text{KNbO}_3$ ) на предмет наличия в нем включений посторонних фаз может служить вид спектров комбинационного рассеяния (КР). Типичный спектр КР образца монокристалла ниобата калия в сравнении с ниобатом лития представлен на рисунке 3.12.



**Рисунок 3.12** – Спектр КР монокристаллов ниобата калия и ниобата лития при  $T = 300 \text{ K}$  [117]

Обращает на себя внимание сдвиг по частотам в линиях КР. Конечно же, указанные кристаллы принадлежат к разным типам симметрии, соответственно, и вид спектров КР будет сильно отличаться, однако в области  $580 \text{ cm}^{-1}$  и  $630 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующей колебаниям кислородных октаэдров в ниобате лития, происходит сдвиг по частотам до  $535 \text{ cm}^{-1}$  и  $602 \text{ cm}^{-1}$  в ниобате калия.

Другой характерной особенностью в спектре КР кристаллов ниобата калия по сравнению с кристаллами ниобата лития является положение линии в области валентных мостиковых колебаний атомов кислорода  $\text{V}_1\text{-O-V}_2$ , где  $\text{V}_1$  и  $\text{V}_2$  – основные ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ) или примесные металлические катионы, положение которых в октаэдрах могут различаться [171].

В колебательном спектре ниобата лития валентные мостиковые колебания атомов кислорода  $\text{V}_1\text{-O-V}_2$  расположены в области частот  $850\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$  [171]. Взаимодействие между ионами ниобия и кислорода в мостиках  $\text{Nb}_1\text{-O}$  и  $\text{Nb}_2\text{-O}$  имеют разную природу: в одном из мостиков ионы связаны жесткой ковалентной связью, в другом – взаимодействие носит гораздо более слабый электростатический

характер [171]. По этой причине в структуре ниобата лития имеются два разных расстояния ниобий–кислород, что обеспечивает большую анизотропию кристаллического поля в направлении полярной оси [171].

Валентные колебания атомов кислорода  $V_1$ -O- $V_2$  активны в спектре КР нецентросимметричных кислородных октаэдров  $VO_6$  и запрещены в спектре центросимметричных (идеальных) октаэдров [171]. Поэтому появление соответствующих им полос в спектре КР ниобата калия свидетельствует о фазе выращенных монокристаллов ниобата калия с нецентросимметричными кислородными октаэдрами, например в ромбической фазе.

Характер связи  $V_1$ -O- $V_2$  определяется не только жесткостью ее мостиков  $V_1$ -O и  $V_2$ -O, но и положением катионов  $V_1$  и  $V_2$  в октаэдрах, поэтому частоты соответствующих линий служат мерой оценки положения основных и примесных катионов внутри октаэдров [171]. В частности, если в кристаллической структуре имеются кластеры в виде неэквивалентных одноименных мостиков (т. е. или катионы  $V_1$ , или катионы  $V_2$  в разных октаэдрах расположены в разных позициях), концентрация их достаточно велика и они слабо взаимодействуют между собой, то в спектре наблюдаются несколько линий с разными частотами [171]. В представленном спектре КР (рис. 3.12) ниобата калия наблюдается только одна линия, расположенная на  $834\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о высокой доле структурного совершенства выращенных монокристаллов при эквивалентном расположении подавляющего большинства соответствующих одноименных катионов внутри кислородных октаэдров [171].

Эквивалентное расположение подавляющего большинства одноименных катионов можно отследить оптическими методами при легировании кристаллов оптическими центрами редкоземельных элементов  $Yb^{3+}$  и  $Er^{3+}$ , которые потенциально расширяют возможности использования нелинейных кристаллов в области инфокоммуникационных технологий и систем, как активных элементов, излучающих в области 1,5 мкм, с возможностью получения различных гармоник опорного сигнала. Задача получения высокоэффективной полуторамикронной генерации и усиления излучения в кристаллических средах требует снижения степени тушения

люминесценции в полуторамикронной области спектра, обусловленного различными паразитными факторами [129; 172–179]. Схема энергетических уровней иона эрбия в кристаллах представлена двумя некросс-релаксирующими начальными лазерными уровнями ( ${}^4I_{13/2}$  и  ${}^4I_{11/2}$ ) и одним кросс-релаксирующим ( ${}^4S_{3/2}$ ) и позволяет получать лазерную генерацию в видимом и ИК-диапазоне на различных длинах волн: 0,55 мкм ( ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ); 0,85 мкм ( ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ); 1,2 мкм ( ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ); 1,55 мкм ( ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ); 1,7 мкм ( ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ); 2,9 мкм ( ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ). Повышение КПД лазерных переходов за счет увеличения в активной среде концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$ , работающих на переходах  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , ограничено наличием промежуточных уровней, через которые может осуществляться кросс-релаксация [163; 178].

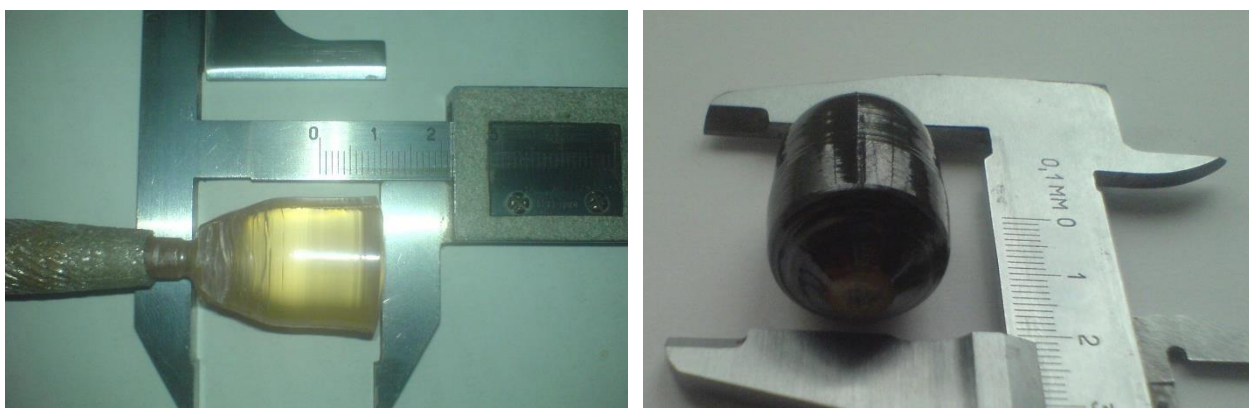
Следует отметить, что накопление энергии электронного возбуждения на верхнем лазерном уровне  ${}^4I_{13/2} \text{Er}^{3+}$  при комнатной температуре происходит в основном через канал сенсбилизации, поскольку ион трехвалентного эрбия обладает узкими и низкоинтенсивными полосами поглощения. В качестве сенсбилизатора эрбия в основном используются ионы  $\text{Yb}^{3+}$  [177; 180], передающие энергию на уровень  ${}^4I_{11/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$ . Эффективность сенсбилизации  $\text{Yb} \rightarrow \text{Er}$  в значительной степени зависит от состава кристалла [174; 175; 180] и является одним из методов оценки градиента состава кристалла по основным компонентам, по которым определяется скорость внутрицентральной многофононной релаксации энергии с уровня  ${}^4I_{11/2} \text{Er}^{3+}$ . Высокая скорость релаксации энергии на верхний лазерный уровень  ${}^4I_{13/2} \text{Er}^{3+}$  предотвращает обратный перенос энергии  $\text{Er} \rightarrow \text{Yb}$  и ряд кооперативных и нелинейных эффектов с участием уровня  ${}^4I_{11/2}$  [177].

Многочисленные попытки создать кристаллический лазер на переходе  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2} (\text{Er}^{3+})$ , в котором используется сенсбилизация и селективная накачка, подтвердили большую эффективность лазерных стекол. Причины – это низкая скорость внутрицентральной многофононной релаксации энергии с уровня  ${}^4I_{11/2} \text{Er}^{3+}$  в кристаллах (фононный спектр значительно беднее, чем в стеклах), слабая балансировка сенсбилизационной схемы с учетом безызлучательной релаксации,

ап-конверсии и других паразитных процессов при изменении температуры кристаллов и мощности накачки.

В работах [181; 182; 183] приводятся результаты исследований по определению оптимальных температурных режимов генерационных процессов в кристаллах  $\text{YAG:Yb,Er}$ , при которых температурное тушение в области 1,5 мкм излучения минимизируется. Хотя кристаллы ниобата лития по теплопроводности, механической прочности не могут конкурировать с иттрий-алюминиевым гранатом, их нелинейные свойства и возможность широкого использования в устройствах преобразования оптического сигнала делает задачу исследований оптимальных температурных режимов в 1,5 мкм диапазоне при усилении или генерации данных кристаллов весьма интересной и важной.

Проведены исследования по изучению температурной зависимости спектрально-кинетических свойств градиентно-активированных кристаллов  $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$  и  $\text{Er}^{3+}:\text{LiNbO}_3$  с концентрационными профилями оптических примесей [105; 131]. Исследуемые образцы представляли собой отполированные монокристаллические пластины, толщиной 1–2 мм, вырезанные вдоль оси роста  $C$ . Кристаллы  $\text{Er, Yb}:\text{LiNbO}_3$  и  $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$  получены ранее методом Чохральского с жидкостной подпиткой (рис. 3.13) [180].



**Рисунок 3.13** – Выращенные кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ :  
 $\text{Yb,Er}$  (слева) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$  (справа)

Состав исследуемых кристаллических образцов ниобата лития был конгруэнтным ( $R = 0,94$ ). Выращенные кристаллы имели распределение ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ , закладываемое до момента выращивания. Изменение концентрации ионов

выбиралось из следующих соображений. Во-первых, для исследования возможностей метода, при которых оптическая примесь может иметь коэффициент вхождения, отличный от аналогичного параметра для традиционного метода Чохральского [117] благодаря подпитке расплава на фронте кристаллизации. Во-вторых, для разработки модифицированного метода исследований оптических свойств градиентных кристаллов ниобата лития и ниобата калия в видимом и ИК-диапазоне путем поиска оптимальной концентрации доноров и акцепторов в лазерной градиентной среде. Действительно, в рамках моделей взаимодействия [158; 177; 180] предполагается различное влияние на механизм релаксации лазерного уровня изменения концентрации доноров и акцепторов. Поэтому закладываемое изменение  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  в первом кристалле (рис. 3.13 (слева)) было противоположным: закладываемая концентрация  $\text{Yb}^{3+}$  вдоль направления вытягивания кристалла спадала, концентрация  $\text{Er}^{3+}$ , наоборот, нарастала. Кристаллы вытягивались вдоль оси С. Скорость вытягивания на различных участках составляла от 0,1 до 1 мм/час, экстремальные значения скорости вытягивания появлялись на участках, связанных с изменением фронта кристаллизации из-за переходов с этапа разрачивания до диаметра 2 см и с диаметра 2 см на этап вытягивания обратного конуса перед отрывом кристалла от поверхности расплава. Последующий отжиг проводился в течение 24 часов в присутствии кислорода. Концентрация оптических центров первой пластины, определяемая из измерений коэффициента поглощения [124] совпадала с теоретически закладываемой до момента вытягивания и изменялась в пределах от 1,2 до 0,6 ат.% для ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и от 0 до 0,3 ат.% для ионов  $\text{Er}^{3+}$ ; во втором образце концентрация ионов  $\text{Er}^{3+}$  изменялась по длине пластины от 4 до 2,5 ат.%. Для анализа экспериментальных результатов обрабатывались спектрально-кинетические данные, полученные в точках на поверхности исследуемых образцов, характеризующиеся следующими значениями концентраций оптических примесей: 1,1 ат.%  $\text{Yb}^{3+}$  и 0,1 ат.%  $\text{Er}^{3+}$ ; 0,8 ат.%  $\text{Yb}^{3+}$  и 0,2 ат.%  $\text{Er}^{3+}$ ; 1,2 ат.%  $\text{Yb}^{3+}$  и 0,04 ат.%  $\text{Er}^{3+}$  (точка 1, 2 и 3 соответственно для кристалла  $\text{Yb,Er:LiNbO}_3$ ); 3,5 ат.%  $\text{Er}^{3+}$  и 2,8 ат.%  $\text{Er}^{3+}$  (точка 3 и 4 соответственно для кристалла  $\text{Er:LiNbO}_3$ ).



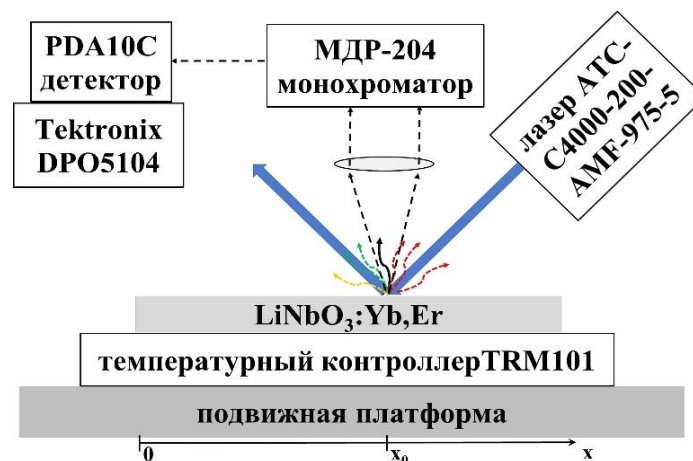
Исследование температурной зависимости скорости дезактивации электронного возбуждения в области 1,5 мкм в градиентно-активированных кристаллах должно учитывать возможность многоцентрового состава исследуемых образцов, а также детализацию кинетических параметров по спектральной области (1400–1700 нм), температуре и составу (концентрации оптических центров) кристаллов. В работе [124] предложена техника и методика проведения таких экспериментов с детализацией спектрально-кинетических параметров исследуемых образцов. Однако в этом случае в процессе проведения эксперимента тратится большое количество времени на термостабилизацию исследуемого образца или проведение дополнительных измерений, связанных с регистрацией массива температурных кинетик люминесценции, в случае использования ПЗС-приемника.

Предлагается методика проведения эксперимента [124], при которой для монотонно меняющегося времени затухания по спектру люминесценции не требуется температурная стабилизация исследуемого кристаллического образца во время проведения измерений, что существенно сокращает время проведения всего эксперимента.

Блок-схема установки (рис. 3.14) включала в себя следующие приборные элементы: 1) в качестве накачки использовался полупроводниковый лазер АТС-С4000-200-АМФ-975-5 с блоком питания LDD-10 и длиной волны излучения 975 нм, мощностью 0–500 мВт, работающий в импульсном режиме с длительностью импульса 5 мс и периодом следования импульсов 50 мс; 2) в качестве регистрирующего устройства применялся детектор PDA10C с полосой пропускания 100 МГц в диапазоне 0,7...1,8 мкм и монохроматор МДР-204; 3) для записи и обработки сигнала фотодетектора применялся осциллограф Tektronix DPO5104; 4) в качестве нагревателя образцов для измерения использовался терморегулятор TRM101, ограничивающий температуру разогрева, с отключенной функцией термостабилизации.

Алгоритм режима регистрации выглядел следующим образом. 1) Установка начальной длины волны регистрации данных на монохроматоре ( $\lambda_1$ ). 2) Включение нагрева образца с одновременным запуском регистрации в автоматическом режиме кинетик люминесценции на первом канале осциллографа. Регистрация массива

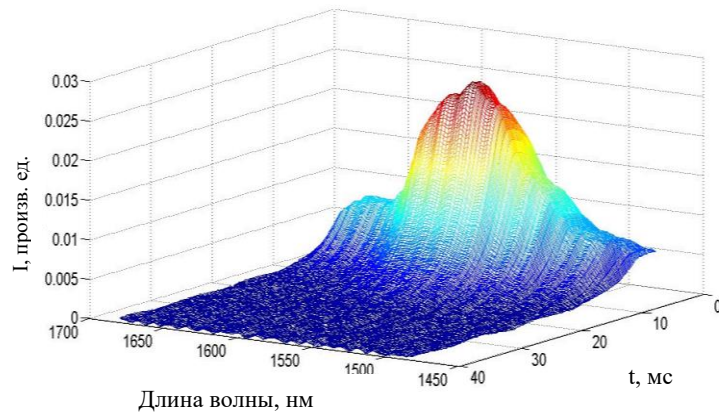
температурных данных происходила в двух направлениях: разогрев от комнатной температуры до температуры 473 К (длительность процесса 15–20 мин, что намного больше, чем люминесцентное время жизни возбужденного состояния ( $\sim 10^{-3}$  с)) и охлаждение образца. 3) Смещение монохроматора на  $\lambda_2$  и повтор шага (2) алгоритма. Подобный подход требовал многократного нагрева и охлаждения образца, но позволил существенно сэкономить время эксперимента. Шаг дискретизации по длине волны составил 1 нм, шаг дискретизации по времени регистрации кинетики люминесценции – 0,5 мкс, средний шаг дискретизации по температуре – 0,5 К. Сокращение количества циклов нагрева исследуемого образца происходит за счет отсутствия стабилизации параметров (длины волны или температуры), поскольку предполагаемое время жизни люминесценции много меньше времени разогрева или времени сканирования монохроматора. При таком подходе в схеме регистрации присутствуют три сигнальных канала в осциллографе: интенсивность, температура и канал, по которому передается длина волны монохроматора. Таким образом происходит формирование массива данных: зависимость интенсивности люминесценции от длины волны, температуры, время развертки кинетики люминесценции. В этом случае число циклов нагрева/охлаждения образца в экспериментах составляло порядка десятка.



**Рисунок 3.14** – Блок-схема экспериментальной установки по измерению температурных спектров кинетик люминесценции [124]

На рисунке 3.15 представлен экспериментальный спектр кинетик образца 1. Сечение данного спектра кинетик при сканировании по параметру  $t$  (время регистра-

ции кинетики от начала лазерного импульса) представляет собой спектр люминесценции, и он полностью соответствует традиционно измеренному спектру люминесценции исследуемого образца. Одной из особенностей ниобата лития является наличие двух основных неэквивалентных кристаллографических позиций для ряда ионов, например, таких как  $\text{Cr}^{3+}$ , что может приводить к появлению нескольких типов люминесцентных центров с различным люминесцентным временем жизни [160].

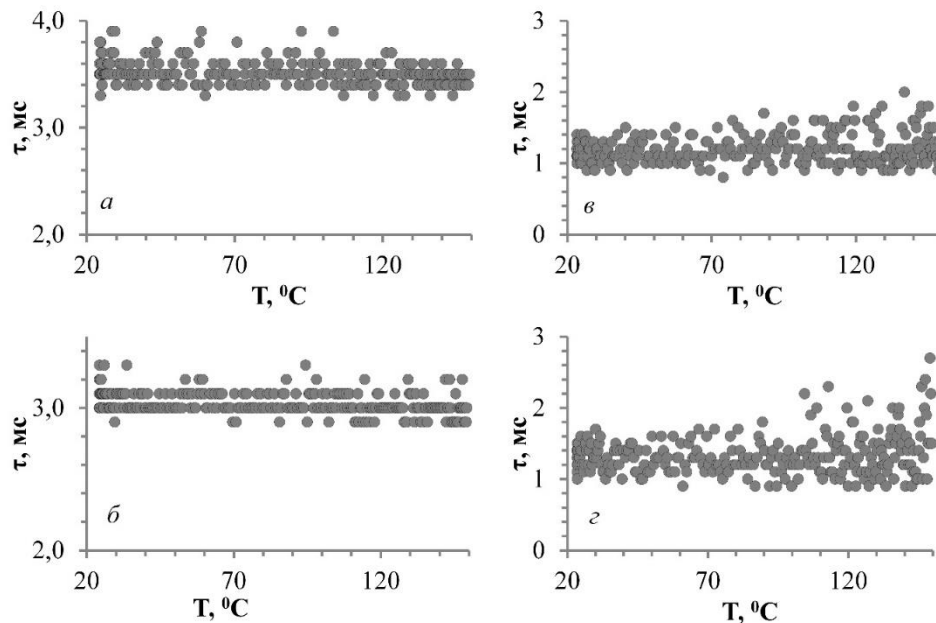


**Рисунок 3.15** – Локальный спектр кинетик люминесценции образца 1 при  $T = 300 \text{ K}$  [124]

При некоторых соотношениях концентраций  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  (кристаллографический радиус у  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  много больше, чем у  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Li}^+$ ) в структуре ниобата лития происходит изменение параметров кристаллической решетки и образование одного типа центров люминесценции, что и подтверждается в работах [172; 184]. Однако при дополнительной соактивации таких кристаллов ионами  $\text{Mg}^{2+}$  может появляться дополнительная полоса в спектре поглощения на 907 нм, ассоциируемая с другим центром люминесценции [185]. Для исследования вопроса о наличии нескольких типов центров люминесценции проведена нормировка интенсивности кинетик люминесценции на единицу вдоль всего спектра (1480–1680 нм) [124], а затем логарифмирование нормированного спектра кинетик люминесценции. После этого осуществлен анализ результата в температурном диапазоне 300...473 К. Для 1,5 мкм излучения вероятность перехода может отличаться для нескольких типов центров, которые спектрально также могут быть разделены. Полученный результат в данном интервале температур выглядел как линии одинакового наклона вдоль всего 1,5 мкм диапазона (1480–1680 нм) (рис. 3.16), что свидетельствует об усредненном

поведении возможных кристаллографически разнородных типов оптических центров. Аналогичная процедура для ниобата лития с хромом и при соактивации Mg, Zn дает существенно отличающиеся показатели [178; 179], хотя данные при низких температурах и магнитной зависимости, конечно, обеспечивают более точный результат [186]. Приведенный в статье [187] диапазон концентраций для  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  совпадает с аналогичными значениями в исследуемых кристаллах  $\text{Yb,Er:LiNbO}_3$  и  $\text{Er:LiNbO}_3$ , поэтому наличие кристаллографически разнородных типов оптических центров (в существенном количестве, превышающем уровень шума измерений при  $T > 300 \text{ K}$ ) не учитывалось.

На рисунке 3.16 представлена зависимость люминесцентного времени жизни от температуры на длине волны 1550 нм.

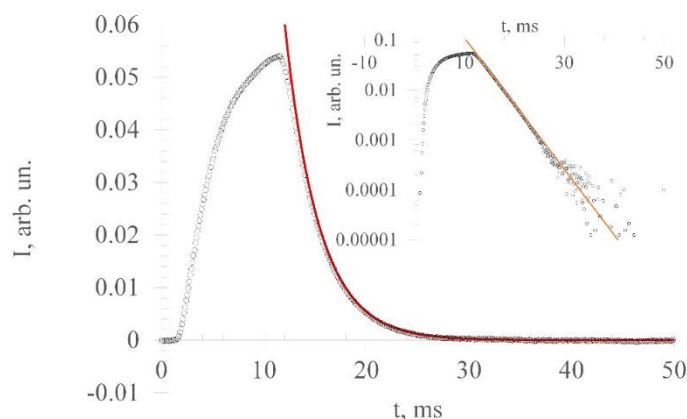


**Рисунок 3.16** – Зависимость изменения люминесцентного времени жизни от температуры: *а) точка 1, б) точка 2 (образец 1); в) точка 3, г) точка 4 (образец 2)* [124]

Люминесцентное время жизни определялось средствами программы Matlab, путем логарифмирования массива  $I(\lambda, T, t)$  и определения люминесцентного времени жизни возбужденного состояния на конечных участках кинетик затухания люминесценции (рис. 3.17). Для образца ниобата лития, активированного ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ , время жизни различно при изменении соотношения концентрации активных ионов (рис. 3.16(а,б)), кроме того, при изменении температуры образцов от 300 до

473 К прослеживается слабый тренд на уменьшение люминесцентного времени жизни.

Для образца ниобата лития, активированного только ионами  $\text{Er}^{3+}$  (рис. 3.16(в,г)), следует отметить зашумленность на высокотемпературном участке графиков вследствие уменьшения интенсивности люминесценции, а также отсутствие какого-либо выраженного тренда изменения люминесцентного времени жизни.

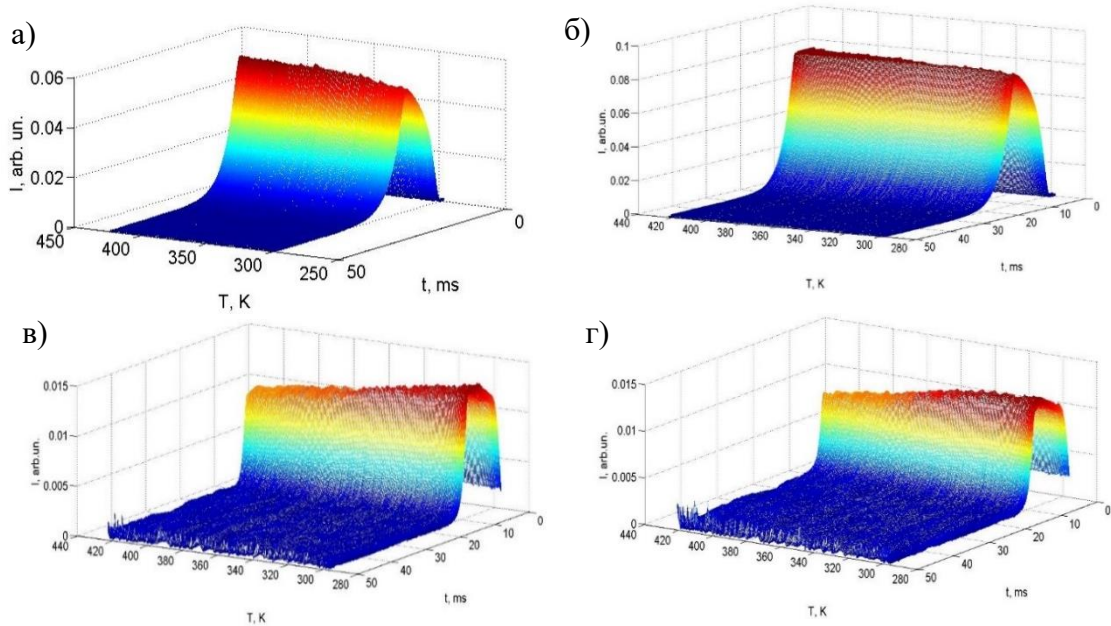


**Рисунок 3.17** – Типичная кинетика люминесценции и ее логарифм [124]

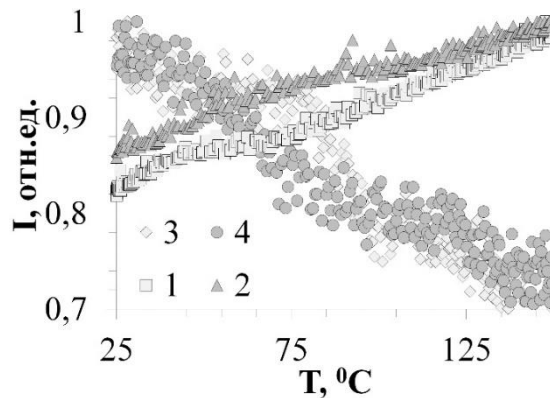
При выделении из полученных массивов температурных спектров кинетик для различных образцов сечений вида  $I(T,t)$  на длине волны 1550 нм получаются графики, представленные на рисунке 3.18. Для образца ниобата лития, содержащего и доноры, и акцепторы, при повышении температуры от 300 до 473 К наблюдается увеличение интенсивности кинетик люминесценции (рис. 3.18(а,б)), а для образца, активированного только ионами  $\text{Er}^{3+}$ , наблюдается снижение интенсивности люминесценции в полуторамикронном диапазоне при повышении температуры (рис. 3.18(в,г)). Это является одним из факторов увеличения ошибки при определении люминесцентного времени жизни на высокотемпературном участке на рисунке 3.18(в,г).

При анализе среза этих массивов температурных кинетик люминесценции в плоскости времени, проходящей через значение 9 мс от начала лазерного импульса накачки, получают кривые, отображенные маркерами на рисунке 3.19. Такой же результат получится при формировании из массива температурных спектров кинетик сечением по времени трехмерного массива  $I(\lambda,T)$ , что будет также свидетельствовать о равномерном по спектру нарастании или снижении интенсивности

люминесценции, подтверждая существование одного типа центров люминесценции в исследуемых кристаллах.



**Рисунок 3.18** – Температурный спектр кинетик люминесценции на длине волны 1550 нм [124]: а) точка 1, б) точка 2 (образец 1); в) точка 3, г) точка 4 (образец 2)



**Рисунок 3.19** – Зависимости изменения интенсивности люминесценции на длине волны 1550 нм от температуры для точек 1–2 (образец 1) и точек 3–4 (образец 2) [124]

Из рисунка 3.19 (кривые 3, 4) видно, что для образца, активированного ионами  $\text{Er}^{3+}$ , с ростом температуры характер изменения интенсивности люминесценции имеет одинаковый вид и линейный тренд для точек с различной концентрацией оптических центров. В то же время для образца ниобата лития, активированного ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ , линейные тренды направлены на увеличение интенсивности с ростом температуры и имеют некоторые отличия между собой (кривые 1, 2 на рис. 3.19).

Как видно из приведенных экспериментальных данных, спектрально-кинети-ческие свойства кристаллов  $\text{Yb,Er:LiNbO}_3$ ,  $\text{Er:LiNbO}_3$  в исследованном диапазоне температур значительно отличаются друг от друга. Тенденция уменьшения люми-несцентного времени жизни  $\text{Er}^{3+}$  в области 1,5 мкм с ростом температуры объясняется сокращением времени жизни возбужденного уровня  $^4\text{I}_{11/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$  и увеличением скорости безызлучательного переноса энергии электронного возбуж-дения от  $\text{Yb}^{3+}$  к  $\text{Er}^{3+}$ . В пользу этого свидетельствует и анализ изменения интен-сивности люминесценции от температуры в полуторамикронном диапазоне (с увеличением температуры до 473 К интенсивность увеличивается на 15–20 %). В то же время анализ температурных спектров кинетик ниобата лития, активирован-ного только ионами  $\text{Er}^{3+}$  (кривые 3 и 4 на рис. 3.18), свидетельствует о возрастании роли ап-конверсии с повышением температуры кристалла и увеличением доли безызлучательных переходов.

Подобные выводы приводятся для нескольких точек на поверхности пластин, вырезанных из кристаллов  $\text{Yb,Er:LiNbO}_3$  и  $\text{Er:LiNbO}_3$ . Однако наличие градиента ионов-активаторов вдоль пластин позволяет формировать массив за счет добавле-ния канала позиционирования по длине пластин (в данном случае по концентрации оптических центров), массива температурных и концентрационных спектров кинетик. За счет выделения необходимых 3D, 2D или 1D проекций из полученного таким образом массива температурных и концентрационных спектров кинетик были установлены оптимальные температурные режимы работы и оптимальные соотношения концентраций ионов-активаторов для усиления оптического сигнала в полуторамикронном диапазоне.

На основе примененной методики измерения температурных спектров кинетик люминесценции обнаружено увеличение интенсивности люминесценции на 15–20 % в градиентно-активированных кристаллах  $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$  в температур-ном интервале от 300 до 473 К и снижение интенсивности полуторамикронной люминесценции на 30 % в градиентно-активированных кристаллах  $\text{Er}^{3+}:\text{LiNbO}_3$  в том же температурном интервале. Предложенная методика исследований темпе-ратурных спектров кинетик люминесценции позволила установить различие в

характере изменения интенсивности полторамикронной люминесценции. Оказалось, что с ростом температуры (от 300 до 473 К) интенсивность люминесценции увеличивается на 20 % при значении соотношения концентраций оптических центров  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  равном 11 (точка 2 образца  $\text{Yb,Er:LiNbO}_3$ ) и на 15 % при изменении значения соотношения ионов  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  до 4 (точка 1 образца  $\text{Yb,Er:LiNbO}_3$ ).

Подобное поведение 1,5 мкм излучения ионов  $\text{Er}^{3+}$  в исследуемых образцах объясняется следующими факторами. Безусловно, одним из основных является перенос энергии с уровня  ${}^2\text{F}_{5/2}$  на уровень  ${}^4\text{I}_{11/2}$  и обратный перенос энергии с  $\text{Er}^{3+}$  на  $\text{Yb}^{3+}$ . Скорость прямого переноса приблизительно в 1,3 раза выше скорости обратного, как показано в работе [173], поэтому энергия электронного возбуждения, оказавшись в системе акцепторов, начинает релаксировать по другим каналам (кросс-релаксация, поглощение из возбужденного состояния, безызлучательный перенос на уровень  ${}^4\text{I}_{13/2}$ ). В случае кристаллов, активированных только ионами  $\text{Er}^{3+}$ , скорость обратного переноса в системе донор–акцептор не учитывается, как не учитывается и температурная зависимость обратного переноса энергии между уровнями  ${}^4\text{I}_{11/2}$  и  ${}^2\text{F}_{5/2}$ . Из рисунка 3.19 видно, что тушение 1,5 мкм люминесценции  $\text{Er}^{3+}$  без учета температурной зависимости скорости обратного переноса между уровнями  ${}^4\text{I}_{11/2}$  и  ${}^2\text{F}_{5/2}$  приводит к снижению наблюдаемой интенсивности излучения (кривые 3, 4 рис. 3.19). С другой стороны, увеличение интенсивности 1,5 мкм люминесценции в образцах с ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  свидетельствует о разной скорости релаксации возбуждения в системе  $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  [173; 179]. Повышение дезактивации уровня  ${}^4\text{I}_{11/2}$  вследствие кросс-релаксации, поглощения из возбужденного состояния, безызлучательной релаксации способствует уменьшению доли возбуждения (росту скорости дезактивации), передаваемой обратно в систему доноров ( ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ ). Рост интенсивности в исследуемом температурном интервале для данных образцов кристалла  $\text{Yb,Er:LiNbO}_3$  говорит о снижении доли обратного переноса энергии с  $\text{Er}^{3+}$  на  $\text{Yb}^{3+}$ .

Таким образом, проведены исследования оптических и нелинейно-оптических свойств выращенных градиентных кристаллов ниобата лития и ниобата калия, разработан модифицированный метод исследований оптических свойств



градиентных кристаллов ниобата лития в видимом и ИК-диапазоне, основанный на температурных исследованиях оптимальной концентрации доноров и акцепторов в лазерной градиентной по основным и примесным ионам среде.

### **3.3 Исследования выращенных градиентных монокристаллов в терагерцовом диапазоне 0,4...1,1 ТГц**

Важным методом косвенного контроля состава кристаллов ниобата лития и ниобата калия по основным и примесным компонентам может стать ТГц-спектроскопия. Кроме ценности самого качественного анализа однородности по составу кристаллов ниобата лития и ниобата калия развитие технологий получения нелинейно-оптических материалов открывает существенные преимущества практического использования устройств и компонентов на их основе, в частности терагерцовых устройств и технологий. Существует несколько методов генерации и детектирования ТГц-излучения, одна часть методов связана с преобразованием частоты из СВЧ-диапазона, другая – с преобразованием частоты вниз с помощью нелинейно-оптических преобразований [188–190]. При этом актуальной задачей является обеспечение фазового синхронизма или фазового квазисинхронизма в используемых в качестве нелинейной среды оптических материалах. Кроме того, актуальной задачей является повышение эффективности таких нелинейно-оптических преобразований и связанный с этим вопрос о коэффициенте поглощения генерируемого ТГц-излучения в нелинейно-оптическом материале и температурной зависимости этого параметра.

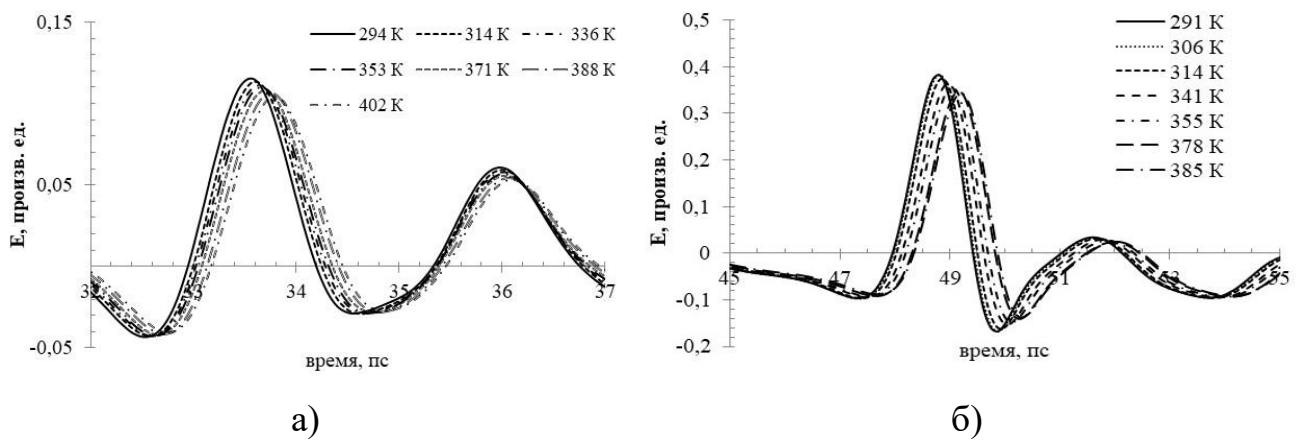
Однако существуют и слабые стороны практического применения данного нелинейно-оптического материала в качестве среды для генерации ТГц-излучения – его низкая лучевая стойкость к лазерному излучению накачки [191], что, несомненно, ограничивает мощность применяемых лазеров, а следовательно, ограничивает и эффективность генерации ТГц-излучения. Одним из способов повышения лучевой стойкости является активирование кристаллов ниобата лития ионами нефоторефрактивной примеси (магния, скандия, цинка) [192].

Другой пример нелинейно-оптического материала семейства перовскитов – ниобат калия. В этом случае возникают трудности уже на этапе получения, поскольку фазовая диаграмма ниобата калия сложнее и разнообразнее фазовой диаграммы ниобата лития [40]. Однако высокие значения нелинейно-оптических коэффициентов и ожидаемая высокая эффективность генерации излучения ТГц-диапазона заставляет при этом обратить внимание на температурную зависимость свойств ниобата калия в данном спектральном диапазоне [193].

Исследованиям ТГц-спектров ниобата лития посвящен ряд работ [134; 168; 194–196]. Одним из используемых методов являлась спектроскопия дальнего ИК-диапазона [168], которая позволила установить закономерности коэффициента поглощения и показателя преломления в ТГц-диапазоне, однако не всегда достигалась однозначность полученных данных. В других работах [146; 195; 196] речь идет о TDS (time-domain spectroscopy – спектроскопии с временным разрешением) методах генерации ТГц-излучения полупроводниковыми антеннами после накачки лазерными импульсами фемтосекундной длительности. В работах [146; 195; 196] приводится сравнение температурной зависимости показателей преломления и коэффициентов поглощения кристаллов ниобата лития, выращенных традиционным методом Чохральского, при соактивации кристаллов различной концентрацией ионов магния для снижения фоторефракции. Однако сочетание нелинейно-оптических свойств матрицы и лазерных свойств ионов-активаторов может эффективнее осуществлять взаимодействие между ТГц-диапазоном, с одной стороны, и видимым, ближним и средним ИК-диапазонами, с другой стороны. Поэтому в данной работе исследуются ТГц-спектры поглощения и преломления кристаллов ниобата лития и ниобата калия, полученных модифицированным методом Чохральского с жидкостной подпиткой при дополнительной соактивации ионами эрбия, иттербия и хрома (см. гл. 2) [104]. Стартовый состав  $x$  ( $\text{Li}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{2-5x}$ ) по литию в ниобате лития составлял  $x = 1,17 \dots 1,19$ . При выращивании кристаллов ниобата калия стартовый состав по калию составлял  $x = 1,14$ . Таким же способом были выращены кристаллы ниобата лития, активированные ионами  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ . Дело в том, что данные ионы, с одной стороны, служат реперами скачкообразного изменения в кристаллическом окружении, с другой стороны, влияют на параметры

излучения накачки, его усиление или ослабление, путем распределенного усиления (за счет внутриатомных переходов ионов-активаторов) и распределенного нелинейно-оптического преобразования в кристалле, что способствует повышению эффективности генерации в требуемом диапазоне [160; 197].

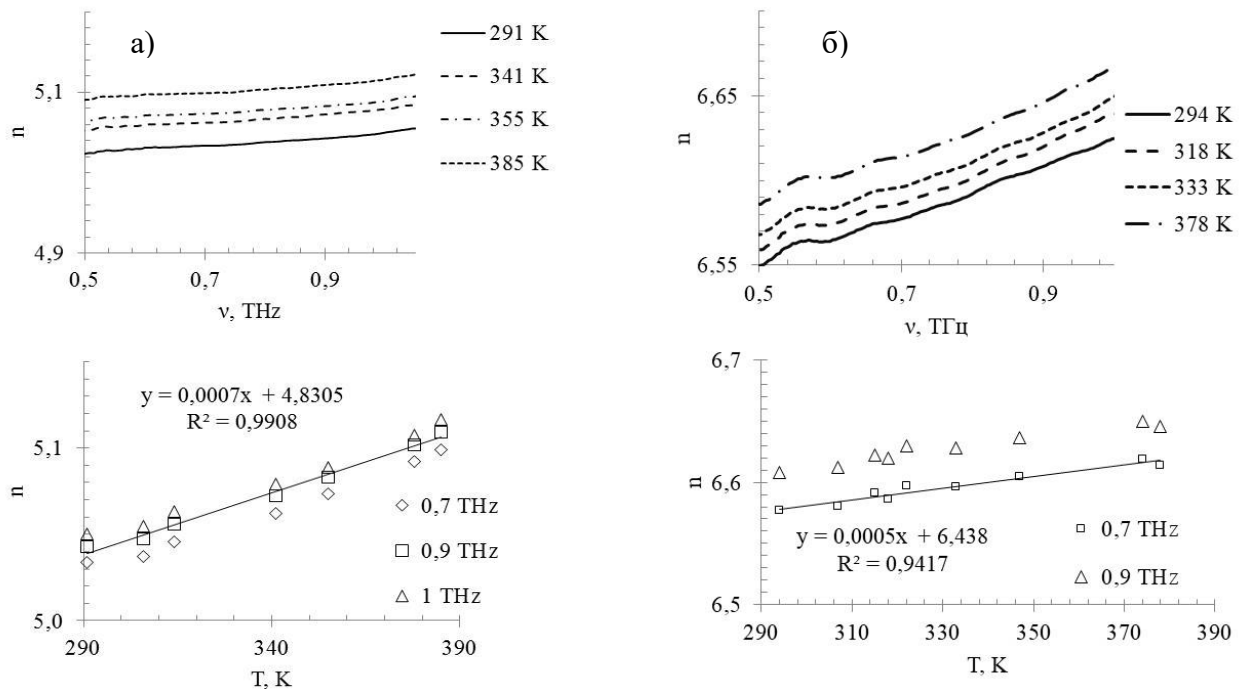
После выращивания кристаллов (см. гл. 2)  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{Cr}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Er}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}:\text{LiNbO}_3$  производилась их резка, кристаллографическое ориентирование и полировка для уменьшения рассеивания при измерениях в видимом и ТГц-диапазоне спектра. Далее образцы выращенных кристаллов помещались в терагерцовый спектрограф TeraK15Kit (Menlo Systems) с возможностью изменения температуры образца во время измерений. Полученные температурные зависимости изменения фемтосекундного лазерного импульса после прохождения образцов кристаллов представлены на рисунке 3.20, где наблюдается, что с увеличением температуры происходит смещение импульса по временной шкале (задержки) и уменьшение его амплитуды. Дальнейшая обработка формы импульсов производилась в программной части спектрографа.



**Рисунок 3.20** – Лазерный импульс при различной температуре после прохождения: а) кристалла  $\text{KNbO}_3$ ; б) кристалла  $\text{LiNbO}_3$  (X-срез) [146]

Типичный вид полученных зависимостей показателя преломления от частоты и температуры в ТГц-диапазоне приведен на рисунках 3.20–3.22. Видно, что при повышении температуры исследуемых кристаллов показатель преломления в ТГц-диапазоне увеличивается, и это относится ко всему ряду исследуемых кристаллов в температурном диапазоне 290...390 К. Однако скорость увеличения значений показателя преломления с ростом температуры оказывается разной для исследуемых

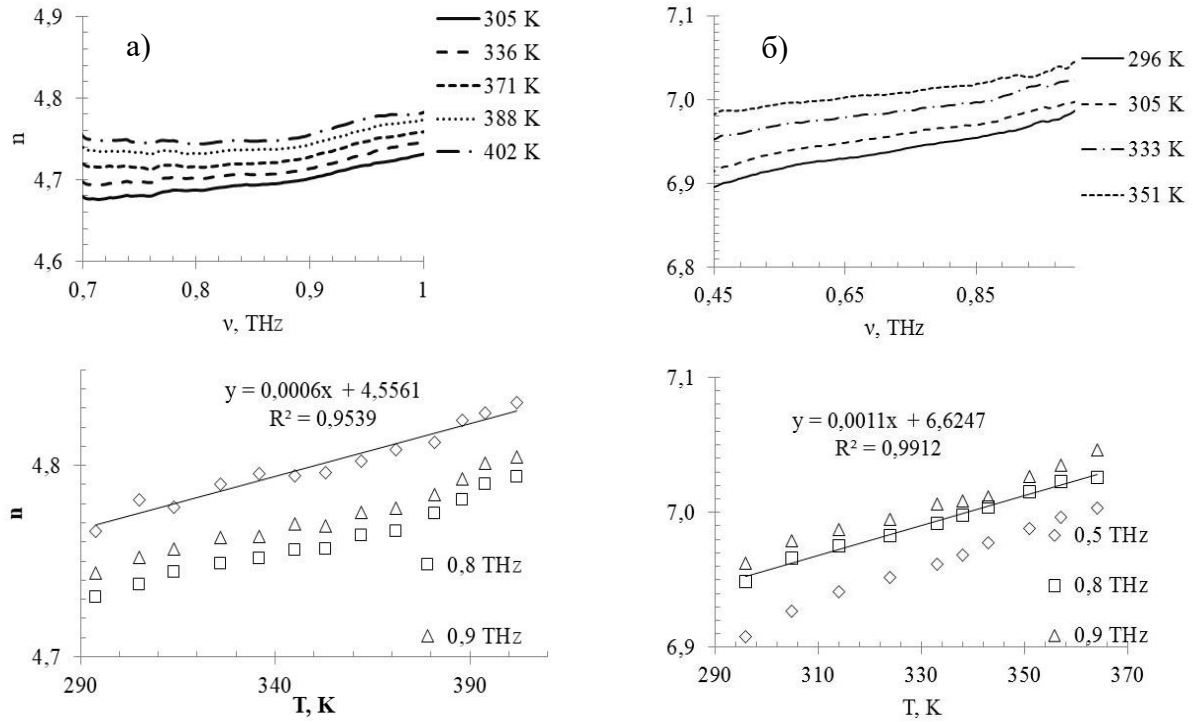
кристаллов (рис. 3.21–3.23, нижние). На вставках рисунков 3.21–3.23 приводятся аппроксимирующие выражения зависимости показателя преломления от температуры для произвольно выбранной частоты ТГц-диапазона (аппроксимирующая линия для соответствующей частоты, к которой относится выражение, обозначена на рисунке). Построенные линейные тренды по диапазону изменения температуры на выбранных произвольным образом частотах, например, 0,7 ТГц, 0,9 ТГц, 1 ТГц, имеют различный коэффициент наклона в зависимости от типа кристаллической матрицы (ниобат лития или ниобат калия), от вида кристаллографической ориентации для ниобата лития (X-срез или Z-срез), от вида примеси, точнее ее кристаллографического радиуса и степени искажения кристаллической решетки ниобата лития (ионы  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ).



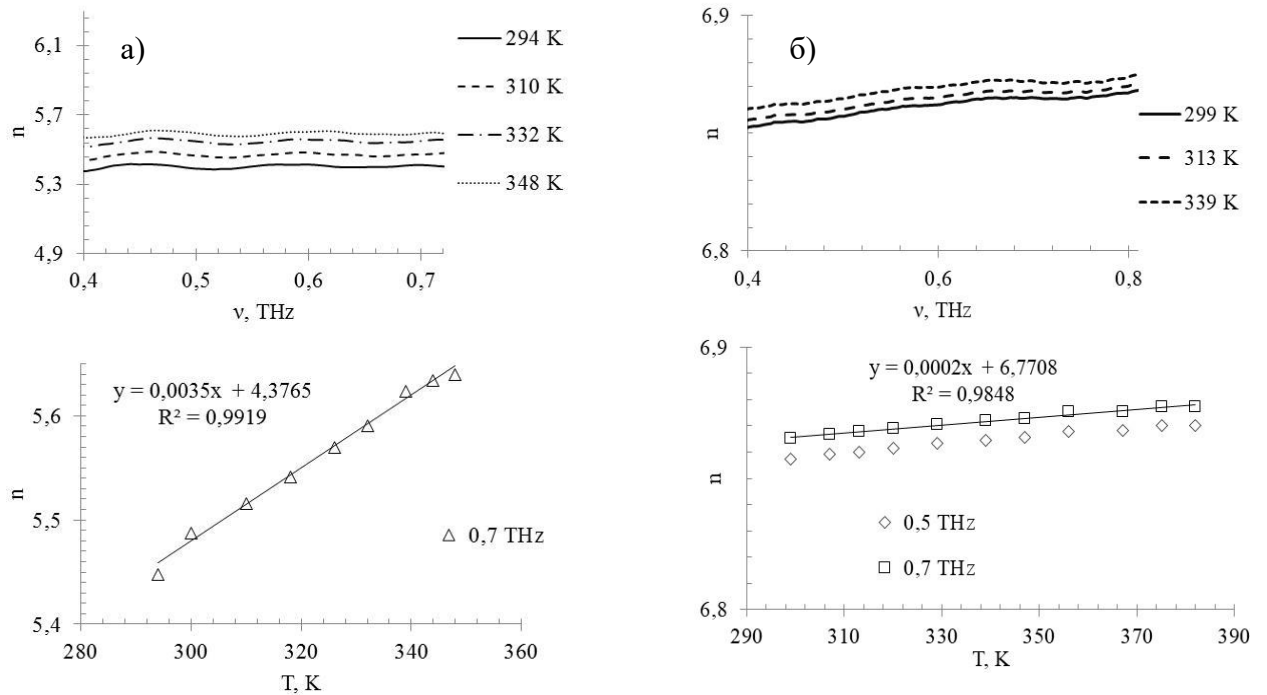
**Рисунок 3.21** – Температурная зависимость показателя преломления  $\text{LiNbO}_3$ :  
а) X-срез; б) Z-срез [146]

На рисунке 3.21 представлены температурные зависимости показателя преломления для пластин ниобата лития, вырезанных из одного кристалла. На рисунке 3.21(а) – температурная зависимость для пластины, вырезанной (после кристаллографической ориентировки кристалла) вдоль оси роста Z, перпендикулярно направлению одной из вециналий. На рисунке 3.21(б) – температурная зависимость для пластины, вырезанной из той же части кристалла, что и X-срез, только

ориентированной перпендикулярно оси роста  $Z$ . Т. е. рисунок 3.21(б) отражает температурную зависимость показателя преломления для обыкновенной волны  $n_o$ , а рисунок 3.21(а) – для необыкновенной волны  $n_e$ .



**Рисунок 3.22** – Температурная зависимость показателя преломления,  $Z$ -срез: а)  $KNbO_3$ ; б)  $Yb:LiNbO_3$  [146]



**Рисунок 3.23** – Температурная зависимость показателя преломления: а)  $Yb,Er:LiNbO_3$   $X$ -срез; б)  $Cr:LiNbO_3$   $Z$ -срез [146]

При сравнении абсолютных значений показателей преломления для обыкновенного и необыкновенного луча видно, что в ТГц-диапазоне двулучепреломление для отрицательного одноосного кристалла ниобата лития, выращенного модифицированным методом Чохральского с жидкостной подпиткой, составляет 1,4...1,5, что в процентном отношении, по сравнению с показателем преломления для обыкновенной волны, составляет 21–22 %. Такая величина двулучепреломления в ТГц-диапазоне почти в пять раз больше в процентном отношении двулучепреломления в видимом диапазоне.

Другой особенностью представленных на рисунке 3.21 показателей преломления является более сильная чувствительность к температурным изменениям для ниобата лития X-среза в ТГц-диапазоне  $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , чем для ниобата лития Z-среза (обыкновенная волна). В случае видимого и ближнего ИК-диапазона из уравнений Сельмейера следует обратная зависимость – крайне слабая температурная чувствительность для необыкновенного луча по сравнению с обыкновенным лучом.

Измерения температурной зависимости показателя преломления для ниобата калия производились на неориентированных образцах толщиной 1 мм (рис. 3.22(а)). Из зависимости видно, что значение показателя преломления для ниобата калия составляет 4,68...4,72 в диапазоне 0,7...1 ТГц (рис. 3.22(а)). При нагревании пластины показатель преломления увеличивается, линейная аппроксимация на частоте 1 ТГц дает температурный коэффициент показателя преломления  $(0,6 \pm 0,04) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , что является промежуточным значением между полученными значениями для Z- и X-среза ниобата лития, выращенного таким же способом Чохральского с жидкостной подпиткой.

На рисунке 3.22(б) приведена температурная зависимость Z-среза ниобата лития, активированного 1 мол.%  $\text{Yb}^{3+}$ . Видно, что значения показателя преломления при комнатной температуре изменяются от 6,90 до 6,95 при изменении частоты от 0,5 до 1 ТГц. Данное изменение по частоте абсолютного значения показателя преломления соответствует аналогичному изменению в случае Z-среза неактивированного ниобата лития (рис. 3.21(б)), однако линейная аппроксимация температурной зависимости показателя преломления для необыкновенной волны дает почти

вдвое больший температурный коэффициент показателя преломления  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , что свидетельствует о большей температурной чувствительности показателя преломления в случае активации кристаллов относительно «крупными» ионами  $\text{Yb}^{3+}$ .

На рисунке 3.23(а) представлена температурная зависимость показателя преломления в ТГц-диапазоне для кристалла ниобата лития, активированного ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ . Видно, что для X-среза линейная аппроксимация температурной зависимости показателя преломления приводит к температурному коэффициенту  $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , что в пять раз превосходит аналогичный температурный коэффициент показателя преломления для X-среза неактивированного ниобата лития и свидетельствует о существенном изменении в кристаллографическом окружении ионов-активаторов.

Полученные температурные зависимости показателей преломления в ТГц-диапазоне для исследуемых кристаллов, выращенных модифицированным методом Чохральского с жидкостной подпиткой, сведены в таблицу 3.2.

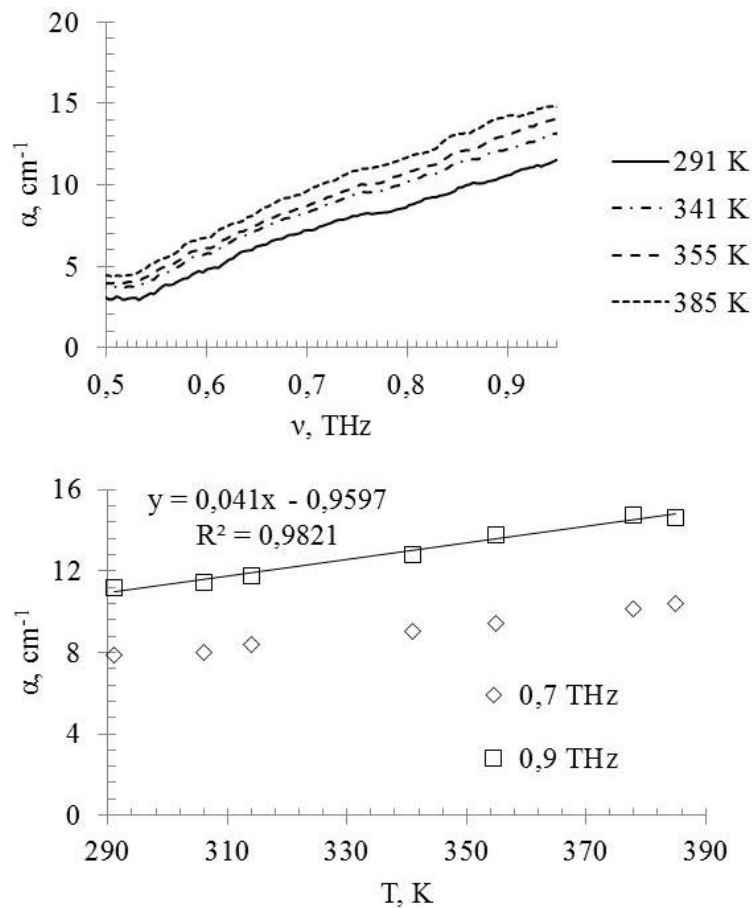
**Таблица 3.2** – Значения показателей преломления при  $T = 300 \text{ K}$

	срез	n	$\nu$ , THz	$\Delta n/\Delta T, \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
$\text{LiNbO}_3$	Z	6,44	0,7	0,5
	X	4,83	0,9	0,7
$\text{Yb}:\text{LiNbO}_3$	Z	6,62	0,8	1,1
$\text{Yb,Er}:\text{LiNbO}_3$	X	4,37	0,7	3,5
$\text{Cr}:\text{LiNbO}_3$	Z	6,77	0,7	0,2
$\text{KNbO}_3$	X	4,56	1	0,6

Обращает на себя внимание значение температурного коэффициента, полученное аппроксимацией температурной зависимости показателя преломления, для ниобата лития с хромом. Хром по размерам сопоставим с кристаллографическими размерами ионов лития и ниобия и при некоторых концентрациях может занимать обе указанные позиции кристаллической матрицы [145]. В данной работе исследовался кристалл ниобата лития с хромом, с ионами хрома в позиции лития (кристалл зеленого цвета, в отличие от ниобата лития с хромом, занимающим

кристаллографические позиции ниобия (рис. 3.23(б)), кристаллом красного цвета). И в случае использования ионов хрома как активатора температурный коэффициент показателя преломления существенно уменьшался (становился даже ниже аналогичного значения для неактивированного кристалла) и составлял  $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Подобный анализ температурной зависимости проводился и для коэффициента поглощения исследуемых образцов в ТГц-диапазоне. На рисунке 3.24 представлена температурная зависимость коэффициента поглощения для ниобата лития X-срез. Видно, что на частоте 0,9 ТГц значение показателя поглощения изменяется от 12 до 15  $\text{см}^{-1}$ , причем низкочастотные сигналы обладают меньшим значением температурного коэффициента (рис. 3.24, точки 0,7 ТГц и 0,9 ТГц).

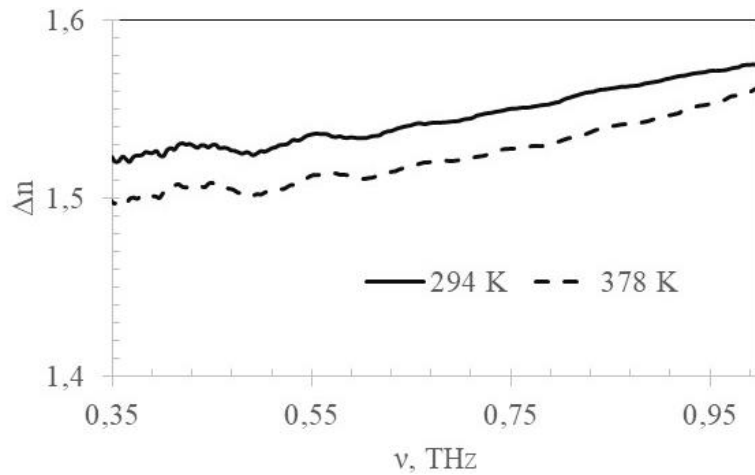


**Рисунок 3.24** – Температурная зависимость коэффициента поглощения  $\text{LiNbO}_3$  X-срез [146]

Проведенные измерения спектров показателя преломления позволили построить кривую двулучепреломления выращенных кристаллов ниобата лития в ТГц-диапазоне и ее температурную зависимость (рис. 3.25). Видно, что величина



двулучепреломления с ростом температуры уменьшается, причем в области высоких частот (1 ТГц) уменьшение двулучепреломления менее выражено, нежели в области 0,5 ТГц.



**Рисунок 3.25** – Температурная зависимость разницы показателей преломления Z- и X-срезов  $\text{LiNbO}_3$  [146]

Данный факт отражает различную температурную зависимость показателей преломления для обыкновенной и необыкновенной волн и может использоваться при расчетах эффективности температурной подстройки условий синхронизма взаимодействующих волн. Условия температурной подстройки в ИК-диапазоне определяются из уравнений Сельмейера, в ТГц-диапазоне также в ряде работ указывались температурные зависимости показателя преломления от частоты [195; 196], полученные результаты демонстрируют влияние иона активатора на условия согласования взаимодействующих волн. Известные волоконные эрбиевые лазеры, способные формировать импульсы фемтосекундной длительности в режиме синхронизации мод, требуют высокой стабильности, и полученные результаты рассматриваются как экспериментальные данные по влиянию температуры на условия синхронизма в ТГц-диапазоне частот.

Из полученных результатов следует, что максимально наблюдаемый температурный коэффициент показателя преломления  $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  сопоставим со значением температурного коэффициента показателя преломления для условий фазового синхронизма в ИК-диапазоне для ниобата лития. Также из полученных значений температурной дисперсии показателей преломления для ниобата лития и

ниобата калия следует, что обеспечение температурной стабильности при генерации излучения разностной частоты одновременно способствует температурной стабильности одного порядка и в ТГц-диапазоне.

Использование ниобата калия в качестве нелинейно-оптической среды для генерации излучения в ТГц-диапазоне характеризуется температурным коэффициентом показателя преломления, сопоставимым с температурным коэффициентом показателя преломления ниобата лития [146]. При этом нелинейно-оптические свойства ниобата калия (величина его нелинейного коэффициента) превосходят аналогичный показатель для ниобата лития, что позволяет использовать меньшую длину взаимодействия. Активирование же ниобата лития традиционными лазерными ионами с целью сочетания свойств нелинейно-оптической среды со средой для усиления оптических сигналов за счет внутриатомных переходов существенно увеличивает температурный коэффициент показателя преломления, нарушая стабильность фазового синхронизма и квазисинхронизма взаимодействующих волн.

### **Выводы к главе 3**

1 Установлено, что в спектре КР выращенных кристаллов ниобата калия наблюдается только одна линия, расположенная на  $834 \text{ см}^{-1}$  и отвечающая валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода, что свидетельствует о равноценности в структуре одноименных мостиков  $\text{V}_1\text{-O}$  и  $\text{V}_2\text{-O}$  при эквивалентном расположении подавляющего большинства соответствующих одноименных катионов внутри кислородных октаэдров.

2 Разработан новый метод исследований оптических свойств выращенных градиентных кристаллов ниобата калия и ниобата лития в видимом и ИК-диапазоне, основанный на температурных исследованиях оптимальной концентрации доноров и акцепторов ( $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ) в лазерной градиентной по основным и примесным ионам нелинейно-оптической среде ( $\text{LiNbO}_3$ ).

3 Впервые в градиентно-активированных нелинейно-оптических кристаллах  $\text{Yb,Er:LiNbO}_3$  обнаружено увеличение интенсивности люминесценции на 15–20 % в температурном интервале от 300 до 473 К и снижение интенсивности полуторамикронной люминесценции на 30 % в градиентно-активированных нелинейно-

оптических кристаллах  $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$  в том же температурном интервале, что связано со снижением доли обратного переноса энергии с Er на Yb.

4 Впервые установлено, что использование ниобата калия в качестве нелинейно-оптической среды для генерации излучения в ТГц-диапазоне характеризуется температурным коэффициентом показателя преломления, сопоставимым с температурным коэффициентом показателя преломления ниобата лития  $\Delta n/\Delta T = (0,6 \pm 0,04) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

5 Впервые обнаружена закономерность, что активирование ниобата лития традиционными лазерными ионами  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  для сочетания свойств нелинейно-оптической среды со средой для усиления оптических сигналов за счет внутриатомных переходов существенно увеличивает температурный коэффициент показателя преломления в ТГц-диапазоне  $\Delta n/\Delta T$  с  $0,7 \cdot 10^{-3}$  до  $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

## **Глава 4. Разработка и исследование фотонных элементов в градиентных сегнетоэлектриках (ниобат лития, ниобат калия)**

### **4.1 Физико-математическое моделирование оптической схемы и режима работы градиентного PPLN-преобразователя**

Основные результаты исследований автора по разработке физико-математической модели оптической схемы и режима работы фотонного устройства на основе градиентного PPLN были опубликованы в [104; 198–204].

Для выявления закономерности влияния концентрационного профиля / градиента концентрации примесных центров  $K^+/Li^+$  на оптические свойства кристаллов ниобата лития и ниобата калия и функциональных структур на их основе рассмотрим принцип построения устройства преобразования оптического излучения.

Известно применяемое для генерации второй гармоники (ГВГ) фотонное устройство преобразования оптического излучения – удвоитель частоты на основе периодически поляризованного ниобата лития (PPLN) с постоянно заданным периодом поляризации сегнетоэлектрика [4; 71; 205–211]. Преобразователь оптического излучения содержит элементы: источник опорного излучения, активный элемент, корректор ввода оптического излучения. Устройство получило широкое распространение за счет простоты и надежности реализации, но в то же время в нем имеется недостаток: невозможность подстройки градиента вектора волновой расстройки, влияющего на эффективность оптических преобразований. Устройство, в котором имеется постоянно заданный период поляризации активного элемента, не позволяет производить непрерывную перестройку по длинам волн. Единственно возможная подстройка – это дискретная, ограниченная заранее заданной регулярной доменной структурой [206].

Широкое распространение получил преобразователь оптической частоты на основе ниобата лития, в котором подстройка рассогласования волнового вектора взаимодействия результирующих волн происходит за счет изменения периода доменов структуры нелинейного оптического кристалла [206]. Преобразователь

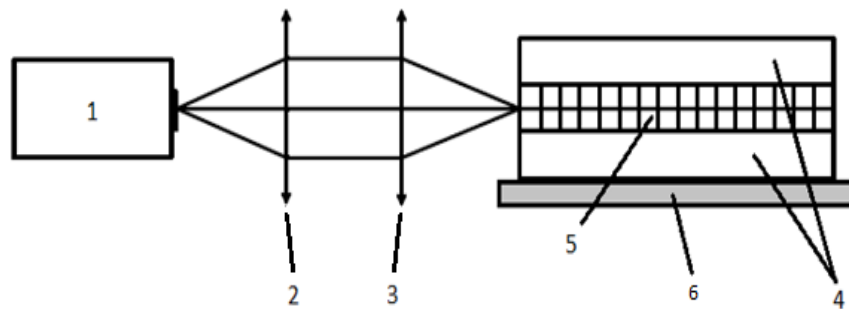
содержит элементы: источник опорного излучения, активный элемент, корректор ввода оптического излучения. Фотонное устройство, в котором имеется нерегулярный период доменной структуры активного элемента, производит непрерывную перестройку по длинам волн в оптическом диапазоне прозрачности материала. К недостаткам следует отнести эффекты частичного внутреннего отражения опорного излучения на каждой границе доменов. Это приводит к снижению эффективности преобразования, определяемой френелевскими потерями, поскольку оптическое излучение в рассматриваемых преобразователях вводится не под углом  $90^\circ$  к нерегулярной доменной структуре, что связано с особенностями геометрии активных элементов таких устройств [207].

Также известен источник терагерцовых и миллиметровых волн, который содержит источник опорного сигнала (полупроводниковый лазер), внешний резонатор, активный оптический элемент [212]. Устройство предназначено для преобразования оптического излучения и генерации второй гармоники. Активный элемент прототипа выполнен из периодически поляризованного ниобата лития и имеет «веерную» (fan-out) доменную структуру, период которой варьируется, например, в пределах 27...30 мкм [213]. Эффекты частичного внутреннего отражения опорного излучения наблюдаются на границах доменных структур, что приводит к снижению эффективности преобразования. В веерной конфигурации PPLN оптическое излучение вводится не под углом  $90^\circ$  к доменной структуре [214; 215]. Неперпендикулярность ввода оптического излучения по отношению к доменной структуре и частичное отражение оптического сигнала от границ доменных структур увеличивают потери в активном элементе.

С целью снижения потерь опорного излучения в процессе его прохождения через структуру фотонного элемента на основе градиентного PPLN разработана оригинальная оптическая схема, представленная на рисунке 4.1 [203].

Устройство преобразования оптического излучения включает последовательно расположенные: источник опорного сигнала, в качестве которого использован ИК-лазер (импульсный или непрерывный), две двояковыпуклые линзы, металлический термостабилизационный держатель, активный элемент, микропозиционную

площадку регулирования геометрического места ввода опорного излучения (рис. 4.1). Линзы 2 и 3 симметричны относительно оптической оси и светопрозрачны. Активный элемент сверху и снизу закреплен металлическим термостабилизационным держателем, выполненным, например, в виде элемента Пельтье, на микропозиционной площадке регулирования геометрического места ввода опорного излучения. Кристалл, из которого выполнен активный элемент, получен способом, описанным в патенте [112].



*1 – источник опорного сигнала; 2, 3 – двояковыпуклые линзы; 4 – металлический термостабилизационный держатель; 5 – активный элемент;  
6 – микропозиционная площадка регулирования геометрического места ввода опорного излучения*

**Рисунок 4.1** – Блок-схема преобразователя оптического излучения на основе градиентного PPLN [203]

Активный элемент имеет форму прямоугольного параллелепипеда с плоскополированными гранями и выполнен из PPLN, имеющего регулярную доменную структуру с шагом 15 мкм (вдоль направления X), градиент концентрации ионов лития с неоднородным распределением соответствует формуле

$$\text{Li}_{a(y)}\text{Nb}_{b(y)}\text{O}_3, \quad (4.1)$$

где  $a(y) = p \cdot F(y)$ , где  $0,97 \leq a(y) \leq 1$ ,  $p - \text{const}$ ,  $0,1 \leq p \leq 1$ ,

$$F(y) = -0,028(y - 1)^2 + 1;$$

$$b(y) = 2 - a(y);$$

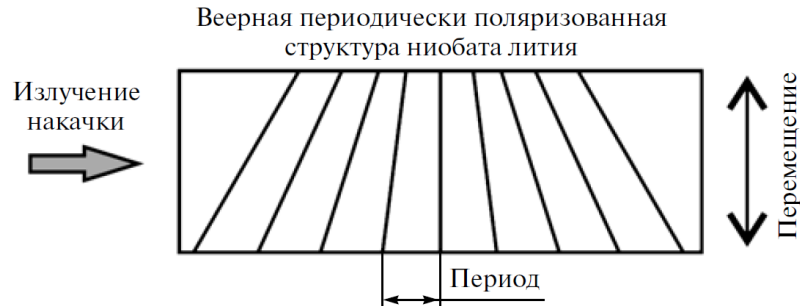
$y$  – пространственная координата, направленная по ширине активного элемента (см) в системе отсчета, берущей начало на боковой грани активного элемента. Ориентация доменов регулярной структуры активного элемента из градиентного ниобата лития параллельна входной грани активного элемента.

Процесс функционирования преобразователя оптического излучения на основе градиентного PPLN (рис. 4.1) осуществляется следующим образом. Оптическое излучение от источника излучения 1 вводится последовательно в систему линз 2, 3, за счет этого создается коллиматорный пучок оптического сигнала, вводимый в торец плоскополированной грани активного элемента 5. Микропозиционная площадка регулирования геометрического места ввода опорного излучения 6 производит пространственные электрические регулировки вдоль осей X, Y, Z, и тем самым изменяется зона ввода оптического излучения в торец активного элемента 5. Это позволяет изменять параметры преобразования оптического излучения в нем. Металлический термостабилизационный держатель 4 осуществляет отвод тепла от активного элемента 5 в процессе оптических преобразований, поддерживая температуру преобразователя на уровне  $30^{\circ} \pm 0,5^{\circ} \text{C}$ .

В качестве источника лазерного излучения 1 (рис. 4.1) используется полупроводниковый волоконный лазер Латус-К, длина волны излучения  $960 \pm 30 \text{ нм}$ , с регулируемой мощностью 0,1...18 Вт. Двояковыпуклая линза 2 (Thorlabs, LA1951-B) с фокусным расстоянием 25,4 мм, двояковыпуклая линза 3 (Thorlabs, LA1027-B) с фокусным расстоянием 125 мм. Расстояние от источника лазерного излучения 1 до двояковыпуклой линзы 2 составляет 2–25,4 мм, между линзой 2 и линзой 3 – 100 мм, расстояние от второй линзы 3 до активного элемента 5 равно 125 мм. Активный элемент 5 имеет геометрические размеры  $2 \times 10 \times 20 \text{ мм}$  (ZYX). В качестве металлического термостабилизационного держателя 4 используется термоэлектрический модуль Пельтье FROST-74, геометрические размеры  $40 \times 40 \text{ мм}$ .

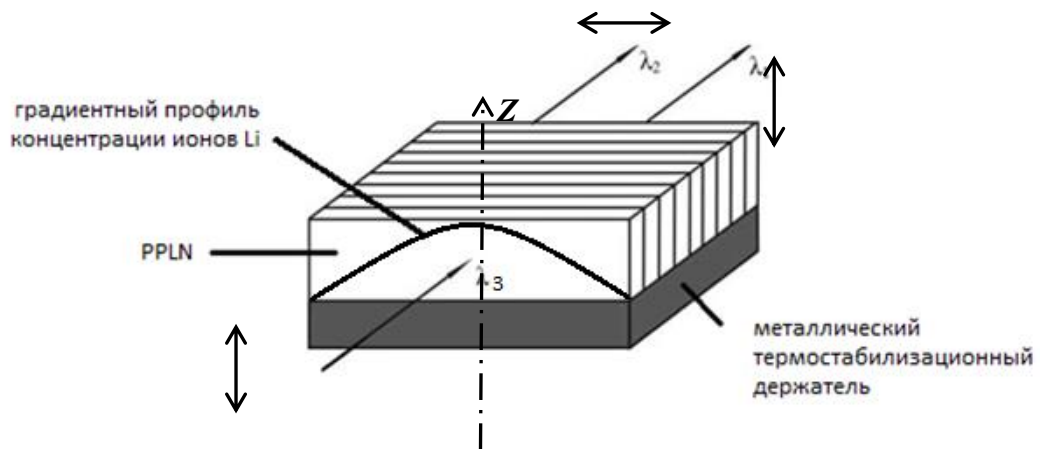
В отличие от известных решений [212] предложенная схема фотонного устройства преобразователя оптического излучения имеет активный элемент с градиентом концентрации ионов  $\text{Li}^+$  от 48,6 до 50 мол.%. Эффекты внутреннего отражения опорного излучения на границах регулярной доменной структуры менее выражены из-за перпендикулярности (в приближении плоских волн) регулярной доменной структуры. Также с помощью предложенной структуры преобразователя осуществляется одновременное преобразование на нескольких длинах волн или широкополосное преобразование геометрически расширенного пучка опорного

сигнала. Для сравнения на рисунке 4.2 представлен вид доменной структуры известного «веерного» (fan-out) типа активного элемента, также реализующего выполнение условий фазового квазисинхронизма для опорного лазерного излучения с непрерывной перестройкой по длине волны [213].



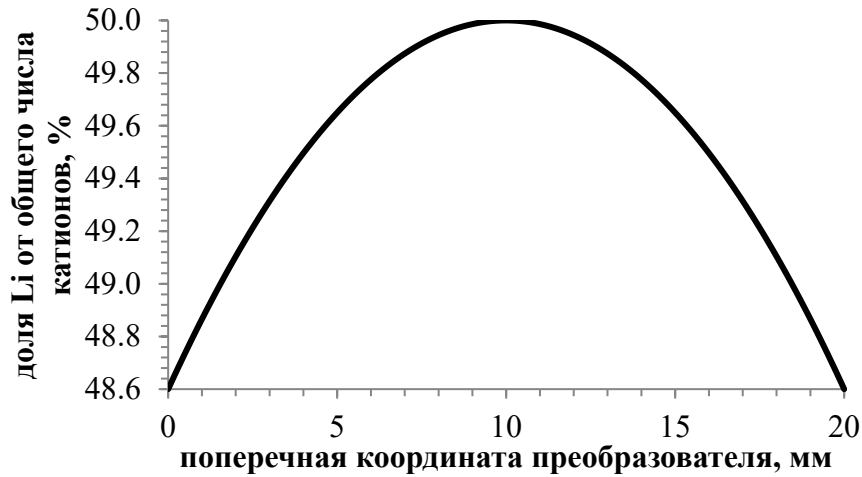
**Рисунок 4.2** – Схема структуры PPLN веерного типа [203]

На рисунке 4.3 изображена схема конструкции активного элемента градиентного типа. На рисунке 4.4 – профиль параболического градиента концентрации ионов лития с неоднородным распределением по ширине активного элемента. На рисунке 4.5 представлен расчетный график ГВГ для параболического градиента концентрации ионов лития с неоднородным распределением по ширине активного элемента. Рисунок 4.6 демонстрирует профиль линейного градиента концентрации ионов лития с неоднородным распределением по ширине активного элемента. Рисунок 4.7 – расчетный график преобразований для линейного градиента концентрации ионов лития с неоднородным распределением по ширине активного элемента.

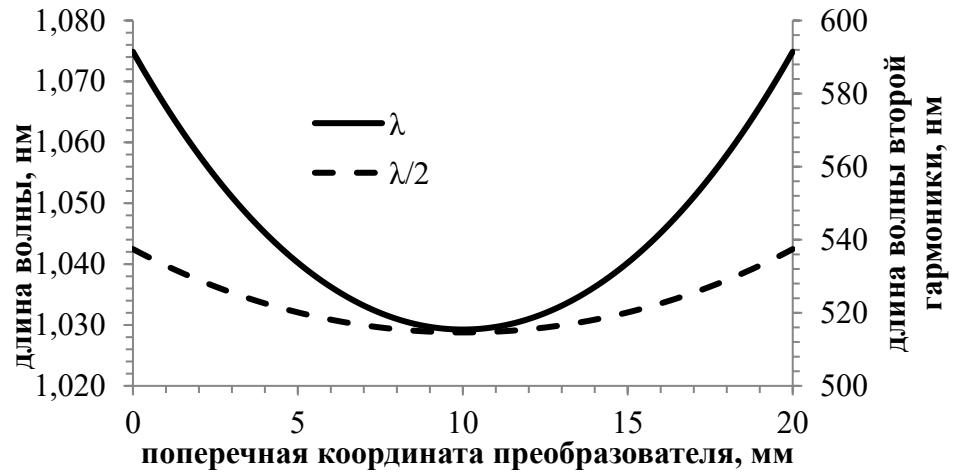


**Рисунок 4.3** – Внешний вид поперечно градиентного по концентрации  $\text{Li}^+$  PPLN [203]





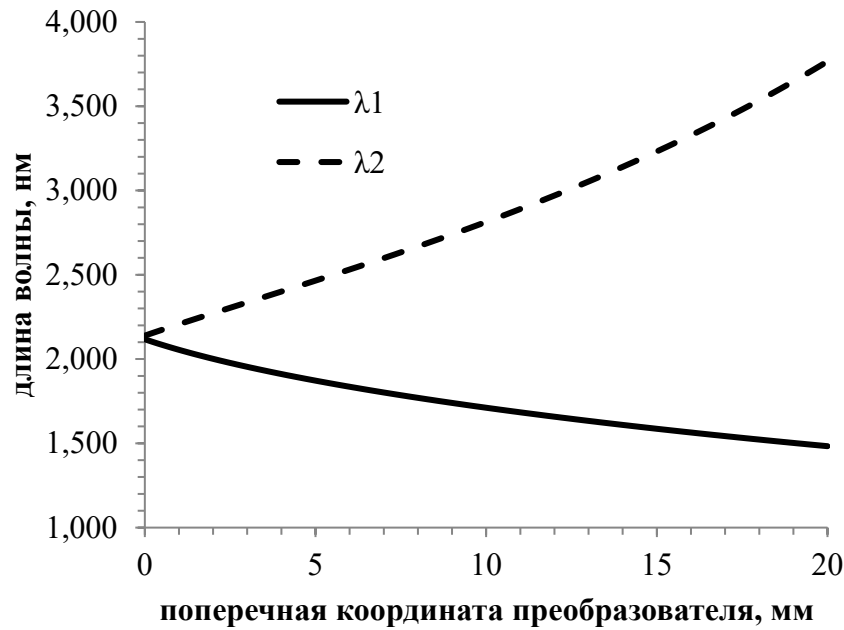
**Рисунок 4.4** – Характерное распределение концентрации Li<sup>+</sup> в PPLN по поперечной координате (параболический профиль) [203]



**Рисунок 4.5** – Зависимость длины волны опорного сигнала и его второй гармоники от поперечной координаты PPLN (параболический профиль) [203]



**Рисунок 4.6** – Распределение концентрации Li<sup>+</sup> в PPLN по поперечной координате (линейный профиль) [203]



**Рисунок 4.7** – Зависимость длины волны опорного сигнала и его второй гармоники от поперечной координаты PPLN (линейный профиль) [203]

Период регулярной доменной структуры активного элемента 5 (рис. 4.1) составляет 15 мкм. Начальная концентрация ионов лития от общего числа катионов в активном элементе 5 (рис. 4.1) соответствует конгруэнтному составу ниобата лития и составляет 48,6 %; конечная концентрация ионов лития соответствует стехиометрическому составу ниобата лития и составляет 50 % от общего числа катионов. Профиль параболического градиента концентрации ионов лития с неоднородным распределением по ширине активного элемента 5 (рис. 4.1) представлен на рисунке 4.5. Это результат физико-математического моделирования ГВГ для параболического профиля концентрации (рис. 4.4).

Физико-математическое моделирование для различных профилей концентрации лития, перпендикулярных направлению ввода излучения накачки, производилось с помощью уравнений [203], полученных на основе процесса ГВГ [205]:

$$\lambda_1 = 2\lambda_2, \quad (4.2)$$

$$\frac{2n(\lambda_1, c_{Li}(y))}{\lambda_1} - \frac{n(\lambda_2, c_{Li}(y))}{\lambda_2} = \frac{1}{\Lambda}, \quad (4.3)$$

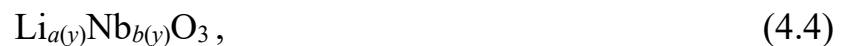
где  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – длины взаимодействующих волн;

$n(\lambda_i, C_{Li})$  – показатель преломления, определяется с помощью уравнений Сельмейера [216] для концентрации  $C_{Li}$  в точке преобразователя с поперечной координатой  $y$ ;

$L$  – период доменной структуры, сформированной в подложке.

Из графика ГВГ (рис. 4.5) активного элемента 5 устройства для осуществления ГВГ с опорным излучением с длиной волны 1040 нм необходимо ввести оптическое излучение в зону преобразователя с координатой, равной 15 мм. В таком случае на выходе преобразователя будет излучение второй гармоники на длине волны 520 нм. Для осуществления ГВГ с опорным излучением с длиной волны 1030 нм необходимо ввести оптическое излучение в зону с координатой преобразователя, равной 10 мм. Тогда на выходе преобразователя излучение на длине волны будет 515 нм. Для осуществления ГВГ с опорным излучением с длиной волны 1060 нм необходимо ввести оптическое излучение в зону преобразователя с координатой, равной 2 мм. Тогда на выходе преобразователя излучение на длине волны будет 530 нм. Таким образом, на длинах волн 1032...1075 нм предложенный преобразователь осуществляет ГВГ в диапазоне 516,25...537,5 нм, что составляет область перестройки 21,25 нм. Также с помощью предложенного устройства реализуется одновременная ГВГ на разных длинах волн по разным координатам по ширине активного элемента.

В качестве активного элемента 5 (рис. 4.1) рассмотрим ниобат лития с начальной концентрацией ионов  $Li^+$  от общего числа катионов, соответствующего конгруэнтному составу, и конечной концентрацией, соответствующей стехиометрическому составу. При линейном профиле градиента концентрации ионов  $Li^+$  (4.4) с неоднородным распределением по ширине активного элемента получается распределение, представленное на рисунке 4.7.



где  $a(y) = p \cdot F(y)$ , где  $0,97 \leq a(y) \leq 1$ ,  $p = 1$ ,  $F(y) = -0,972 + 0,014 \cdot y$ ;

$$b(y) = 2 - a(y);$$

$y$  – пространственная координата, направленная по ширине активного элемента (см) в системе отсчета, берущей начало на боковой грани активного элемента.

На рисунке 4.7 представлен график зависимости длины волны опорного излучения  $\lambda_1$  и излучения на длине волны второй гармоники  $\lambda_2$  в зависимости от поперечной координаты преобразователя PPLN для линейного профиля градиента концентрации. Как видно из рисунка 4.7, при введении опорного излучения длиной волны 1064 нм в координате преобразователя 5 мм на выходе активного элемента условия фазового квазисинхронизма удовлетворяют двум длинам волн 1900 нм и 2400 нм. При введении опорного излучения длиной волны 1064 нм в координате преобразователя 15 мм получается на выходе активного элемента две длины волны длиной 1600 нм и 3200 нм. Предложенный оптический элемент в диапазоне длин волн 1500...3750 нм производит перестройку вводимого оптического излучения и одновременную перестройку сразу на нескольких длинах волн по разным координатам по ширине активного элемента.

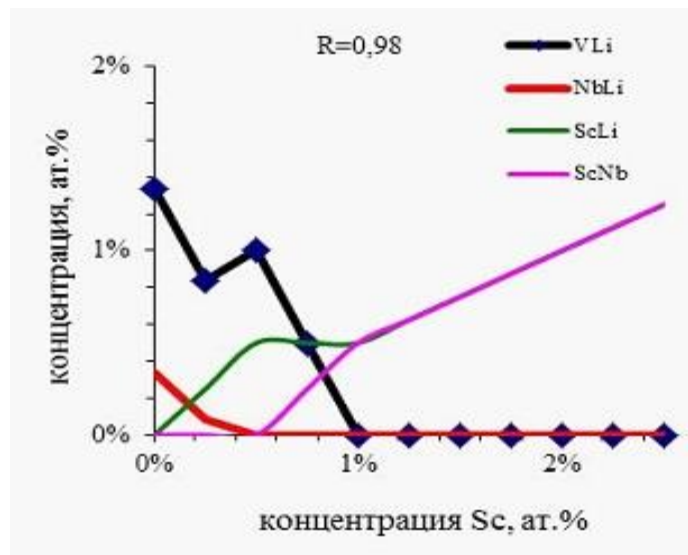
#### **4.2 Физико-математическое моделирование процесса поляризации внешним электрическим полем в градиентных сегнетоэлектриках при низких температурах**

При практической реализации предложенных фотонных структур на основе градиентных PPLN одним из ключевых вопросов является величина коэрцитивного поля, необходимого для процесса поляризации кристаллов. Однако эта величина напрямую связана с составом кристаллов ниобата лития [101]. С другой стороны, от состава кристалла, как упоминалось ранее, зависит и фоторефрактивная стойкость ниобата лития, которая повышается путем легирования ниобата лития ионами скандия и др. [171].

Одним из важных факторов, позволяющих повысить эффективность PPLN как преобразователя оптического излучения, является создание условий градиента вектора волновой расстройки. Он достигается либо методом изменения периода следования доменов [102], либо методом выращивания кристалла с заданным градиентным распределением примеси по длине, что и было впервые предложено автором в работах [105; 217].

При реализации первого метода необходимо учитывать, что скорость формирования доменных стенок в PPLN одинакова по всей длине пластины, но существуют ограничения, связанные со срастанием близкорасположенных доменов. Для устранения указанного ограничения для создания доменов с градиентом вектора волновой расстройки используется определенный технологический прием [102]. При реализации второго метода создается градиент по составу (неоднородность по составу) компонент матрицы ниобата лития при росте кристалла [105; 112]. При моделировании установлено, что на регулярность доменной структуры будет влиять неоднородность коэрцитивного поля по длине пластины [102; 171].

Для исследования степени влияния неоднородности концентрации основных компонентов на формирование доменной структуры в ниобате лития рассмотрим дефектную модель ниобата лития (рис. 4.8).



**Рисунок 4.8** – Доля дефектов в ниобате лития в зависимости от концентрации скандия [218]

Смена ориентации домена в пластине ниобата лития связана с переходом атомов ниобия и лития через потенциальный барьер, образованный кислородными плоскостями. Очевидно, что величина коэрцитивного поля зависит от состава кристаллической пластины и варьируется в пределах от 1 до 24 кВ/см [102]. Если учесть, что для снижения влияния фоторефракции ниобат лития легируют ионами нефоторефрактивных примесей, например ионами скандия, то дополнительные дефекты в кристалле могут также оказывать влияние на изменение величины коэрцитивного

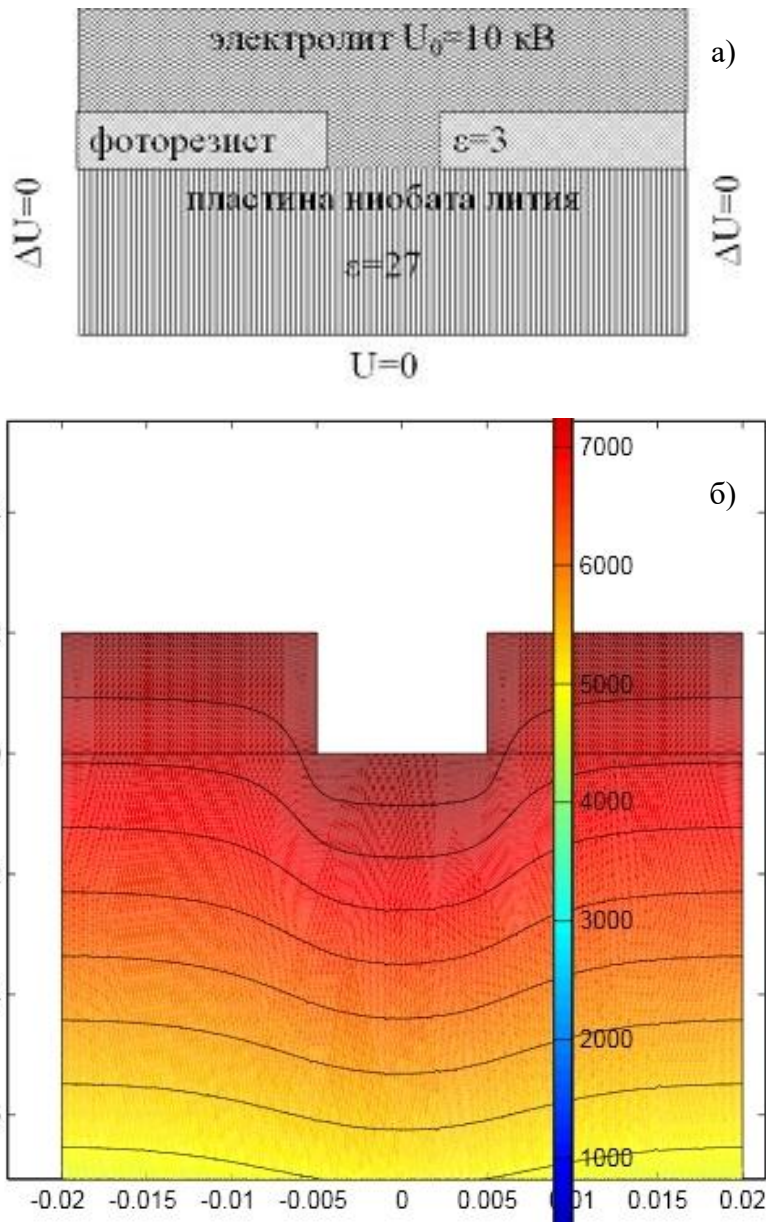
поля. На рисунке 4.8 представлена диаграмма формирования дефектов в кристаллах ниобата лития: литиевые вакансии, вакансии ниобий в позиции лития, скандий в позиции лития и скандий в позиции ниобия. Данная диаграмма сходна с представленной в [160] диаграммой в случае ионов цинка для конгруэнтных образцов кристаллов.

На рисунке 4.8 видно, что, начиная с концентрации порядка 1 мол.%, при отношении ионов лития к ионам ниобия  $R = 0,98$  происходит полное вытеснение литиевых вакансий, дефекты вида ниобий в позиции лития вытесняются в этом случае еще при более низкой концентрации скандия. Подобная дефектная модель применима и для других нефоторефрактивных ионов [54; 160]. Наиболее существенный вклад в снижение величины коэрцитивного поля может оказывать процесс вытеснения дефектов вида ниобий в позиции лития ионами нефоторефрактивных примесей, например скандия [171]. В этом случае влияние градиента по составу кристаллической пластины на градиент вектора волновой расстройки (градиент оптических свойств PPLN) при переориентации доменов внешним электрическим полем может оказаться не определяющим фактором для формируемой доменной структуры.

Для экспериментальной проверки этого утверждения на основе уравнений Лапласа [102] в среде PDETool была визуализирована модель, учитывающая с помощью уравнений Сельмеера [216] градиент распределения показателя преломления, а значит, и диэлектрическую проницаемость по длине пластины (рис. 4.9). Из рисунка 4.9 видно, что влияние градиента диэлектрической проницаемости, а значит и вектора волновой расстройки, на распределение потенциала коэрцитивного поля внутри кристаллической пластины является незначительным.

На рисунке 4.9 представлены результаты физико-математического моделирования при градиенте (изменении) по составу кристалла на уровне 5 % от оптимального состава для нулевой волновой расстройки при периоде доменной структуры 5–10 мкм. С учетом предполагаемого снижения зависимости величины коэрцитивного поля от состава пластины ниобата лития при вытеснении ионами нефоторефрактивных примесей дефектов ниобий в позиции лития данная картина

распределения потенциала внешнего электрического поля не является лимитирующей в процессе формирования регулярной доменной структуры.



**Рисунок 4.9** – Схема процесса поляризации (а) и распределение внешнего электрического поля в пластине ниобата лития и фоторезисте (по горизонтальной оси размер в мм, по вертикальной – величина потенциала внешнего поля в вольтах) (б) [117]

### 4.3 Разработка методики поляризации доменов в поляризованных структурах градиентного ниобата лития

Для реализации фотонных структур на основе градиентных PPLN необходимо экспериментально исследовать характерные физико-технологические особенности

формирования периодически поляризованных структур в образцах градиентных сегнетоэлектриков. Для разработки методики поляризации были подготовлены пластины, вырезанные из градиентного ниобата лития (Таблица 4.1), ориентация пластин Z-срез. Ориентировка образцов производилась в первом приближении путем выращивания кристаллов на ориентированные с помощью рентгеновского метода кристаллические затравки вдоль оси С или оси Х путем изучения распределения вециналий на поверхности выращенного кристалла. Также для ориентирования пластин перед резкой из монокристаллической булы применялись рентгеновский и оптический методы на основе поляризационного микроскопа МИН-8.

**Таблица 4.1** – Кристаллические пластины ниобата лития для подбора технологических режимов высоковольтной поляризации

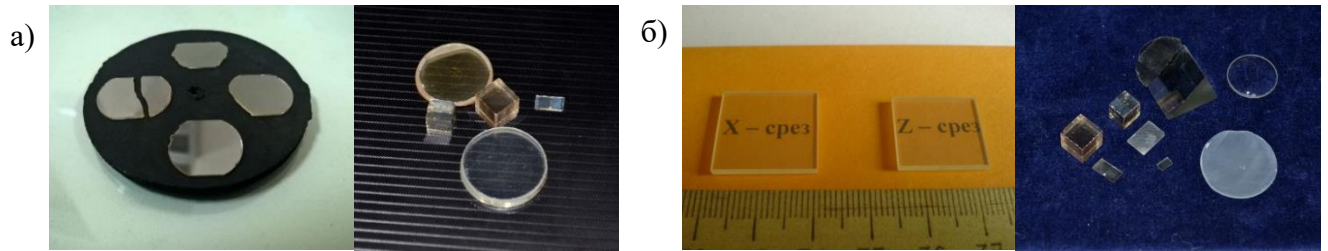
№ п/п	Толщина пластины d, мм	Геометрические размеры X (Z) и Y, мм	Состав R = Li/Nb	Кристаллографическая ориентация кристаллической пластины
0	0,1	13,5 x 8	0,94	Z
1	0,2	15 x 13,5	0,98	Z
2	0,3	15 x 14,8	0,94	Z
3	0,3	19,8 x 14	0,95	Z
4	0,3	18,9 x 20	0,95	X
5	0,3	16,1 x 13,8	0,97	Z
6	0,2	18,1 x 12	0,97	Z
7	0,2	16 x 10,1	0,98	Z
8	0,3	19,6 x 12,2	0,96	Z
9	0,3	21,2 x 13	0,94	Z
10	0,3	21 x 13,9	0,99	Z

Резка кристалла осуществлялась на отрезном станке производства фирмы Buehler. Низкая теплопроводность (по сравнению с иттрий алюминиевым гранатом) ниобата лития определяет требования низкой интенсивности механического воздействия, а значит, и скорости реза кристалла. Затем производилась полировка пластин ниобата лития, как вручную, так и с помощью станка Buechler.

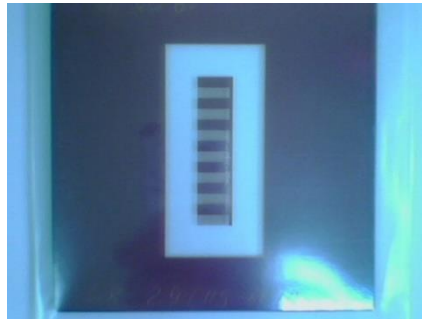
Из выращенных кристаллов были получены пластины для дальнейшего нанесения маски и формирования фотонных структур следующей геометрии (рис. 4.10)



и состава. На начальном этапе отработки методики использовался изготовленный на стеклянной пластине фотошаблон (рис. 4.11), с его помощью подбирались условия нанесения фоторезиста на стеклянные пластины в виде периодических структур.



**Рисунок 4.10** – Внешний вид полученных пластин ниобата лития:  
*а) после полировки; б) с различной ориентацией главной плоскости*

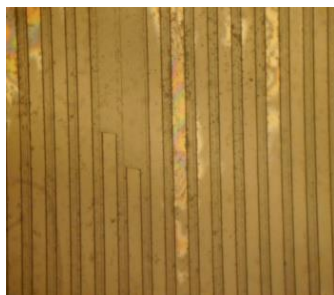


**Рисунок 4.11** – Вид используемого готового фотошаблона,  
 в центре – периодическая структура

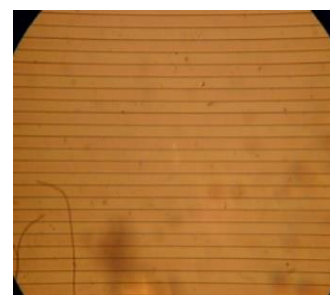
Далее происходил процесс нанесения фоторезиста марки ФП-383 на полученные монокристаллические пластины. Разрешающая способность ФП-383 составляет 500 штрихов/мм. Скорость вращения подложки – 4000 оборотов в минуту для равномерного растекания фоторезиста по всей площади кристаллической пластины, длительность вращения – 15–20 секунд. За это время фоторезист полностью растекался по образцу тонкой пленкой, толщина которой определялась в дальнейшем. После чего все пластины проходили сушку в печи в течение 15 минут. Далее производилось экспонирование с использованием маски (рис. 4.11).

Экспонирование проводилось с каждым образцом в отдельности под ультрафиолетовыми лучами лампы ДРШ-250. Для определения точного времени экспонирования и времени проявки для получения наилучшего результата проводилась серия экспериментов. Первый образец экспонировался 2 минуты и проявлялся в 0,3 % растворе КОН (слабый щелочной раствор). Полученный результат при

наблюдении в микроскопе МЛ-2Б представлен на рисунке 4.12. Видно, что время экспонирования для фоторезиста, нанесенного на градиентные образцы ниобата лития, было выбрано слишком маленькое: в некоторых местах его полосы отпали. Интерференция на фоторезисте говорит о том, что в этих областях он скоро отпадет, к тому же расстояние в местах его отсутствия и присутствия не одинаково, т. е. получилась структура иного периода, не та, которая закладывалась фотошаблоном. При увеличении времени закрепления фоторезиста до 4 мин под ультрафиолетовой лампой и проведении тех же операций с образцом № 2, вырезанным из того же градиентного кристалла ниобата лития, получалась периодическая структура, в которой области отсутствия и наличия фоторезиста одинаковы (рис. 4.13).



**Рисунок 4.12** – Фото фоторезистивных полос, наблюдаемых в микроскоп МЛ-2Б, образца № 1

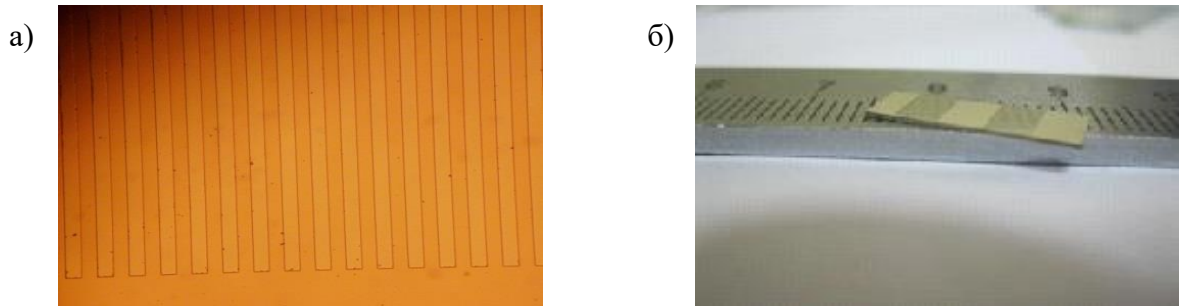


**Рисунок 4.13** – Периодические полосы образца № 2

Подобранные по такой методике оптимальные, с точки зрения улучшения качества получаемых пластинок с фоторезистом для используемых образцов градиентного ниобата лития, режимы составили для экспонирования 5 минут, для проявки – 1 минуту. Такие временные интервалы были установлены для образца № 3 и последующих. На примере образца № 3 с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-8 была определена толщина фоторезистивной пленки, которая составила 1,5 мкм. Как видно из рисунка 4.14, полученная решетка имеет низкую плотность дефектов, что удовлетворяет требованиям данного этапа эксперимента, поскольку неоднородности образца главным образом влияют на результат получения доменной структуры в подложке.

Дальнейшим развитием методики по установлению закономерностей поляризации градиентных кристаллов ниобата лития было использование схемы

поляризации с применением генератора импульсов произвольной формы и их последующего усиления. Кроме того, для оперативного изменения топологии доменных структур, наносимых на пластины ниобата лития градиентного состава вместо стеклянного фотошаблона, использовался комплекс безмасковой фотолитографии.



**Рисунок 4.14** – Подложки для PPLN: *а) покрытая фоторезистом;*  
*б) двухпериодная с алюминиевым напылением*

На первом этапе фоторезист ФП-383 наносился на ориентированную перпендикулярно оси С пластину градиентного ниобата лития методом центрифугирования на установке SPIN1200T при скорости вращения 4000 об/мин. Данный технологический прием позволяет нанести фоторезист равномерным слоем на пластину. При этом способе нанесения толщина фоторезистивного слоя составляет 1 мкм. Выбор данной толщины обусловлен тем, что толщина экранирующей (нанесенный фоторезист) и неэкранирующей (протравленные и удаленные зоны, порядка 5 мкм) частей находилась в оптимальном соотношении. При увеличении толщины слоя нанесенного фоторезиста происходило рассеивание («размытие») падающей волны коэрцитивного поля и, как следствие, искажения картины переориентирования регулярной доменной структуры. Подобным же образом, при уменьшении соотношения (толщина фоторезиста – неэкранируемая зона) параметры фронта электромагнитной волны не удовлетворяли условиям создания четко выраженной картины переориентирования доменов [24].

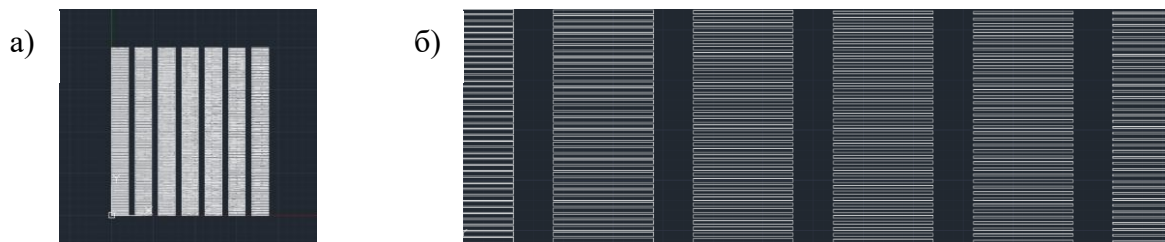
Затем, для адгезии, исследуемая пластина с нанесенным фоторезистом помещалась в термощкаф и подвергалась сушке при температуре  $T = 90^{\circ}\text{C}$  в течение 15 минут. После этого образец помещается в комплекс лазерной безмасковой литографии «μPG101» (рис. 4.15).



**Рисунок 4.15** – Используемый для формирования PPLN комплекс лазерной безмасковой литографии «μPG101»

В программном обеспечении комплекса загружался фотошаблон для экспонирования лазерным лучом. После окончания процесса экспонирования производилось проявление полученного фотошаблона в 1 % растворе гидроксида калия (КОН) в течение 1 мин.

Для изучения оптимального технологического режима формирования доменов в подложках, при котором домены не срстаются в градиентных кристаллах ниобата лития, формировался фотошаблон с различной скважностью (рис. 4.16). На рисунке 4.16 представлен сформированный в AutoCAD фотошаблон с периодом 30 мкм и скважностью от 0,2 до 0,8 Т с шагом 0,1 Т, ширина дорожки – 0,5 мм, шаг между дорожками – 0,2 мм, длина каждой дорожки – 25 мм. Данный подход позволяет экспериментально оценить, какая именно скважность решетки является оптимальной для создания образца градиентного PPLN.



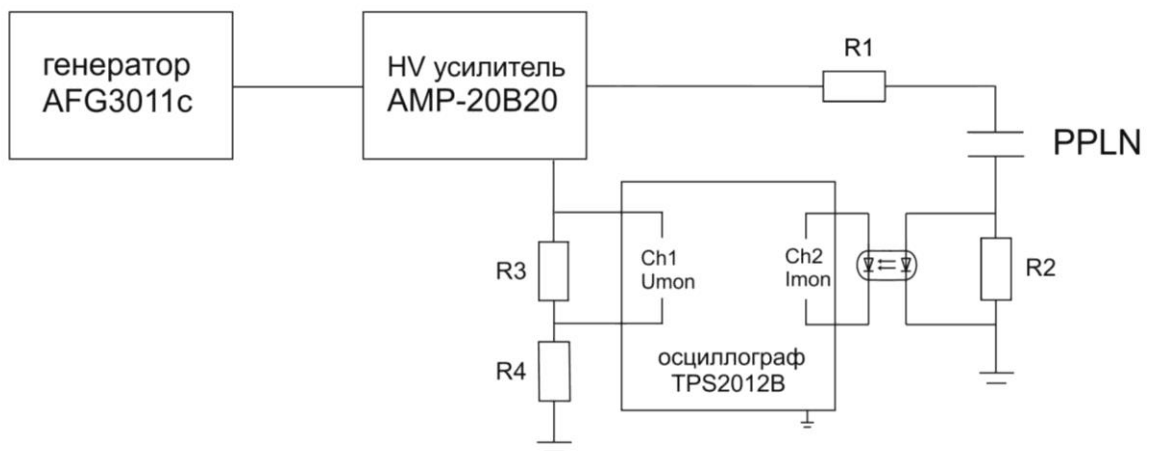
**Рисунок 4.16** – Макет решетки: а) полный вид; б) скважность меняется от 0,8 до 0,2 Т, увеличенное изображение фотошаблона [200]

Для экспериментального исследования использовались ориентированные подложки Z-среза градиентного по составу ниобата лития толщиной от 0,2 до 0,8 мм. Градиент, или изменение по составу кристаллической пластины ниобата

лития, реализовался вдоль оси X. Функция градиента по составу пластины была близка к линейной и изменялась на уровне 2 % (от  $R = 0,94$  до  $0,96$ ).

Создание доменной структуры PPLN проходило в несколько этапов. Первый этап – нанесение пленки фоторезиста ФП383 на подложку ниобата лития. Второй этап – поляризация доменов. Поляризация возникает при смещении ионов из одного нецентросимметричного положения вдоль оси спонтанной поляризации в другое нецентросимметричное положение. Все известные методы по процессу поляризации можно разделить на две группы: использующие внешние электрические поля и использующие градиенты внутренних электрических полей. В реальных кристаллах процесс поляризации протекает путем зарождения и разрастания в объеме кристалла областей с благоприятным по отношению к полю направлением поляризации. Поляризация сегнетоэлектрика осуществляется за счет двух механизмов: зарождения зародышей противоположной ориентации и их роста. Периодическая поляризация сегнетоэлектрика может приводить к случайным скачкообразным изменениям вектора поляризации и, следовательно, к сплошному спектру тока в цепи, связанной с сегнетоэлектрическим конденсатором.

Проведение второго этапа исследований выполнялось на экспериментальном стенде, представленном на рисунке 4.17 и состоящем из генератора импульсов AFG 3011c, высоковольтного усилителя AMP-20B20 и цифрового осциллографа TPS 2012B.

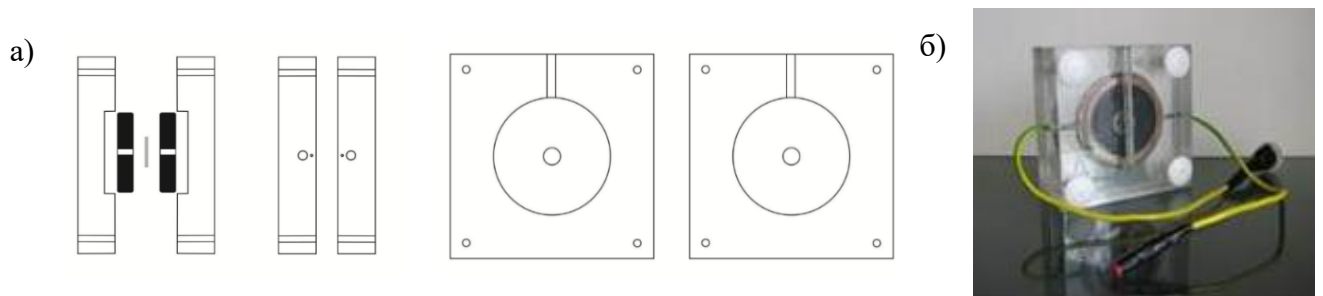


**Рисунок 4.17** – Схема экспериментального стенда для приложения коэрцитивного электрического поля к подложке из ниобата лития

Формирование параметров входного импульса производилось в соответствии со следующими принципам. На первом этапе плавно увеличивалось напряжение до предельно допустимого при поляризации. Это необходимо для того, чтобы тестируемый образец не повредился от резкого скачка высоковольтного напряжения. Далее напряжение начального импульса резко увеличивалось на величину порядка 0,6–1 В на короткий промежуток времени для возможности поляризации кристалла. На последнем этапе напряжение плавно уменьшалось для того, чтобы не допустить возвращения поляризованных домен в исходную форму.

Электрический сигнал, используемый для поляризации кристалла ниобата лития, с генератора AFG3011c подавался на высоковольтный усилитель AMP-20B20, а усиленный сигнал – на исследуемый PPLN-кристалл. Между усилителем и кристаллом установлен резистор (R1 на рисунке 4.17) номиналом 4 МОм для согласования нагрузки между генератором и осциллографом. Мониторинг напряжения, подаваемого на исследуемый образец, производился по каналу  $U_{\text{мон}}$  на усилителе Matsusada AMP-20B20, указывающему напряжение на выходе усилителя с помощью CH1 осциллографа.

Кроме того, важной частью схемы для получения PPLN является камера для поляризации, в которой располагается подложка (рис. 4.17). Усиленный электрический сигнал поступает на вход герметичной камеры, в которой находится образец. Составные компоненты герметичной камеры (общий вид приведен на рисунке 4.18) и их параметры должны обеспечивать условия проводимости и в то же время отсутствие агрессивного воздействия со стороны электролита на чувствительную решетку фоторезиста.



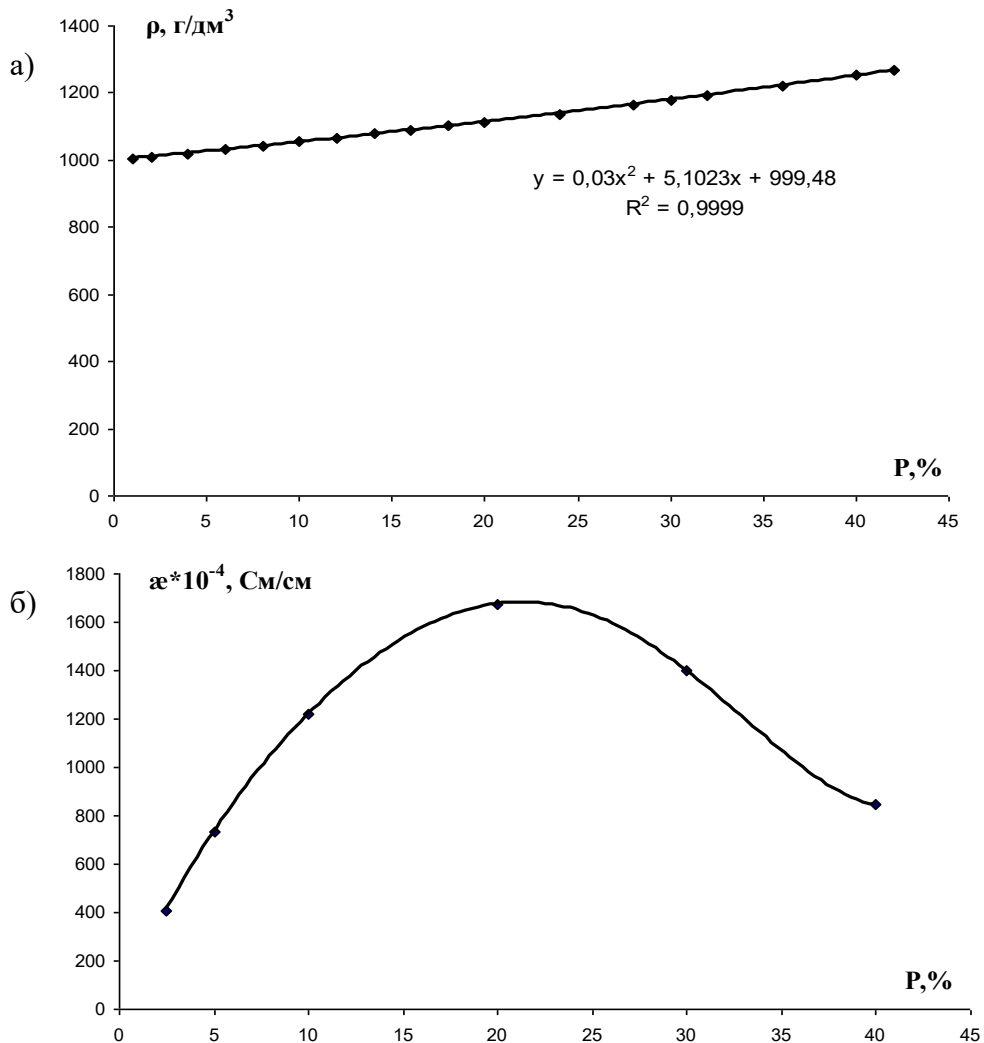
**Рисунок 4.18** – Схема конструкции (а) и фото (б) камеры для поляризации пластин сегнетоэлектриков

Герметичность камеры необходима для предотвращения короткого замыкания и электрического пробоя. Разработанная и сконструированная камера состоит из двух симметричных частей, выполненных из оргстекла (рис. 4.18). В двух половинах камеры имеются вводы для катода и анода соответственно, катод и анод выполнен в виде медных колец для максимального контакта с электролитом и эффективной передачи потенциала. Также на каждой из половин камеры имеются дренажные отверстия для заливки электролита и отверстия для беспрепятственного вывода воздуха из рабочей части камеры. Уплотнительные кольца из высоковольтной резины и силиконовые поставки для обеспечения плотного контакта «уплотнительное кольцо – исследуемый кристалл – уплотнительное кольцо» при состыковке двух частей камеры предотвращают возможный пробой через электролит и иные несущие части камеры, помимо этого уплотнительные кольца не позволяют электролиту протекать из одной части камеры в другую, что создает герметичный контакт электролита с исследуемым кристаллом (рис. 4.18).

Данная конфигурация камеры предотвращает электрический пробой через ее составные части. Пробой был возможен только через исследуемую пластину ниобата лития в случае ее механического разрушения в процессе подачи импульсов напряжения. Данные разрушения свидетельствовали о возможных механических напряжениях внутри пластин, полученных во время выращивания кристалла или во время его разрезания и дальнейшей полировки (образование дефектов).

В процессе экспериментов по изготовлению фотонных элементов на основе PPLN в градиентных пластинах ниобата лития подбирался оптимальный состав и концентрация электролита. Для создания электролита использовался хлорид лития  $\text{LiCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Такой выбор обусловлен высокоэффективными электролитическими свойствами  $\text{LiOH}$  и совпадением по составу с исследуемой подложкой из ниобата лития. При растворении 3 г  $\text{LiCl}$  в 10 мл дистиллированной воды образуется раствор с концентрацией 7,06 моль/л (концентрация  $\text{Li}^+$  – 7,06 моль/л, концентрация  $\text{Cl}^-$  – 7,06 моль/л). С учетом плотности полученного раствора при температуре 25 °C (рис. 4.19(a)) этой концентрации соответствует 30 % водный раствор  $\text{LiCl}$  в пересчете на весовую концентрацию  $P$  (массовая доля растворенного вещества). На

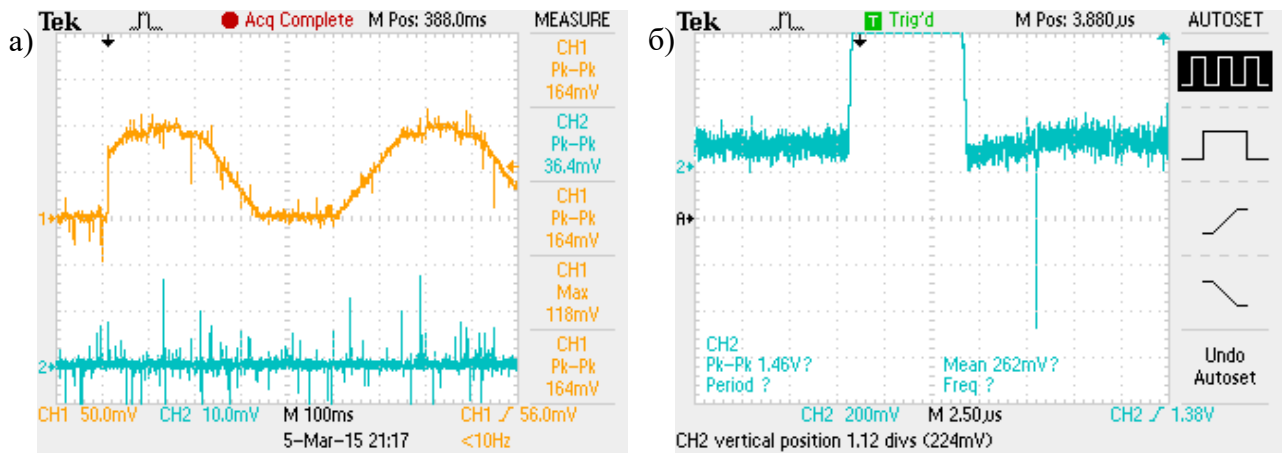
основании справочных данных [219], такой раствор имеет удельную электропроводность 0,32 См/см (рис. 4.19(б)).



**Рисунок 4.19** – Концентрационная зависимость (весовая концентрация P)  
 а) плотности раствора хлорида лития при температуре 25 °С;  
 б) удельной электропроводности раствора хлорида лития

Подбор конкретных параметров величины коэрцитивного напряжения и формы импульса для градиентных по составу пластин ниобата лития производился с помощью создания соответствующих импульсов на генераторе AFG3011с. При формировании регулярной доменной структуры в градиентных PPLN наблюдались различные сигналы регистрируемого тока. Изначально при формировании сложного импульса были реализованы режимы поляризации, подобные показанному на рисунке 4.20(а).

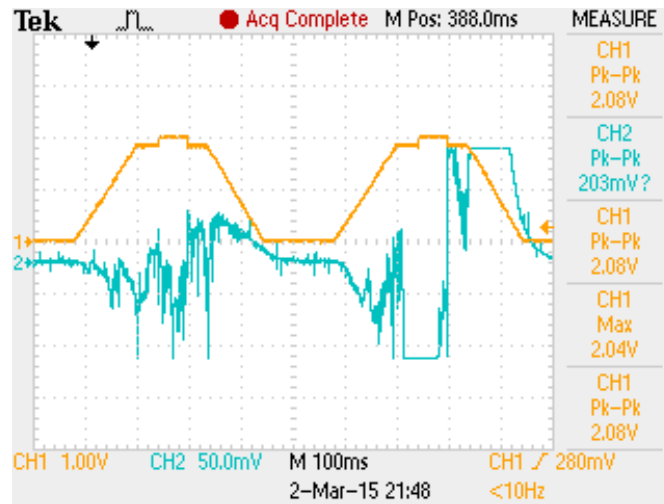




**Рисунок 4.20** – Формы импульса тока (синим) и напряжения (желтым):  
 а) плохой контакт; б) с отверстиями в кольцах

Анализ зависимости, представленной на рисунке 4.20(а), свидетельствовал об отсутствии контакта электролита и подложки из градиентного сегнетоэлектрика: отсутствовал сигнал по току. Для обеспечения протекания регистрируемого тока были изготовлены отверстия большего диаметра в уплотнительных силиконовых кольцах (рис. 4.18). Для подбора параметров импульса поляризации проведены эксперименты по реализации режимов поляризации, например представленный на рисунке 4.20(б). В начале заданного импульса для поляризации происходило увеличение уровня амплитуды сигнала, окончание сигнала соответствовало нулевому значению амплитуды импульса, поэтому при аппроксимации заданной формы импульса генератор создавал отрицательный выброс (рис. 4.20(б)). Для снижения этого негативного влияния (формирования обратного импульса поляризации) на задаваемой форме импульса в генераторе AFG3011с сглаживались начальный и конечный уровни амплитуды сигнала. После такого подхода к формированию импульса для поляризации форма сигнала выглядела как на рисунке 4.21 (желтая линия). Импульсы для поляризации пластин из градиентного кристалла ниобата лития, помещенных в электролит, подавались одиночные и в ручном режиме («manual»).

Важной частью решения задачи установления характерных особенностей формирования периодически поляризованных доменных структур в рассматриваемых подложках градиентных сегнетоэлектриков является получение данных о величине коэрцитивного поля выращенных градиентных кристаллов.



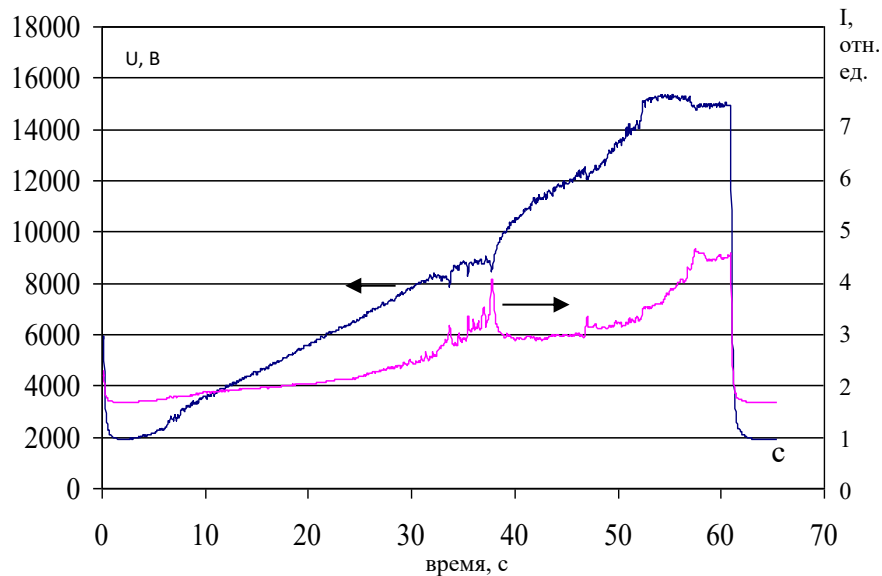
**Рисунок 4.21** – Формы импульса тока (синим) и напряжения (желтым)

Для установления значений, характеризующих величину поля, необходимого для локальной переориентации сегнетоэлектрических доменов, обработанная пластина, вырезанная из градиентного монокристалла ниобата лития (Z-срез), зажимается в высоковольтной ячейке с жидкими электродами. В качестве электродов используется раствор LiCl. На выходе цифрового функционального генератора сигналов генерируется линейно возрастающее напряжение, которое усиливается высоковольтным управляемым блоком питания. Напряжение через электролит подается на поверхности пластины. На независимых осциллографических входах CH1 и CH2 одновременно регистрируется ток и напряжение. Напряжение, которое соответствует участку крутого роста тока (с одновременным снижением падения напряжения), с учетом толщины подложки дает напряженность коэрцитивного поля.

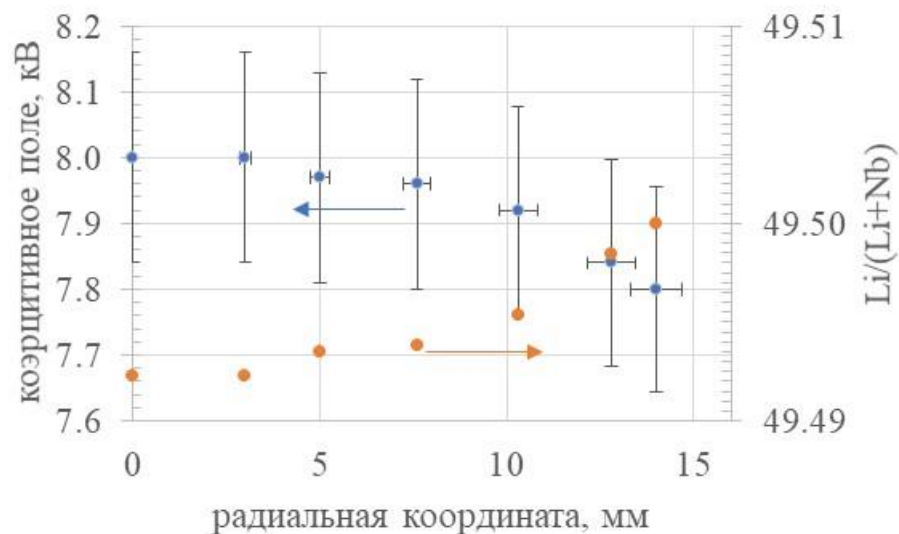
На рисунке 4.22 изображены временные зависимости тока (относительные единицы) и подаваемого напряжения (вольты) для кристалла ниобата лития толщиной 1,3 мм, эти зависимости локальные, ассоциированные с конкретной точкой на поверхности кристаллической пластины. Переориентация доменов в этой точке пластины (рис. 4.22) наблюдалась при напряжении около 8000 В, коэрцитивное поле с учетом толщины пластины составляло около 6000 В/мм, что соответствует составу кристалла по литию около 0,99.

В соответствии с подобным алгоритмом были составлены карты величины коэрцитивного поля по поверхности пластины ниобата лития, вырезанной

перпендикулярно оптической оси  $C$  ( $Z$ -срез) (рис. 4.23). Из рисунка 4.23 видно, что осевое распределение величины коэрцитивного поля в пластине ниобата лития, вырезанной перпендикулярно оси роста  $C$ , распределено с осевым градиентом, соответствующим искривлению фронта кристаллизации монокристалла.



**Рисунок 4.22** – Временные зависимости тока и напряжения [116]



**Рисунок 4.23** – Радиальное распределение величины коэрцитивного поля для подложки, вырезанной в начальной части выращенного кристалла (при переходе с конуса расширения на цилиндрическую часть) [220]

Действительно, при выращивании градиентного ниобата лития фронт кристаллизации, на котором оттесняется избыточный литий (в случае ниобата лития) или калий (в случае ниобата калия), искривлен в сторону тигля с расплавом. Величина этой кривизны (параметр выпуклости фронта из гл. 2 данной работы)

будет меняться при выращивании длинных кристаллов, обеспечивающих дополнительный теплоотвод через боковую поверхность и искривляющих фронт кристаллизации. Увеличение скорости вращения кристаллов в процессе вытягивания повышает однородность распределения по температуре и в некоторых случаях приводит к искривлению фронта кристаллизации вверх, что крайне нестабильно при автоматическом регулировании. Поэтому при формировании градиентных кристаллов путем применения подобного алгоритма при определении величины коэрцитивного поля учитывался не только закладываемый градиент распределения по основным компонентам вдоль направления вытягивания, но и возможный радиальный градиент.

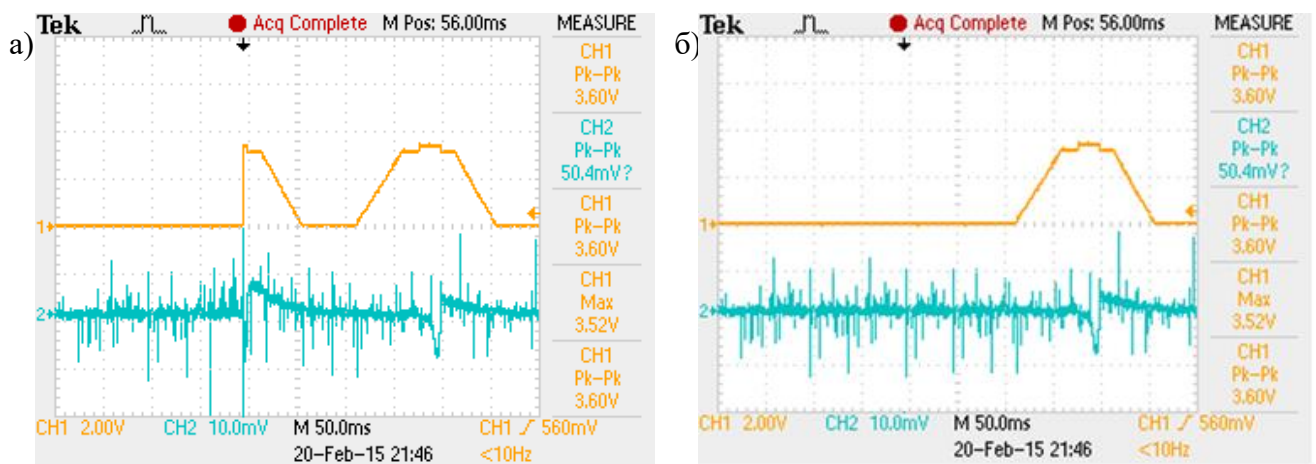
Для уменьшения влияния радиального градиента оптимальным способом являлось изменение соотношения диаметра растущего кристалла и диаметра тигля реактора с 1:2 до 2:3. Такие параметры подобраны экспериментально, меньшие значения диаметра растущего кристалла экономически нецелесообразны, так как увеличивают время кристаллизации единицы объема кристалла.

Предложена методика для измерения градиента коэрцитивной силы кристаллов ниобата лития. С помощью разработанного устройства измерена вольтамперная характеристика кристалла и рассчитана его коэрцитивная сила.

После нахождения величины коэрцитивного поля по предложенной методике производилась поляризация доменов по площади (при регулярной структуре, прикрытой пленкой фоторезиста) градиентных по составу пластин ниобата лития. Результаты подбора формы импульсов для поляризации доменов представлены на рисунке 4.24.

Поляризация кристалла производилась путем приложения к подложке высокого уровня напряжения. Амплитудное значение напряжения поляризации составляло порядка 7 кВ. Экспериментальным подтверждением процессов доменообразования в электрическом поле является скачкообразное изменение значений тока, необходимого для поляризации. На рисунке 4.24 представлена форма сигнала электрического тока, протекающего через пластину ниобата лития, зависящая от времени приложения электрического поля. Вид формы сигнала свидетельствует о

его наличии и о старте процесса поляризации. Как и предполагалось, ток начинает протекать через пластину только с момента превышения некоторого уровня напряжения (6,5 кВ), что составляет, в расчете на единицу толщины пластины, 16,5 кВ/мм. Конечно, данное значение является интегральным параметром, характеризующим всю пластину ниобата лития целиком. Однако процесс формирования доменов (рис. 4.24(б)) свидетельствует о том, что влияние градиента по составу пластины в границах  $R = 0,94...0,96$  в рамках условий вытеснения дефектов ниобий в литиевой позиции ионами нефоторефрактивных примесей не является определяющим и затрагивает процесс формирования доменов незначительно.

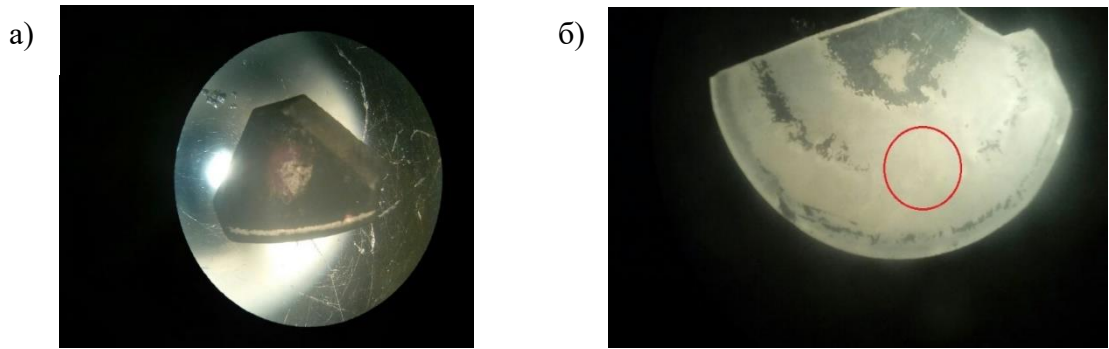


**Рисунок 4.24** – Формы импульса тока (синим) и напряжения (желтым):

- а) при старте по напряжению с высокого уровня;*
- б) при старте по напряжению с нулевого уровня*

После приложения внешнего электрического поля исследуемые образцы градиентных PPLN очищались от пленки фоторезиста и подвергались химическому травлению в смеси азотной и плавиковой кислоты. Различие в скоростях травления «положительных» и «отрицательных» доменов позволяет визуализировать доменную структуру.

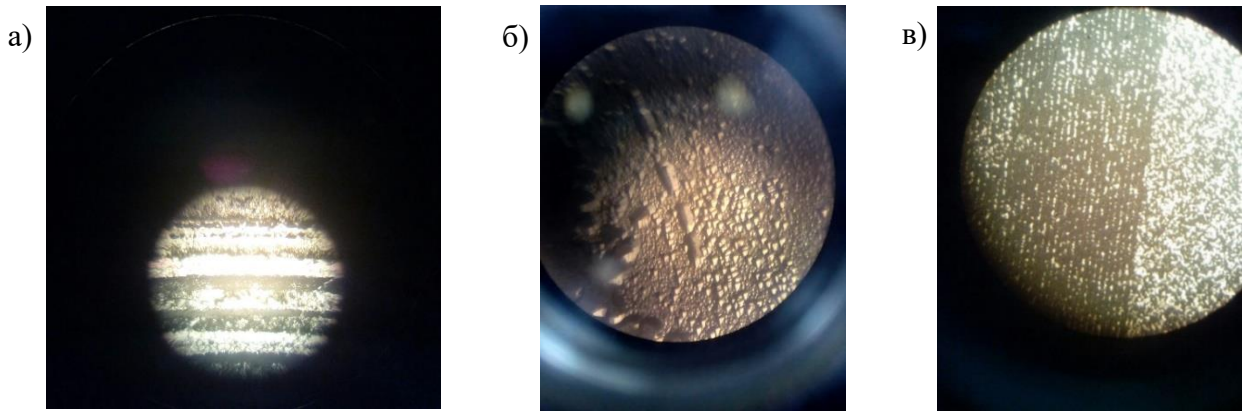
На рисунке 4.25 показан результат травления для образцов ниобата лития с доменной структурой, сформированной во время вытягивания монокристалла из расплава. Видно, что область, открытая для электролита, после приложения внешнего электрического импульса и после травления в смеси кислот изменила свой «цвет», т. е. скорость травления данной области отличается от соседних ей монокристаллических участков.



**Рисунок 4.25** – Фото подложек после приложения коэрцитивного поля к пластинам ниобата лития с доменной структурой, сформированной во время ростовых процессов: *а) монодоменная пластина; б) кольцевые домены*

На рисунке 4.25(а) на фоне темной монодоменной области, сформированной после монодоменизации во время вытягивания кристалла из расплава, по центру расположена светлая область – место приложения коэрцитивного поля. На рисунке 4.25(б) на фоне concentрических чередующихся доменов в кристалле ниобата лития, которые обычно появляются, если во время вытягивания кристалла не предпринимать каких-либо усилий для его монодоменизации (например, не прикладывать слабое электрическое поле к системе кристалл–расплав) [200], красным кружком обозначена область приложения коэрцитивного поля. Из рисунка 4.25(б) видно, что часть доменного кольца (пропала «темная» часть кольца в области приложения поля), полученного при выращивании кристалла, переполяризовалась в послеростовых условиях по схеме рисунка 4.17 в результате проведенного наблюдения и подбора эффективной формы импульса и величины коэрцитивного поля по предложенной выше методике.

На рисунке 4.26 представлены различные виды доменной структуры, визуализированной после травления в смеси азотной и плавиковой кислот при температуре 80–100 °С. При сравнении доменной структуры, получаемой во время вытягивания кристалла ниобата лития из расплава (рис. 4.26(а)), с доменной структурой, получаемой по описанному выше методу с помощью процессов фотолитографии и приложения высоковольтного коэрцитивного поля, обращает на себя внимание большая регулярность доменов, сформированных в послеростовых условиях.



**Рисунок 4.26** – Вид сформированных доменов в градиентном ниобате лития: *а) во время вытягивания кристалла из расплава; б) после локального приложения высоковольтного поля; в) после приложения высоковольтного поля через фотошаблон*

Во время формирования доменов при вытягивании кристалла ниобата лития из расплава при применении низковольтного коэрцитивного поля важную роль играет скорость вращения, форма мениска кристалла, ориентация затравки, конвекционные потоки расплава. В итоге, получение доменной структуры сопровождается сокращением стадий послеростовой обработки кристаллических заготовок, но, как следствие, картина доменов получается радиальной, что особенно заметно на малых диаметрах кристалла ниобата лития.

С другой стороны, путем подбора формы импульса и выполнения технологического регламента, описанного выше, картина доменной структуры получается с высокой степенью регулярности.

#### **Выводы к главе 4**

1 Разработана методика формирования регулярной доменной структуры в градиентном ниобате лития, включающая нанесение макета решетки с различной скважностью на поверхность кристаллических пластин с помощью комплекса безмасковой фотолитографии и последующую поляризацию высоковольтными электрическими импульсами. Повторяемость методики составляет 80–90 % в зависимости от толщины пластины  $d$  (повторяемость увеличивается при  $d < 0,3$  мм).

2 Разработана методика для измерения градиента коэрцитивного поля кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . Значения коэрцитивного поля для градиентных кристаллов

$\text{LiNbO}_3$  околостехиометрического состава составляет от 6 до 7 кВ/см. Предложенная методика включает применение высоковольтного управляемого источника питания, генератора сигналов, высоковольтной жидкостной ячейки. С помощью разработанного устройства измерены вольтамперные характеристики выращенных кристаллов и величина коэрцитивного напряжения. Профиль изменения величины коэрцитивного поля в градиентных кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  совпадает с формой фронта кристаллизации монокристалла.

3 Разработана физико-математическая модель фотонного элемента для преобразования оптического излучения, в том числе с одновременной перестройкой на разных длинах волн по разным координатам по ширине активного элемента, включающая активный модуль в виде прямоугольного параллелепипеда с плоскополированными гранями, выполненного из градиентного PPLN с периодом 15 мкм (градиент концентрации ионов лития с неоднородным распределением в соответствии с формулой:  $\text{Li}_{a(y)}\text{Nb}_{b(y)}\text{O}_3$ , где  $a(y) = p \cdot F(y)$ ,  $0,97 \leq a(y) \leq 1$ ,  $p - \text{const}$ ,  $0,1 \leq p \leq 1$ ,  $F(y) = -0,028(y - 1)^2 + 1$ ;  $b(y) = 2 - a(y)$ ;  $y$  – пространственная координата, направленная по ширине активного элемента (см) в системе отсчета, берущей начало на боковой грани активного элемента). Ориентация доменов регулярной структуры активного элемента параллельна входной грани активного элемента.



## **Глава 5. Физико-математическое моделирование функциональных фотонных элементов на основе градиентных кристаллов ниобата лития и ниобата калия**

### **5.1 Установление закономерностей влияния градиента фазового рассогласования на эффективность преобразования оптического излучения во вторую гармонику**

Основные результаты исследований автора по разработке физико-математической модели функциональных оптических элементов из градиентных кристаллов сегнетоэлектриков и макета функциональных оптических элементов на основе градиентных сегнетоэлектриков были опубликованы в работах [125; 127; 201; 202; 203; 217; 221–236].

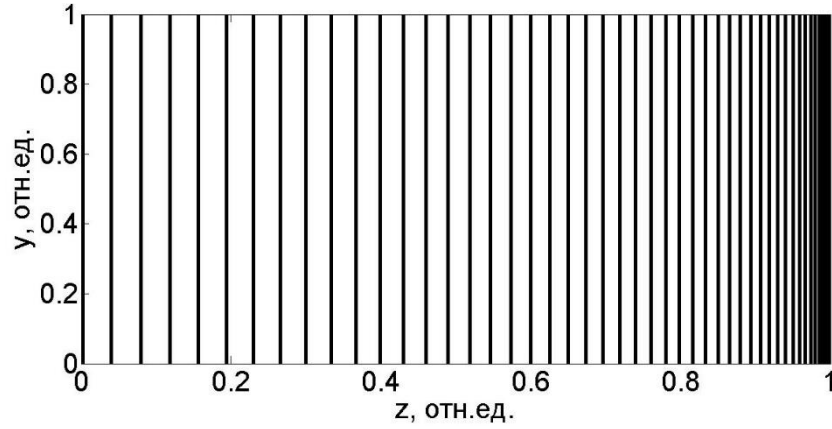
В качестве модельных оптических устройств в исследовании рассматриваются: нелинейно-оптический преобразователь излучения на основе градиентного PPLN мощных (>20 дБм) непрерывных волоконных лазеров, преобразователь на основе градиентного PPLN, выполняющий логические операции для входных оптических сигналов и фазочувствительный усилитель на основе градиентного PPLN [217; 222; 223]. Все рассматриваемые типы функциональных фотонных элементов имеют свои аналоги в случае однородного легирования кристалла для PPLN по основным компонентам [127; 207]. В ряде работ [127; 207] рассмотрены фотонные устройства с наличием градиента оптических свойств за счет градиента периода в доменной структуре. Поэтому цель данной главы – рассмотреть основные преимущества, получаемые при использовании указанных градиентных функциональных фотонных элементов и устройств, по сравнению с функциональными оптическими элементами, изготовленными из однородно легированного ниобата лития или калия.

Исследование принципов построения нелинейно-оптических преобразователей начнем с градиентного преобразователя лазерного излучения во вторую гармонику [217]. Рассмотрим модель преобразования лазерного излучения накачки

ниобатом лития постоянного состава, активированного антифоторефрактивной примесью ионов  $Mg^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$ . Внутри монокристаллической пластины ниобата лития, ориентированной поверхностью по оси  $Z$  и большей гранью по оси  $X$ , сформирована доменная структура. Величина периода доменной структуры изменяется по длине преобразователя  $X$  по некоторому закону.

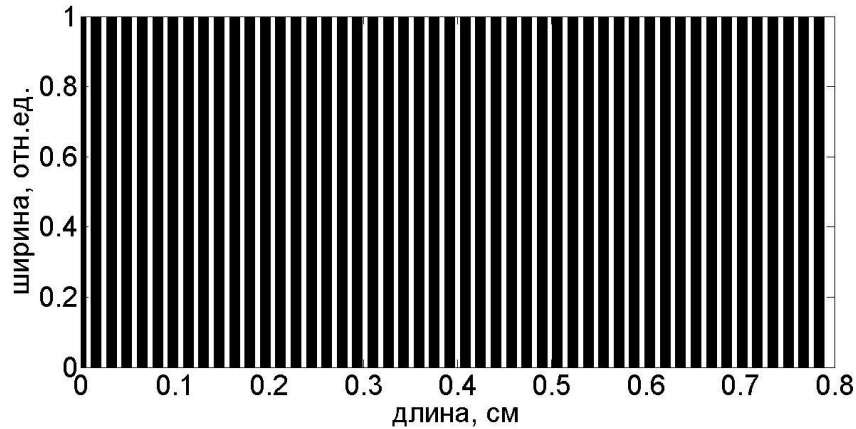
Одним из факторов, ограничивающих эффективность преобразования, является тепловое воздействие излучения накачки [237]. В работе [237] было исследовано влияние температуры фотонной структуры (устройства) и параметров излучения накачки на спектр и эффективность преобразования излучения в кристалле ниобата лития при учете такого воздействия. В работе [217] автором установлено, что влияние состава кристалла ниобата лития или влияние градиента состава ниобата лития по длине преобразователя смещает максимум эффективности преобразования относительно мощности оптической накачки. Определенные градиенты концентрации лития в PPLN способствуют как появлению ярко выраженного максимума эффективности преобразования при определенной мощности накачки, так и сглаживанию эффекта температурных воздействий излучения накачки, делая зависимость эффективности преобразования от координаты мощности накачки более пологой [217]. Выявленная зависимость обусловлена наличием градиента волновой расстройки по длине PPLN.

Градиент волновой расстройки в ниобате лития можно создать иначе. При постоянной концентрации лития вдоль PPLN изменение периода доменной структуры с некоторым градиентом так же приводит к градиенту волновой расстройки. Причем второй способ может получаться и случайным неконтролируемым образом при приложении коэрцитивного электрического поля к пластине ниобата лития. Действительно, при этом доменная структура появляется с некоторой вероятностью, в том числе локально происходит нарушение периода следования доменов, образование подрешеток и т. д. [102]. В данном случае необходимо оценить изменение эффективности преобразования излучения накачки в зависимости от мощности накачки при различных градиентах периода доменной структуры в PPLN (рис. 5.1).



**Рисунок 5.1** – Общий вид топологии структуры PPLN с изменением периода доменной структуры

Для анализа влияния градиента периода вдоль PPLN на эффективность преобразования излучения накачки на длине волны 1,06 мкм во вторую гармонику использовалась схема, в которой PPLN размером 1×1×8 мм (рис. 5.2) помещается внутрь металлического бокса.



**Рисунок 5.2** – Внешний вид PPLN с градиентом периода

Температура бокса поддерживалась внешним терморегулятором постоянной и равной 30 °С. Для исследования влияния температуры на процесс распространения излучения вдоль PPLN использовались известные уравнения моделирования процесса преобразования излучения во вторую гармонику в нелинейном кристалле [237]:

$$\frac{dA_1}{dz} = \frac{8\pi i \omega_1^2}{k_1 c^2} d(z) A_2 A_1^* \exp(-i\Delta kz) - 0,5 a_1 A_1, \quad (5.1)$$

$$\frac{dA_2}{dz} = \frac{4\pi i \omega_2^2}{k_2 c^2} d(z) A_1^2 \exp(i\Delta kz) - 0,5 (a_2 + \beta A_2 A_2^*) A_2, \quad (5.2)$$

где  $k_{1,2} = n_{1,2}\omega_{1,2}/c$ ,  $n_{1,2}$ ,  $\omega_{1,2}$  и  $a_{1,2}$  – модули волновых векторов, показатели преломления, частоты и коэффициенты собственного поглощения кристаллической матрицы для излучений первой и второй гармоник соответственно;  $d(z) = d_{eff} \text{sign}[\cos(2\pi/L)]$ , где  $d_{eff} = 16$  пм/В – эффективный коэффициент нелинейности,  $L(z)$  – зависимость периода регулярной доменной структуры от координаты среды;

$A_1, A_2$  – амплитуды накачки и второй гармоники соответственно;

$\Delta k = 2k_1 - k_2$  – модуль волнового вектора рассогласования волн накачки и второй гармоники;

$\beta$  – коэффициент двухфотонного поглощения излучения второй гармоники;

$A_1 = [\frac{2\pi I_0 f_1(x,y) f_2(t)}{n_1 c}]^{1/2}$ ,  $A_2 = 0$  – входные амплитуды волн накачки (основной волны) и второй гармоники соответственно, где  $I_0$  – начальная интенсивность первой гармоники,  $f_1(x,y) = \exp[-(x^2 + y^2)/r_0^2]$  – входное распределение интенсивности излучения лазерной накачки, где  $r_0$  – радиус пучка,  $f_2(t) = 1$  и  $f_2(t) = \exp[-(t - t_0)^2/\tau^2]$  – временные функции при непрерывной накачке и накачке лазерным импульсом, где  $t$  – длительность импульса накачки,  $t_0$  – начало импульса накачки.

Концентрация лития в кристалле – величина постоянная, следовательно, показатель преломления  $n$  и волновой вектор  $k$  являются постоянными величинами при фиксированной частоте, поэтому уравнения (5.1, 5.2) имеют вид:

$$\frac{dA_1}{dz} = \frac{8\pi i \omega_1^2}{k_1 c^2} d(z) A_2 A_1^* - 0.5 a_1 A_1, \quad (5.3)$$

$$\frac{dA_2}{dz} = \frac{4\pi i \omega_2^2}{k_2 c^2} d(z) A_1^2 - 0.5 (a_2 + \beta A_2 A_2^*) A_2. \quad (5.4)$$

Локальные интенсивности излучения накачки и второй гармоники определяются выражением [217]:

$$I_{1,2}(x, y, z, t) = \frac{n_{1,2} c}{2\pi} |A_{1,2}(x, y, z, t)|^2. \quad (5.5)$$

В работе [237] установлено, что поглощение излучения внутри PPLN кристаллической матрицей с коэффициентами поглощения  $a_1 = 0,002$  см<sup>-1</sup>,  $a_2 = 0,025$  см<sup>-1</sup> и коэффициентом двухфотонного поглощения  $\beta = 5 \cdot 10^{-11}$  м/Вт приводит к изменению

температуры PPLN-структуры. Температурное поле внутри PPLN учитывается путем численного решения методом конечных элементов уравнения теплопроводности:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = K \nabla^2 T + q(x, y, z, t) , \quad (5.6)$$

где  $\rho = 4600 \text{ кг/м}^3$ ;

$C = 650 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ;

$K = 4,6 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  [235] – плотность, теплоемкость и коэффициент теплопроводности ниобата лития;

$q(x, y, z, t)$  – функция тепловых источников.

На торцах PPLN теплообмен осуществляется с воздухом, и граничные условия выглядят следующим образом:  $-K \nabla T = h(T - T_0)$ , где  $h = 10 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$  [237] – коэффициент теплообмена ниобата лития с воздухом при  $T_0 \approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Для решения уравнения теплопроводности использовалась координатная сетка размером  $30 \times 30 \times 20$  точек и 400 точек для дискретизации временного интервала. Полученные значения температуры линейно интерполировались для системы уравнений (5.1–5.2), в которой использовалась координатная сетка размером  $30 \times 30 \times 500$  точек.

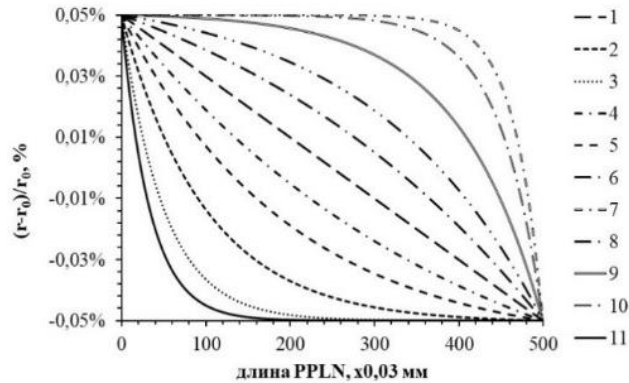
Распределение тепловых источников внутри PPLN с меняющимся периодом доменной структуры описывалось выражением [237]

$$q(x, y, z, t) = - \frac{d}{dz} [l_1(x, y, z, t) + l_2(x, y, z, t)] = a_1 l_1 + a_2 l_2 + \beta l_2^2 \quad (5.7)$$

Поскольку кривая рассогласования фазовых скоростей в PPLN определяется не только температурой, но и периодом PPLN за счет зависимости его показателя преломления от длины волны излучения, температуры кристалла и концентрации лития, то в ходе проведенных исследований были проанализированы различные градиенты доменной структуры в PPLN. Для этого в уравнение (5.3) вводились различные распределения периодов доменной структуры вдоль PPLN (рис. 5.3).

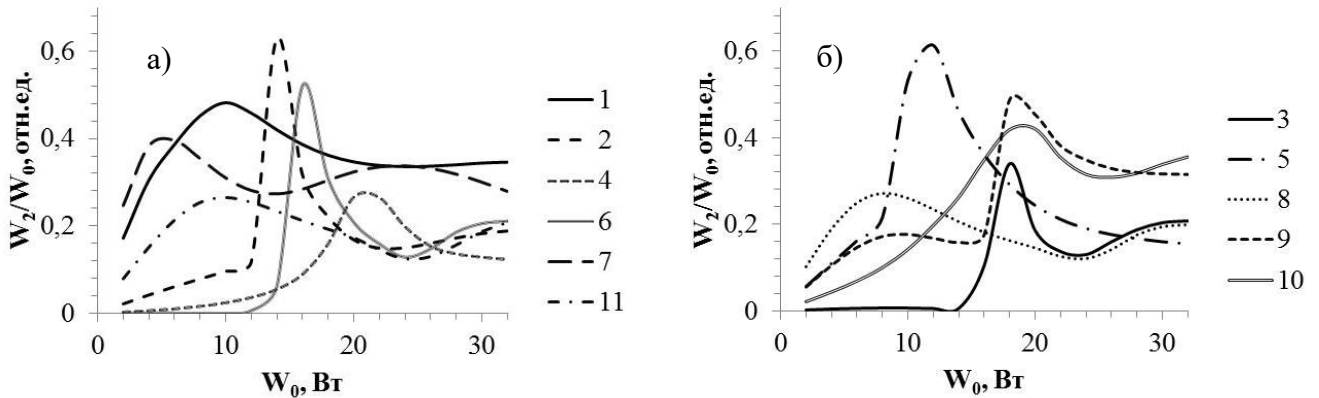
На рисунке 5.3 отложено по вертикальной оси отклонение периода PPLN  $r$  от оптимального периода  $r_0$  при данной температуре  $T_0$ . Величина отклонения малая и выражается в долях процентов (до 0,1 %) от оптимального для данной температуры ( $T = 303 \text{ К}$ ) периода. Также на рисунке 5.3 номером обозначены

соответствующие виды градиентов периода (от 1 до 11), как нарастающие, так и спадающие, для однопроходной схемы ГВГ.



**Рисунок 5.3** – Зависимости относительного отклонения периода доменной структуры от оптимального значения при  $T = 303$  К по длине PPLN

Для всех видов распределений средняя концентрация лития в PPLN составляла 49,9 мол.%. Именно для этой концентрации рассчитывалось рассогласование волновых векторов взаимодействующих волн, и это рассогласование компенсировалось периодом регулярной доменной структуры  $L = 2\pi/(2k_1 - k_2)$  при температуре 303 К. Эффективность преобразователей, изготовленных из кристаллов с указанными распределениями концентрации, представлена на рисунке 5.4.



**Рисунок 5.4** – Зависимости эффективности преобразования  $W_2/W_0$  для градиентов периода PPLN: а) 1, 2, 4, 6, 7, 11; б) 3, 5, 8, 9, 10 [234]

Видно, что осуществление преобразования излучения накачки во вторую гармонику с помощью различного вида градиентов периода доменной структуры амплитудой до 0,1 % от оптимального значения периода при  $T = 30$  °С и концентрации лития 49,9 мол.% приводит к вариациям локализации максимума

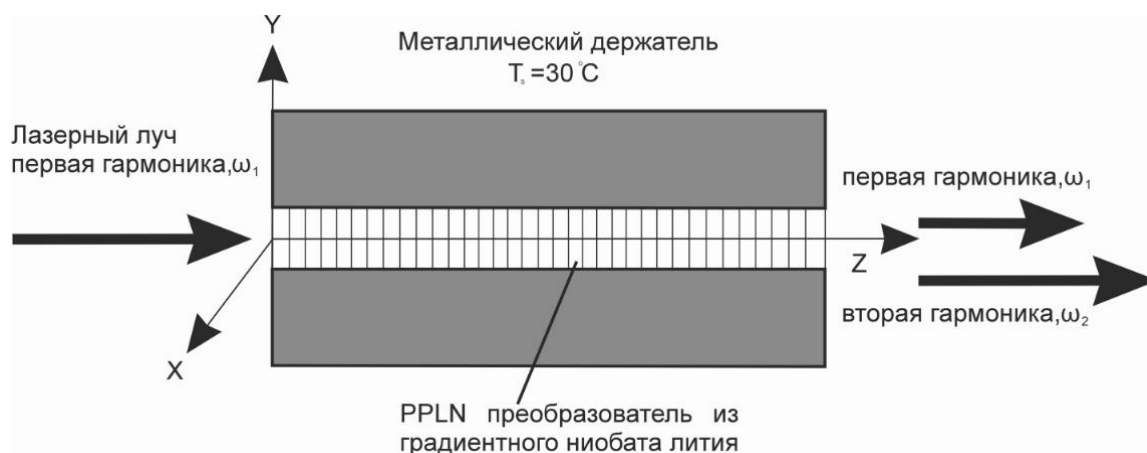
эффективности преобразования от 12 до 20 Вт мощности непрерывного лазера накачки. Значения эффективности преобразования меняются от 0,3 до 0,6. Наиболее пологая кривая в диапазоне мощностей непрерывной накачки получается (рис. 5.4) для линейного спадающего профиля 1 с сохранением эффективности накачки в диапазоне 0,3...0,5. Наиболее острый максимум получается для градиента периода вида 2 при данном диапазоне мощностей накачки и геометрии PPLN. В результате исследования установлено, что подбором закона распределения периода следования доменов, при заданном диапазоне мощностей (при учете теплового воздействия излучений накачки и второй гармоники), увеличивается эффективность преобразования излучения накачки во вторую гармонику.

Использование PPLN-структур для получения второй гармоники лазерного излучения вместо объемных нелинейно-оптических преобразователей из ниобата лития является важным технологическим решением [238]. Такое решение особенно эффективно при преобразовании излучения непрерывных волоконных и полупроводниковых лазеров, разработке параметрических генераторов света [215]. Однако для использования PPLN в качестве нелинейно-оптического элемента в процессах получения излучения второй гармоники мощных непрерывных лазеров явление фоторефракции является существенным ограничивающим фактором [171; 205]. Для улучшения фоторефрактивной стойкости PPLN производят легирование кристаллической матрицы ионами Mg, In, Sc или переходят от PPLN к периодически поляризованному танталату лития (PPLT) [171].

Другой не менее важной причиной, ограничивающей применение PPLN для нелинейно-оптического преобразования излучения мощных непрерывных лазеров, является собственное поглощение кристаллической матрицы. Известно [237], что при повышении мощности накачки наблюдается некоторое перераспределение температурного поля внутри PPLN, что приводит к несоответствию рабочей температуры режимам работы максимальной эффективности преобразователя. Более того, при некотором критичном значении мощности накачки эффективность преобразования PPLN, например во вторую гармонику, снижается осциллирующим образом [16; 43; 237].

Впервые нами предложены и исследованы оптические элементы, в которых эффективность нелинейного преобразования изменяется за счет применения новых градиентных по составу нелинейно-оптических сред. После анализа результатов по повышению эффективности преобразования за счет градиента периода PPLN предлагается возможность повышения эффективности PPLN-преобразователя за счет применения градиентных по составу нелинейно-оптических сред. Ранее был предложен способ получения кристаллов с задаваемым во время вытягивания изменением состава кристаллической матрицы или уровня ее легирования [105; 130]. Изменение состава кристалла в процессе выращивания должно приводить к рассогласованию фазовых скоростей, взаимодействующих электромагнитных волн, компенсации наведенной волновой расстройки (при постоянном периоде доменной решетки) и, как следствие, сглаживанию температурного влияния собственного поглощения кристаллической матрицы [217].

Для исследования физических процессов влияния градиента состава вдоль PPLN на эффективность преобразования излучения накачки на длине волны 1,06 мкм во вторую гармонику использовалась схема, в которой PPLN размерами  $1 \times 1 \times 8$  мм помещен внутрь металлического держателя, температура которого внешним терморегулятором поддерживается постоянной на уровне  $30^\circ\text{C}$  (рис. 5.5). Данная геометрия необходима для сравнения результатов по эффективности преобразования в градиентном PPLN с результатами работы [237], в которой рассматривается однородный PPLN.



**Рисунок 5.5** – Схематическое изображение PPLN-преобразователя частоты [217]



Для компьютерного моделирования влияния температуры на процесс взаимодействия при распространении излучения в PPLN использовались уравнения для процесса преобразования излучения во вторую гармонику [237]:

$$\frac{dA_1}{dz} = \frac{8\pi i \omega_1^2}{k_1 c^2} d(z) A_2 A_1^* \exp(-i\Delta k z) - 0,5\alpha_1 A_1 \quad , \quad (5.8)$$

$$\frac{dA_2}{dz} = \frac{4\pi i \omega_2^2}{k_2 c^2} d(z) A_1^2 \exp(i\Delta k z) - 0,5(\alpha_2 + \beta A_2 A_2^*) A_2 \quad , \quad (5.9)$$

где входные амплитуды для волны накачки  $A_1$  и второй гармоники  $A_2$  для PPLN:

$$A_1 = \left[ \frac{2\pi I_0 f_1(x, y) f_2(t)}{n_1 c} \right]^{1/2} \text{ и } A_2 = 0 \quad ,$$

где  $I_0$  – начальная интенсивность излучения на первой гармонике,

$f_1(x, y) = \exp[-(x^2 + y^2)/r_0^2]$  – входное распределение излучения лазерной накачки ( $r_0$  – радиус луча),  $f_2(t) = 1$  – временная функция в случае

непрерывной накачки и в случае накачки лазерным импульсом

$f_2(t) = \exp[-(t-t_0)^2/\tau^2]$  ( $t_0$  – начало импульса накачки,  $\tau$  – длительность

импульса накачки);

$d(z) = d_{eff} \cdot \text{sign}(\cos(2\pi/\Lambda))$  , где  $d_{eff} = 16$  пм/В – эффективный нелинейно-оптический коэффициент,  $\Lambda$  – постоянный период регулярной доменной структуры;

$k_j = n_j \omega_j / c$  – волновой вектор, где  $n_j$  – коэффициент преломления на первой ( $j = 1$ ) и второй ( $j = 2$ ) гармонике;

$\Delta k = 2k_1 - k_2$  – волновой вектор рассогласования между волной накачки и волной второй гармоники;

$\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – коэффициенты собственного поглощения кристаллической матрицы на частоте первой ( $\omega_1$ ) и второй ( $\omega_2$ ) гармоники;

$\beta$  – коэффициент двухфотонного поглощения для второй гармоники.

Локальная интенсивность излучения накачки (при  $j = 1$ ) или второй гармоники (при  $j = 2$ ) определяется как функция (5.5).

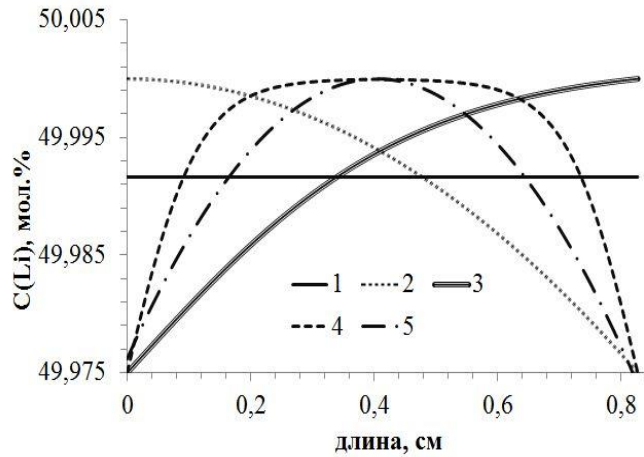
Излучение внутри PPLN и его поглощение кристаллической матрицей, с коэффициентами собственного поглощения  $\alpha_1 = 0,002 \text{ см}^{-1}$ ,  $\alpha_2 = 0,025 \text{ см}^{-1}$  и

$\beta = 5 \cdot 10^{-11}$  м/Вт на первой и второй гармониках и коэффициентом двухфотонного поглощения соответственно, приводит к разогреву PPLN. Температурное поле внутри PPLN учитывается с помощью численного решения методом конечных элементов уравнения теплопроводности (5.6), в котором  $\rho = 4600$  кг/м<sup>3</sup>,  $C = 650$  Дж/(кг · К),  $K = 4,6$  Вт/(м · К) – плотность, теплоемкость и коэффициент теплопроводности ниобата лития [237],  $q$  – функция тепловых источников. На торцах PPLN теплообмен осуществляется с воздухом, и граничное условие выглядит следующим образом:  $-K\nabla T = h(T - T_0)$ , где  $h = 10$  Вт/(м<sup>2</sup> · К) – коэффициент теплообмена ниобата лития с воздухом при  $T_0 \approx 20$  °С. Для решения уравнения теплопроводности использовалась координатная сетка  $30 \times 30 \times 20$  и 400 точек для дискретизации временного интервала. Полученные температурные значения вдоль PPLN линейно интерполировались для системы уравнений (5.8–5.9), в которой координатная сетка составила  $30 \times 30 \times 500$ .

Распределение тепловых источников внутри PPLN описывалось как (5.7). Поскольку кривая рассогласования фазовых скоростей в PPLN имеет не только температурную зависимость, но и зависимость от состава кристалла, из которого изготовлен PPLN, за счет зависимости  $n(\lambda, T, C_{Li})$  [216], то в ходе проведенных исследований были проанализированы различные профили изменения концентрации лития (или ниобия) в кристалле ниобата лития, исходном для создания PPLN.

Для этого в уравнения (5.8–5.9) вводилось изменение состава вдоль оси  $Z$  PPLN. В качестве модельных профилей изменения концентрации лития в PPLN выбирались (рис. 5.6): 1 – постоянная концентрация лития вдоль PPLN, 2 – параболический спадающий профиль концентрации лития с 49,975 до 50 мол.% (стехиометрический состав); 3 – профиль нарастания концентрации лития вдоль преобразователя с 49,975 до 50 мол.% по гиперболическому тангенсу, также исследованы профили изменения концентрации лития в PPLN в виде 4 – гиперболического тангенса (нарастающего и спадающего) и 5 – параболического. Для всех концентрационных профилей средняя концентрация лития в PPLN равнялась 49,99 мол.%. Именно для этой концентрации рассчитывалось рассогласование

волновых векторов взаимодействующих волн, и это рассогласование компенсировалось регулярной доменной структурой при температуре 30 °С:  $\Lambda = 2\pi/(2k_1 - k_2)$ .



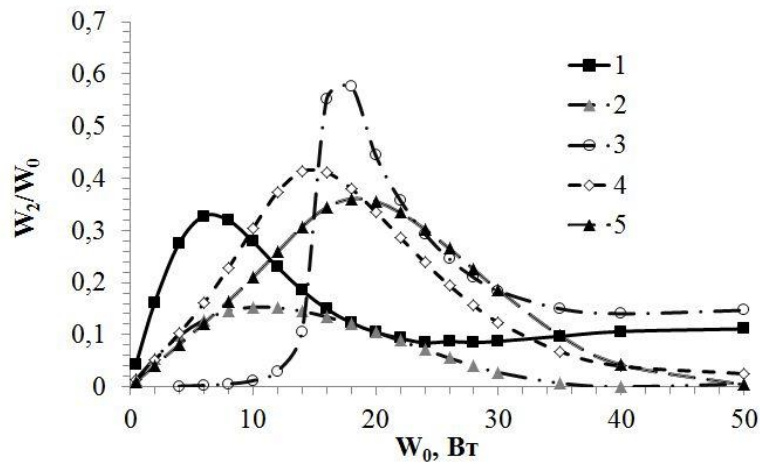
- 1 – постоянная концентрация лития; 2 – спадающий параболический;  
 3 – нарастающий в виде гиперболического тангенса;  
 4 – гиперболический тангенс; 5 – параболический

**Рисунок 5.6** – Исследованные концентрационные профили вдоль PPLN [217]

Как видно из рисунка 5.6, амплитуда изменения концентрации лития в кристалле составляет 0,05 %, т. е. вдвое меньше амплитуды изменения периода PPLN, рассмотренного выше. Сравним полученные модельные результаты.

Рассчитанная эффективность нелинейных преобразователей, сформированных из монокристаллов с указанными градиентами, показана на рисунке 5.7 в сравнении с эффективностью преобразователя, созданного из кристалла с постоянной концентрацией лития 49,99 мол.%. Установлено, что использование спадающего параболического профиля изменения концентрации лития вдоль PPLN приводит к снижению эффективности преобразователя (рис. 5.7). При мощности оптической накачки более 35 Вт эффективность практически равна нулю. В целом мощность  $W_2$  второй гармоники на выходе из PPLN оказывается ниже во всем диапазоне мощностей непрерывной лазерной накачки. В то же время для PPLN, изготовленного из кристалла с нарастающим в виде гиперболического тангенса профилем, эффективность преобразования на выходе из PPLN выше эффективности преобразования PPLN, изготовленного из кристалла с постоянной концентрацией лития. Постоянная концентрация лития равна средней концентрации лития в

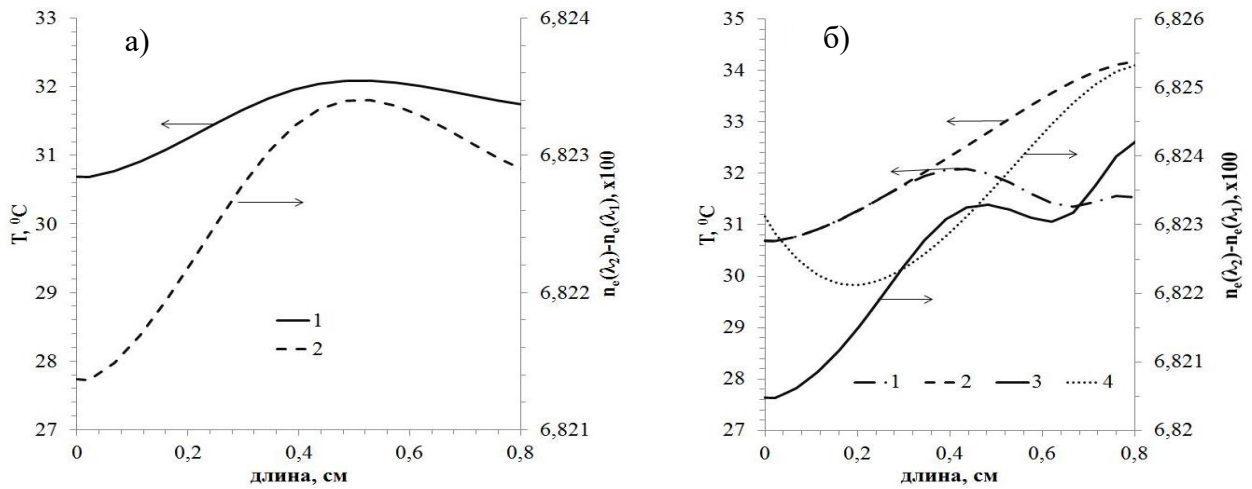
преобразователе с градиентом, периоды используемых PPLN-структур равны нулевому рассогласованию именно на этой концентрации лития.



*1 – постоянная концентрация лития вдоль PPLN; 2 – спадающий параболический; 3 – нарастающий в виде гиперболического тангенса; 4 – гиперболический тангенс; 5 – параболический*  
**Рисунок 5.7** – Зависимость эффективности PPLN с различными концентрационными профилями [217]

Известно [237; 238], что без учета температурного влияния эффективность преобразования значительно выше и ограничена только выбыванием доли излучения накачки и второй гармоники из процесса преобразования под действием собственного поглощения в нелинейном кристалле. При учете влияния температурных эффектов при увеличении мощности излучения накачки выше некоторого порогового значения (в нашем случае более 10 Вт) эффективность преобразования начинает осциллировать с затуханием, что приводит к снижению эффективности преобразования до 10 % при 50 Вт мощности оптической накачки (рис. 5.7) [217]. Причина такого резкого снижения эффективности преобразования PPLN – влияние температуры на показатель преломления кристалла. Локальный разогрев PPLN вдоль направления распространения излучения приводит к изменению условий согласования взаимодействующих волн основной частоты (накачки) и второй гармоники. Изменение условий фазового квазисинхронизма эквивалентно изменению показателей преломления вдоль оси распространения взаимодействующих лучей, т. е. появлению так называемой «термической линзы» [217; 237]. Рисунок 5.8(а) иллюстрирует появление «термической линзы» при мощности

накачки 18 Вт в PPLN, изготовленном из кристалла ниобата лития с постоянной концентрацией лития по длине кристалла 49,99 мол.% и постоянным периодом доменной структуры.



а) с постоянной концентрацией лития: 1 – температура, 2 – разность показателей преломления  $n_e$ ; б) с градиентом концентрации лития: спадающий параболический профиль: 1 – температура, 3 – разность показателей преломления; нарастающий в виде гиперболического тангенса профиль: 2 – температура, 4 – разность показателей преломления  $n_e$

**Рисунок 5.8** – Сравнение температурных профилей и разницы показателей преломления необыкновенного луча вдоль PPLN при  $W_0 = 18$  Вт [217]

Из рисунка 5.8(а) определено, что на расстоянии 0,5 см от начала PPLN формируется «выпуклость» в изменении показателей преломления волны накачки и ее второй гармоники, приводящая к появлению оптически более плотной среды посередине преобразователя. Учет продольного пространственного изменения в показателе преломления внутри PPLN приводит в модели к рефракции излучения накачки и излучения второй гармоники, нарушению условий фазового квази-синхронизма и, как следствие, к снижению эффективности преобразования.

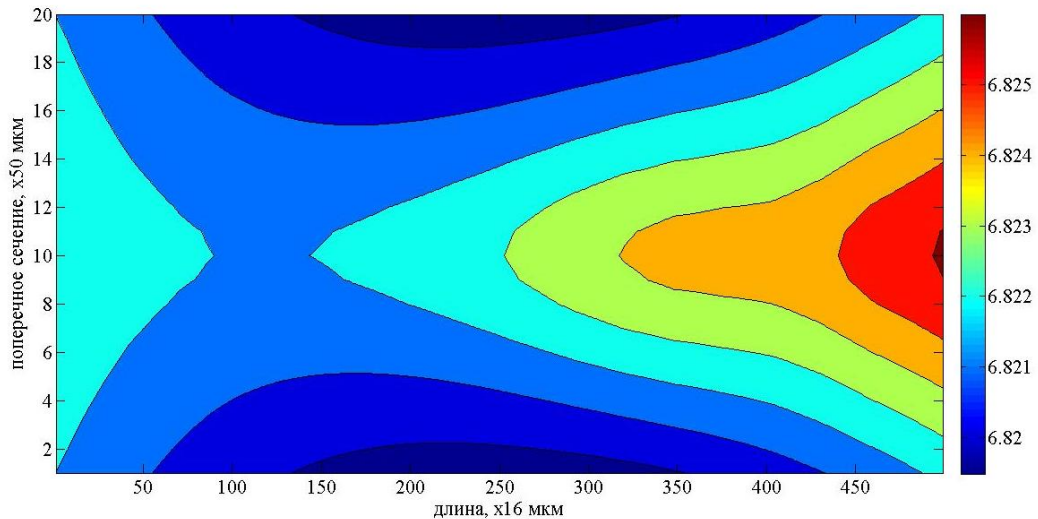
Как видно из рисунка 5.8(а), появление такой термически активированной «выпуклости» в показателе преломления происходит не сразу, а только с некоторой мощности излучения оптической накачки. До этого критического изменения в показателе преломления  $n_e$  мощность на выходе PPLN нарастает, самой «горячей» оказывается конечная часть преобразователя (в большей степени из-за двухфотонного поглощения). Вид температурного распределения вдоль оси

преобразователя и изменения показателя преломления являются монотонными функциями. В то же время более высокая в некоторых случаях эффективность преобразования оптического излучения PPLN из градиентного ниобата лития (рис. 5.7) объясняется компенсацией в градиентном кристалле термически активированных оптических искажений в данном интервале мощностей накачки.

На рисунке 5.8(б) представлен вид температурного профиля вдоль PPLN и соответствующее ему изменение показателя преломления вдоль преобразователя для волны накачки для разных градиентов [217]. Установлено, что в случае спадающего концентрационного профиля лития вдоль PPLN образуется не одна термически индуцированная «выпуклость» в разнице показателей преломления  $n_e$ , как в случае PPLN с постоянной концентрацией лития, а два локальных искажения в разнице показателей преломления взаимодействующих волн. В то же время для PPLN, сформированного из кристалла, в котором концентрация лития нарастает по формуле гиперболического тангенса, эти термооптические искажения остаются, однако без соответствующих максимумов по длине PPLN. То есть в последнем случае градиент вдоль PPLN компенсирует профиль разницы показателей преломления взаимодействующих волн таким образом, что температура по длине PPLN является все время нарастающей функцией, это говорит об увеличении мощности второй гармоники. В рамках используемой модели этот рост температуры по длине PPLN происходит за счет двухфотонного поглощения на частоте второй гармоники. Общее же снижение эффективности преобразования PPLN с изменением концентрации лития в нем по гиперболическому тангенсу связано с разной скоростью нарастания показателей преломления от температуры для необыкновенной волны на длине волны накачки и необыкновенной волны на длине волны, соответствующей удвоенной частоте накачки, что особенно заметно при рассмотрении разности показателей преломления взаимодействующих волн.

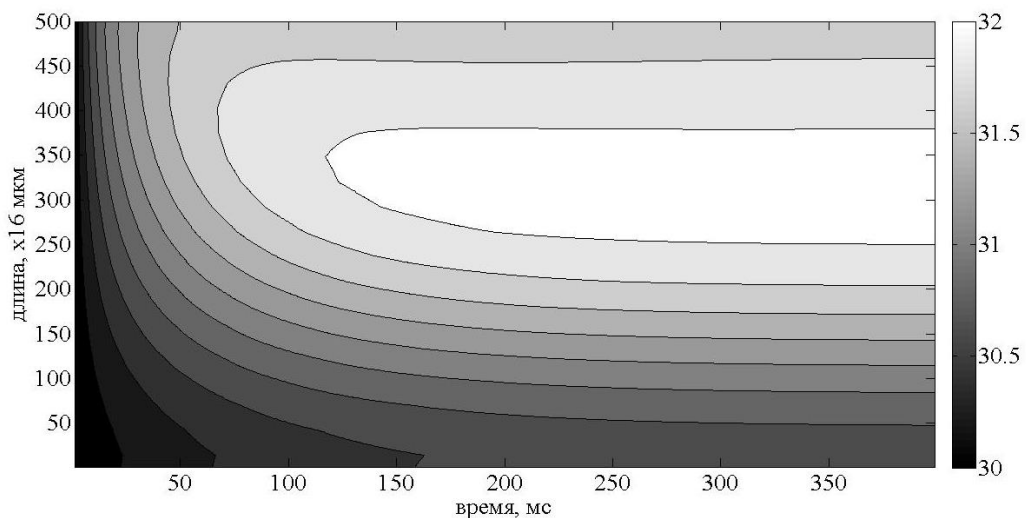
Для появления «термической линзы» достаточно нелинейности распределения профиля луча накачки (гауссова, например) и мощности накачки. Когда эффект «термической линзы» заметен, он ограничивает мощность выходного излучения. В модели исследовалось преобразование излучения накачки в предположении

плоского фронта опорного излучения оптической накачки и второй гармоники. Поскольку интенсивности излучения первой и второй гармоники, а значит, и наведенное двулучепреломление вдоль оси распространения при разных поперечных координатах различны, то и линза будет существовать (рис. 5.9).



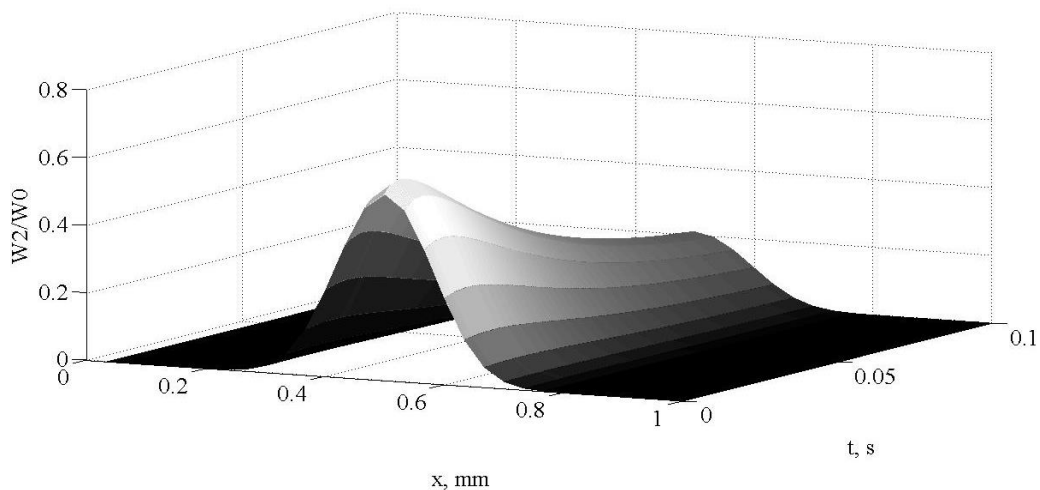
**Рисунок 5.9** – Отношение  $[n_o(\lambda_2) - n_e(\lambda_2)] \cdot 100$  по длине и сечению PPLN со спадающим параболическим градиентом при 18 Вт мощности накачки в момент времени 0,3 с [217]

Вид температурного профиля на оси PPLN с изменением времени представлен на рисунке 5.10. Время температурной релаксации PPLN при уровне мощности оптической накачки 18 Вт составляет 200...300 мс, т. е. через это время произойдет стабилизация эффекта «тепловой линзы».



**Рисунок 5.10** – Температурный профиль вдоль PPLN с постоянной концентрацией (шаг температуры 0,2 °C,  $t = 0$  – соответствует началу импульса накачки) [217]

Стабилизация температурного профиля вдоль PPLN при заданной геометрии и диапазоне мощностей накачки происходит во временном интервале 0,2...0,3 с, как для PPLN с постоянной концентрацией лития, так и для градиентных PPLN. На рисунке 5.11 представлен нормированный на мощность накачки гауссов профиль второй гармоники на выходе из PPLN и его изменение со временем. В начале эффективность преобразования максимальна, затем, по мере нагрева PPLN и стабилизации эффекта «тепловой линзы», она снижается.



**Рисунок 5.11** – Зависимость отношения мощности второй гармоники на выходе из PPLN с градиентом в виде гиперболического тангенса к мощности накачки  $W_0 = 18$  Вт ( $t = 0$  – соответствует началу импульса накачки) от поперечной координаты и времени [217]

В результате исследований установлено, что отношение мощности второй гармоники на выходе к мощности оптической накачки для мощных ( $>20$  дБм) непрерывных лазеров PPLN, изготовленных из градиентных кристаллов ниобата лития, выше, чем для PPLN из традиционных оптически однородных кристаллов ниобата лития, минимум на 20 %, как в рассмотренном выше случае для геометрии PPLN  $1 \times 1 \times 8$  мм (XYZ), и может достигать более высоких значений при взаимном согласовании градиента концентрации основных компонентов в PPLN с температурным распределением внутри PPLN при заданной мощности излучения накачки. Однако такие высокие значения по эффективности преобразования наблюдаются у градиентных PPLN в более ограниченном интервале мощностей накачки (рис. 5.7),

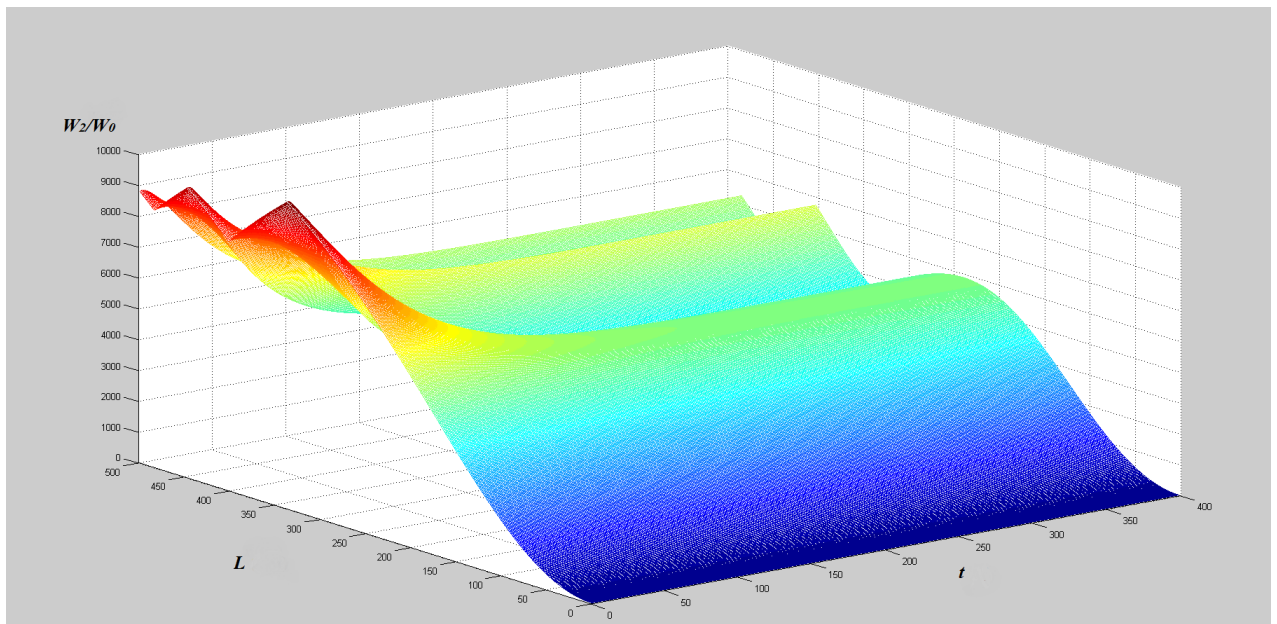


чем у PPLN, изготовленных из оптически однородных кристаллов ниобата лития, по причине нелинейного изменения разности фаз взаимодействующих волн.

Полученные в итоге рассмотрения физико-математической модели результаты обуславливают селективность проектируемых функциональных логических устройств на основе градиентных PPLN по мощности излучения оптической накачки ( $>20$  дБм).

## 5.2 Физико-математическая модель оптического усилителя на основе градиентного PPLN

Рассмотрим теперь зависимость коэффициента усиления оптического сигнала в режиме фазового квазисинхронизма в градиентных PPLN при распределении тепловых источников внутри PPLN в соответствии с выражением (5.7). На рисунке 5.12 представлен график зависимости отношения мощности второй гармоники  $W_2$  к мощности накачки  $W_0$  от длины преобразователя  $L$  и времени  $t$  для PPLN, работающего в режиме усиления излучения второй гармоники.



$W_2$  – мощность излучения второй гармоники;  $W_0$  – мощность сигнала накачки;  
 $L$  – длина преобразователя;  $t$  – время

**Рисунок 5.12** – Результаты моделирования усиления оптического сигнала в преобразователе на основе PPLN

На данном графике по оси  $t$  (время) наблюдается ослабление коэффициента усиления, что обусловлено перераспределением температурных полей внутри PPLN-преобразователя. По длине преобразователя  $L$ , аналогично режиму ГВГ, наблюдаются осцилляции отношения мощности сигнала на длине волны второй гармоники к мощности накачки вследствие нарушения условий фазового квази-синхронизма из-за изменения  $n_e(T)$  по длине PPLN.

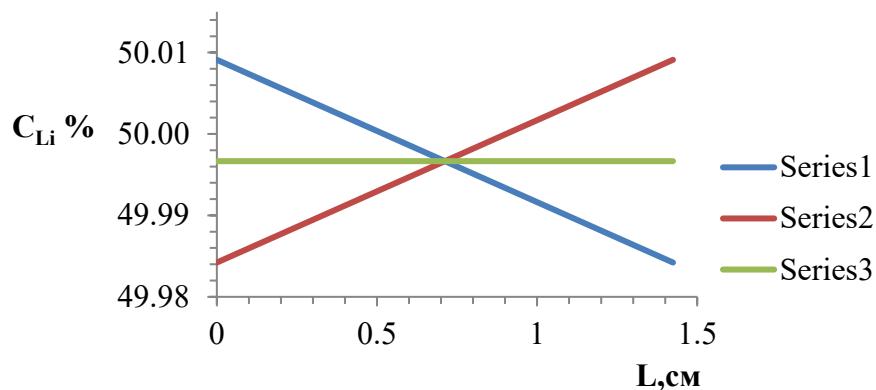
Для оценки изменения коэффициента усиления градиентного PPLN от режима накачки была разработана физико-математическая модель [217; 234]. Модель градиентного PPLN-усилителя основывалась на уравнениях (5.5–5.9), в условие на входе градиентного PPLN для второй гармоники вносились изменения:

$$A_2(0) = \left[ \frac{2\pi P_2(z=0)}{Sn_2c} \right]^{1/2}, \quad (5.10)$$

где  $P_2$  – мощность сигнала на длине волны второй гармоники на входе в градиентный PPLN;

$S$  – апертура ( $50 \text{ мкм}^2$ ) луча на входе.

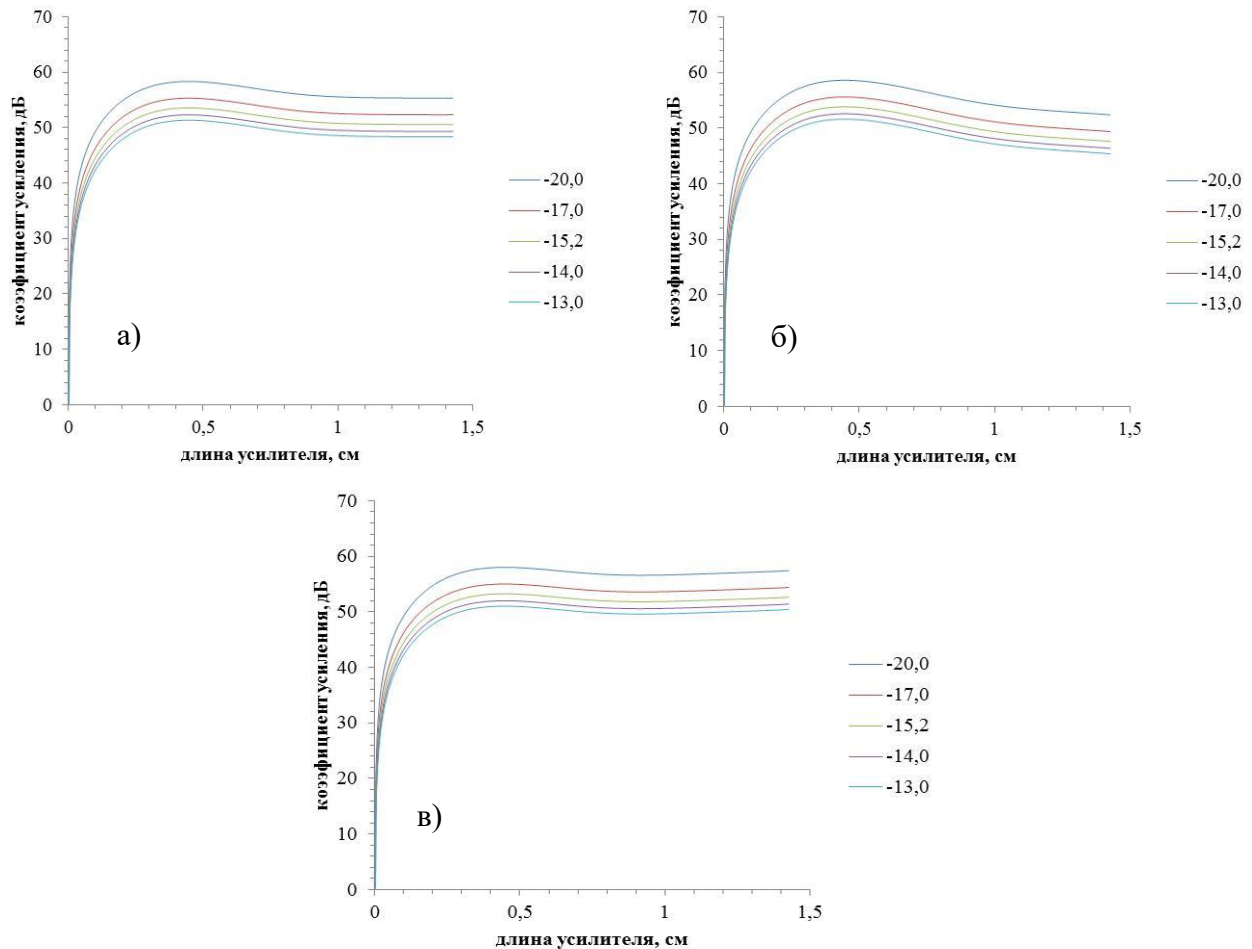
Графики зависимости концентрации лития от длины образца, для которых производились теоретические расчеты, представлены на рисунке 5.13. Ряд 1 соответствует спадающему профилю градиента концентрации ионов лития, ряд 2 – нарастающему профилю градиента концентрации ионов лития, ряд 3 – постоянной концентрации  $L_i$  по длине преобразователя. Расчеты эффективности проводились для каждой из указанных концентраций, графики которых приведены ниже.



1 – спадающий профиль; 2 – нарастающий профиль; 3 – постоянная концентрация

**Рисунок 5.13** – Зависимость концентрации лития  $C_L$  от длины  $L$  монокристалла  $\text{LNbO}_3$  [234]

На рисунке 5.14 представлена зависимость коэффициента усиления оптического сигнала от длины преобразователя при одинаковой мощности на входе сигнала накачки 5 Вт и разных значениях входного оптического сигнала в диапазоне  $-20...-13$  дБм. Видно, что использование градиентных PPLN-преобразователей для усиления оптического сигнала требует учета направления распространения сигнала относительно градиента.

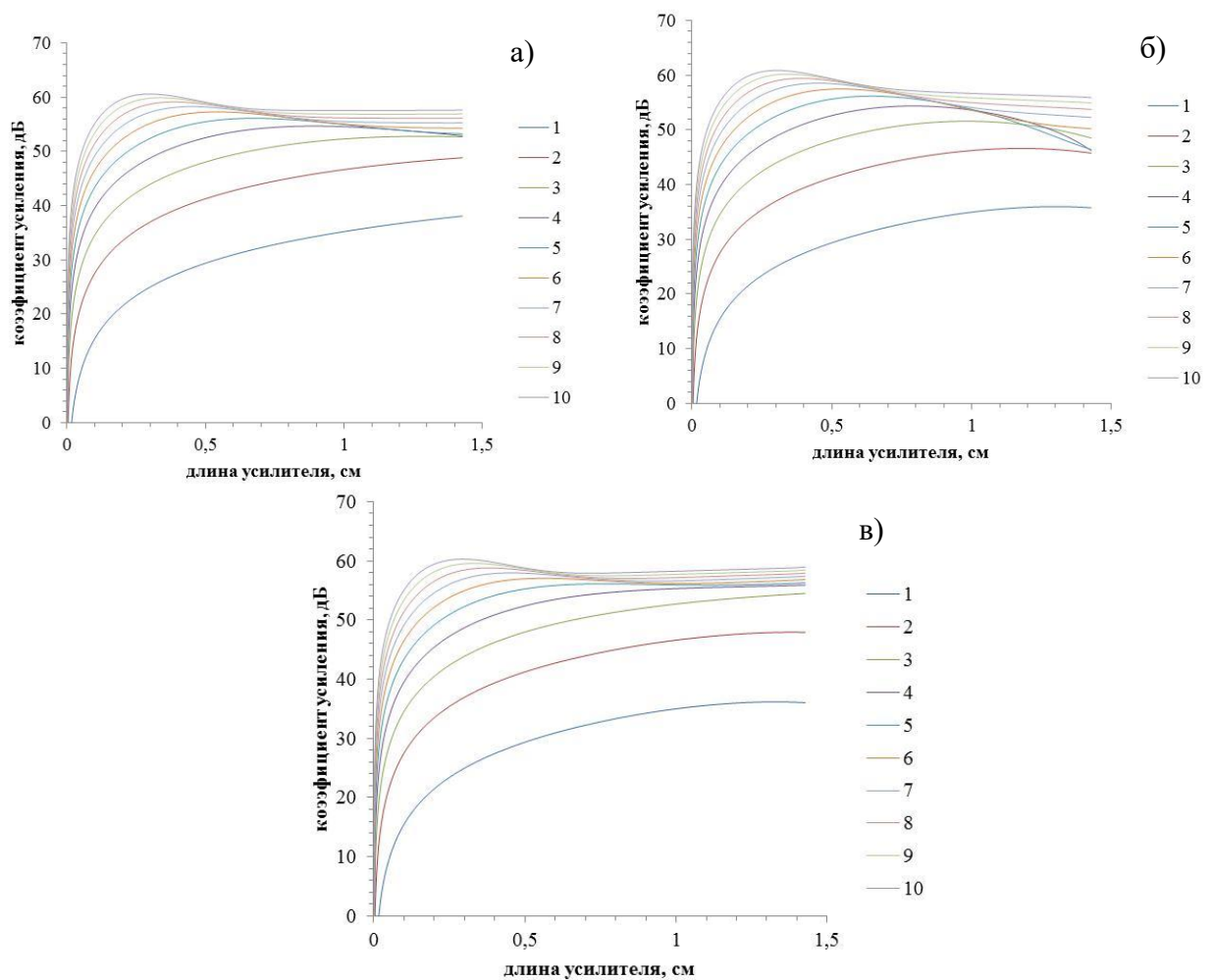


**Рисунок 5.14** – Зависимость изменения коэффициента усиления оптического сигнала от длины PPLN и мощности входного сигнала в дБм (справа подписи) при одинаковой мощности 5 Вт на входе. Профиль концентрации лития в усилителе: а) *постоянный* (кривая 3 рис. 5.13); б) *спадающий* (кривая 1 рис. 5.13); в) *растущий* (кривая 2 рис. 5.13) [234]

Таким образом, при ошибке ввода/вывода на выходе PPLN-преобразователя по длине 1,5 см вместо ожидаемого значения коэффициента усиления 50 дБ оказывается 40 дБ при уровне входного сигнала  $-20$  дБм и мощности оптической накачки 1 Вт. Другими словами, усилители на основе градиентных PPLN обнаруживают

селективность относительно ввода/вывода излучения, что может найти практическое применение в современных фотонных устройствах [221–223; 226; 230–232].

Селективность наблюдается и при рассмотрении зависимости коэффициента усиления оптического сигнала на длине волны второй гармоники от мощности накачки при различных градиентах концентрации  $L_i$  в PPLN (рис. 5.15). Возьмем для примера мощность входного сигнала, соответствующую  $-20$  дБм. Из рисунков 5.15 видно, что при низких уровнях мощности накачки (1–3 Вт) величина коэффициента усиления оптического сигнала на длине волны второй гармоники является монотонной функцией, нарастающей по длине PPLN-усилителя.

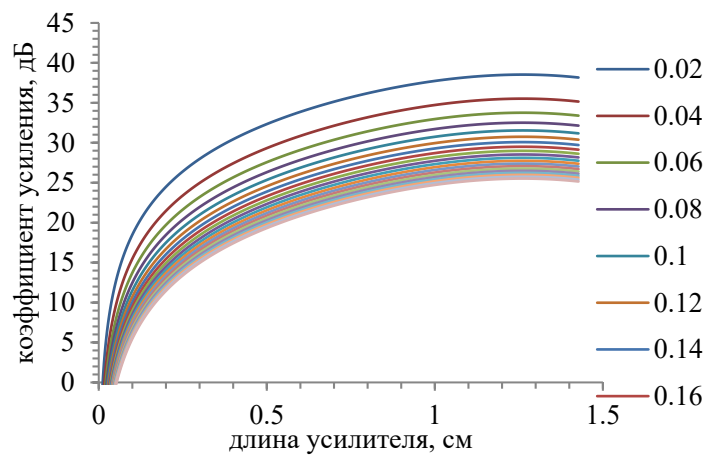


**Рисунок 5.15** – Зависимость изменения коэффициента усиления оптического сигнала от длины PPLN и мощности сигнала накачки в Вт (подписи справа) при одинаковой мощности сигнала на входе  $-20$  дБм.

Профиль концентрации лития в усилителе: а) постоянный (кривая 3 рис. 5.13); б) спадающий (кривая 1 рис. 5.13); в) нарастающий (кривая 2 рис. 5.13) [234]

При достижении высокого уровня мощности накачки коэффициент усиления оптического излучения обнаруживает селективность от направления ввода входного сигнала относительно градиентного PPLN: при спадающем концентрационном профиле лития вдоль PPLN температурное ослабление коэффициента усиления выражено сильнее, чем при направлении входного сигнала вдоль нарастающего профиля при той же длине PPLN и уровне входного сигнала.

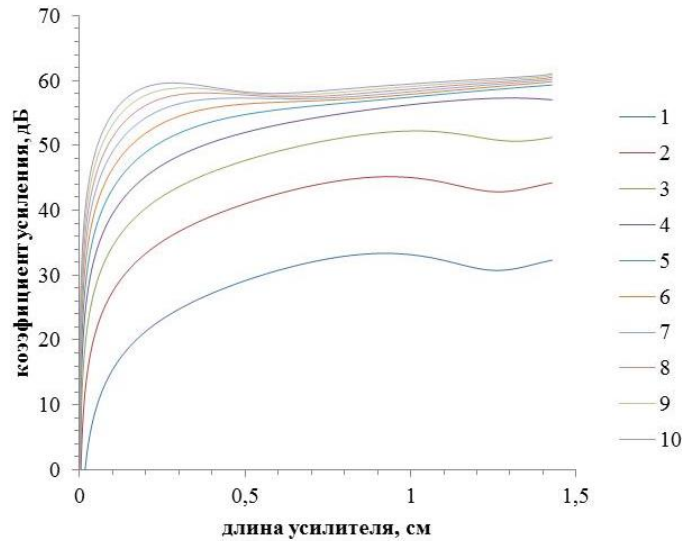
При снижении уровня мощности накачки до 200 мВт поведение кривых усиления по длине градиентного PPLN меняется, а именно, тепловые эффекты не играют своей ограничивающей роли. Данное поведение характерно и для постоянного концентрационного профиля Li по длине PPLN (рис. 5.16).



**Рисунок 5.16** – Зависимость коэффициента усиления оптического сигнала дБ от длины PPLN и мощности входного сигнала в мВт (подписи справа) при одинаковой мощности на входе 200 мВт (>20 дБм) и постоянной концентрации лития [234]

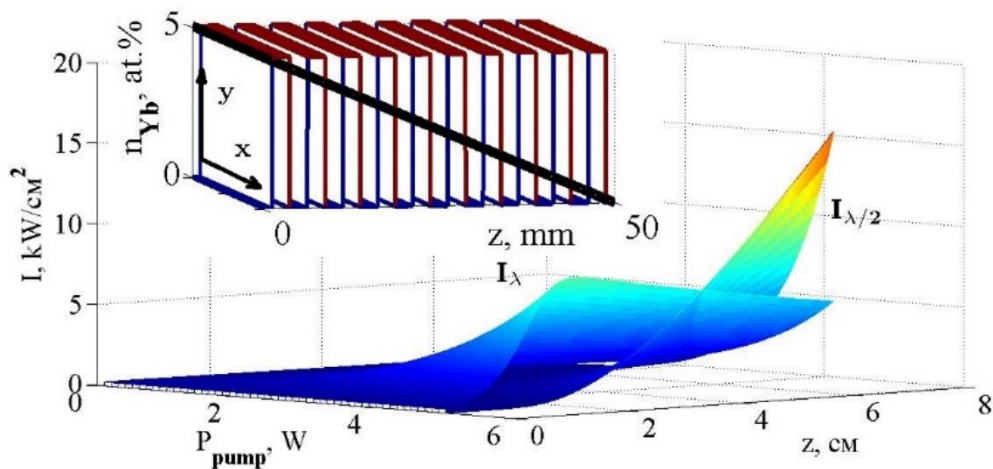
Указанные графики представлены в предположении изменения концентрации лития в PPLN-усилителе в диапазоне 0...0,1 %. При увеличении градиента концентрации лития по длине оптического усилителя на основе PPLN до 0,3 % (рис. 5.17) наблюдаются заметные ухудшения коэффициента усиления, связанные со значительным рассогласованием фазовых скоростей взаимодействующих оптических сигналов и конкурирующие с эффектами температурного рассогласования.

Другим примером сочетания свойств нелинейно-оптического преобразователя PPLN с градиентом концентрации примесных ионов является PPLN:Yb<sup>3+</sup>.



**Рисунок 5.17** – Зависимость изменения коэффициента усиления оптического сигнала от длины PPLN и мощности сигнала накачки в Вт (подписи справа) при одинаковой мощности сигнала на входе  $-20$  дБм. Нарастающий профиль концентрации лития в усилителе (амплитуда градиента  $0,3\%$ ) [234]

Для создания оптического усилителя предлагается объединить в одном кристалле блок, в котором сигнал усиливается, и блок генерации второй гармоники. В работе [239] авторами реализован оптический модуль, объединяющий нелинейные и генерационные свойства ниобата лития. Полученная эффективность генерации с последующим преобразованием оптического излучения составила  $7,5\%$ , общая эффективность оставалась низкой. Поэтому для повышения эффективности генерации с последующим преобразованием оптического излучения рассматривается оптический усилитель при градиенте концентрации иттербия вдоль PPLN (рис. 5.18).



**Рисунок 5.18** – Вид градиентного  $Yb^{3+}$ :PPLN и его спектр усиления [225]

Моделирование осуществлялось по квазичетырехуровневой схеме для  $\text{Yb}^{3+}$  и уравнений генерации второй гармоники для градиентного PPLN [217]. Поглощение излучения накачки предполагалось на длине волны 941 нм (или 954 нм, или 980 нм), а излучение – на длине волны 1029 нм (или 1060 нм). Минус данной схемы с одновременным усилением и преобразованием излучения во вторую гармонику в том, что необходимо сочетать достаточную геометрическую длину PPLN для преобразования во вторую гармонику с положительной инверсией на протяженном участке преобразователя.

Физико-математическая модель функционирования градиентных преобразователей оптического сигнала рассмотрена для градиентно-активированного ионами  $\text{Yb}^{3+}$  PPLN. Система расщепления уровней энергии  $\text{Yb}^{3+}$  в ниобате лития определялась из спектров поглощения и излучения. С учетом этого коэффициенты заполнения верхнего и нижнего лазерных подуровней [180]:

$$f_a = 1 + \exp\left(-\frac{E_{14}-E_{11}}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_{13}-E_{11}}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_{12}-E_{11}}{kT}\right), \quad (5.11)$$

$$f_b = 1 + \exp\left(-\frac{E_{23}-E_{21}}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_{23}-E_{21}}{kT}\right). \quad (5.12)$$

Сечение излучения и сечение поглощения на длине волны излучения связаны формулой Фюхтбауэра–Ландебурга ( $\sigma_{em} = 5,7 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$ ) [180]:

$$\sigma_a = \sigma_e \exp\left(-\frac{E_{14}}{kT}\right). \quad (5.13)$$

Мощность лазера накачки варьировалась в диапазоне 0...5 Вт с шагом 0,1 Вт. Состав ниобата лития для изготовления PPLN был постоянный и соответствовал  $\text{Li}_{0,99}\text{Nb}_{1,01}\text{O}_{3,02}$  ( $\text{Li}/(\text{Li} + \text{Nb}) = 49,5 \%$ ). В соответствии с задаваемым диаметром пятна накачки  $r_0$  на входе в  $\text{Yb}^{3+}$ :PPLN рассчитывалась начальная интенсивность накачки на длине волны 954 нм. Интенсивность сигнала на входе полагалась на уровне  $250 \text{ Вт/см}^2$ . В градиентном  $\text{Yb}^{3+}$ :PPLN учитывались процессы нелинейно-электрического преобразования на сформированных сегнетоэлектрических доменах с периодом 7 мкм.

При рассмотрении модели градиентного усилителя оптический канал сигнала расположен на длине волны лазерного перехода  $\text{Yb}^{3+}$  в ниобате лития 1,06 мкм,

вторая гармоника канала – на длине волны 0,53 мкм. В модели участвуют обыкновенная и необыкновенная поляризация волн сигнального канала и его второй гармоники. На входе в  $\text{Yb}^{3+}:\text{PPLN}$  вторая гармоника отсутствует.

В рассматриваемой модели сечения поглощения и излучения на длине волны накачки 954 нм, рассчитанные на основе спектров поглощения, составляют  $\sigma_{a,p} = 8,5 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$  и  $\sigma_a = \sigma_e \exp\left(-\frac{E_{22}-E_{21}}{kT}\right)$  соответственно. Скорость накачки, коэффициент населенности для рассматриваемой схемы уровней равны соответственно:

$$W_p = \frac{I_p \lambda_p \sigma_{a,p}}{hc}; \quad \beta = \frac{W_p \tau}{W_p \tau + 1}. \quad (5.14-5.15)$$

Инверсия населенностей уровней энергии  $\text{Yb}^{3+}$ :

$$n_i = N_1 \frac{W_p \tau (\sigma_{a,p} - \sigma_{e,p}) - \sigma_{a,p}}{W_p \tau (\sigma_{a,p} + \sigma_{e,p}) + \sigma_{a,p}}. \quad (5.16)$$

Рассчитываем коэффициенты усиления и поглощения сигнала соответственно:

$$k_{ampl} = 0,5(N_1 + n_i)\sigma_e - 0,5(N_1 - n_i)\sigma_a, \quad (5.17)$$

$$k_a = 0,5(N_1 + n_i)\sigma_{e,p} - 0,5(N_1 - n_i)\sigma_{a,p}. \quad (5.18)$$

Изменение интенсивности сигнала за счет усиления сигнала и убывание накачки при распространении вдоль  $\text{Yb}^{3+}:\text{PPLN}$  определяются уравнениями:

$$\frac{dI_1}{dz} = k_{ampl} I_1; \quad \frac{dI_p}{dz} = k_a I_p. \quad (5.19-5.20)$$

Далее учитывается нелинейно-оптическое взаимодействие волн, соответствующих сигнальной длине волны и ее второй гармонике, амплитуды соответствующих волн определяются согласно уравнениям (5.8–5.9).

В результате нелинейно-оптического преобразования сигнала на длине волны 1,06 мкм в полосе усиления  $\text{Yb}^{3+}$  образуется вторая гармоника сигнала на длине волны 0,53 мкм, интенсивности которых определяются согласно выражениям:

$$I_1 = \frac{n_1 c}{2\pi} |a_1|^2 \quad \text{и} \quad I_2 = \frac{n_1 c}{2\pi} |a_2|^2. \quad (5.21-5.22)$$

Таким образом, при учете на каждом из элементарных участков по длине  $\text{Yb}^{3+}:\text{PPLN}$  процессов усиления оптического сигнала на длине волны 1,06 мкм при накачке на длине волны 0,954 мкм, а затем процессов нелинейно-оптического преобразования излучения на длине волны 1,06 мкм во вторую гармонику на длине



волны 0,53 мкм, получается результирующая зависимость интенсивностей сигнала и его второй гармоники от длины активированного ионами  $\text{Yb}^{3+}$  фотонного устройства (рис. 5.18).

На рисунке 5.18 показана зависимость интенсивностей излучения (1060 нм) и его второй гармоники от мощности излучения накачки (954 нм) и длины активированного ионами  $\text{Yb}^{3+}$  фотонного устройства. Как видно из графика, сначала достигается пороговое значение мощности накачки, после чего начинается генерация второй гармоники. В [217] было показано, что в случае наличия градиента периода или состава подложки по основным компонентам в PPLN можно достигать пиковых значений в узком интервале мощности накачки. При применении и здесь такого подхода градиентного легирования, только уже в случае примесных ионов ( $\text{Yb}^{3+}$ ), обеспечиваются условия фазового квазисинхронизма вдоль активированного  $\text{Yb}^{3+}$ :PPLN таким образом, что на начальном этапе усиления отбор мощности во вторую гармонику будет минимальным, увеличиваясь по длине преобразователя. Это повышает эффективность преобразования и обеспечивает усиление оптического сигнала и его преобразование в одном элементе активированного  $\text{Yb}^{3+}$  градиентного PPLN.

### **5.3 Исследование влияния градиента состава на эффективность реализации логических функций в градиентном PPLN**

Современное развитие систем связи основывается на принципах создания полностью оптических сетей, включающих коммутаторы с оптическим управлением, оптические усилители с дистанционным питанием, мультиплексоры и демультимплексоры. Теоретические и экспериментальные исследования фотонных устройств на основе нелинейно-оптических сред (например, PPLN) по управлению и коммутации оптических сигналов проведены в работах [74–79; 240; 241].

В модельных исследованиях оптического коммутатора на основе PPLN удается достичь скоростей информационных потоков порядка 200 Гбит/с, при этом аналогичные устройства на основе кремниевых матриц демонстрируют

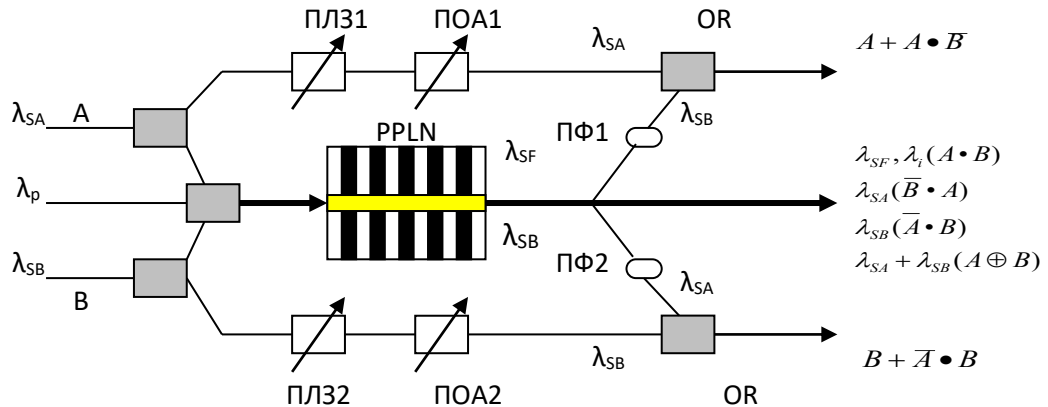
коэффициент ошибок менее  $10^{-12}$  на скоростях, не превышающих 12,5 Гбит/с при частотном разделении каналов по 80 ГГц [241].

Дальнейшим направлением по увеличению эффективности устройств на основе PPLN может стать их градиентное легирование по основным компонентам, что приводит к повышению их температурной стабильности при мощных сигналах накачки [217].

Целью данного раздела является разработка и исследование модели PPLN-преобразователя в качестве логического элемента с учетом неоднородности дисперсии групповых скоростей по его длине.

Одним из перспективных оптических устройств, позволяющих реализовать функции нескольких типов оптических логических вентилях, являются PPLN-структуры, реализующие функции четырехволнового смешения [223; 240; 241; 242].

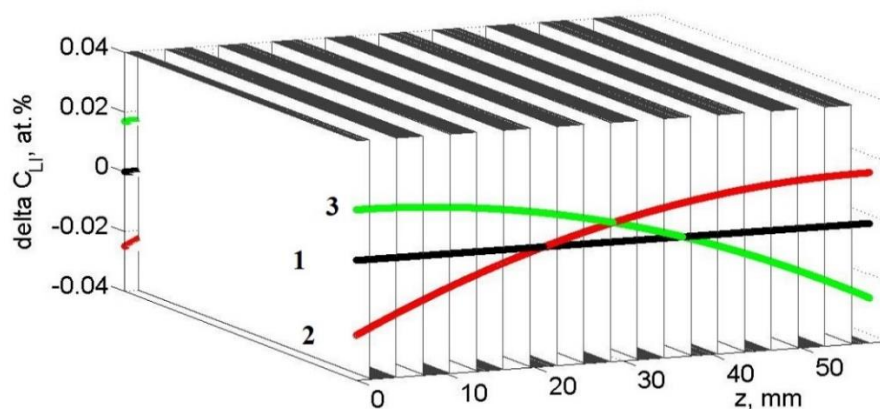
Принцип реализации многофункционального логического устройства на основе градиентного PPLN-преобразователя с оптическим каналом представлен на рисунке 5.19: два независимых потока данных в виде амплитудно-модулированной интенсивности света на длинах волн  $\lambda_{SA}$  и  $\lambda_{SB}$  поступают на входы А и В соответственно. Далее они вместе с непрерывной оптической накачкой на длине волны  $\lambda_p$  вводятся в PPLN-волновод, в котором реализуются нелинейные оптические взаимодействия по генерации суммарной и разностной частот в условиях квазисинхронизма. Выходы А и В – это выходной сигнал из PPLN-преобразователя на длинах волн  $\lambda_{SA}$  и  $\lambda_{SB}$  соответственно. В процессах генерации суммарной и разностной частоты (SFG-DFG соответственно) SFG-взаимодействие конвертирует один фотон входного канала А на длине волны  $\lambda_{SA}$  и другой фотон входного канала В на длине волны  $\lambda_{SB}$  в фотон суммарной частоты на длине волны  $\lambda_{SF}$  (выход SF). Фотон суммарной частоты одновременно через процесс генерации разностной частоты (DFG) при взаимодействии с фотоном накачки на длине волны  $\lambda_p$  преобразуется в фотон холостой волны на длине волны  $\lambda_i$ , поступающий на выход I [223; 231; 243]. Однако величина рассогласования при SFG-DFG процессах является постоянной, когда состав кристалла постоянен вдоль направления взаимодействия.



*ПФ – перестраиваемый фильтр; ПОА – переменный оптические аттенюатор; ПЛЗ – перестраиваемая линия задержки; OR – многоканальный смеситель*  
**Рисунок 5.19** – Схема устройства, реализующего логические функции входных сигналов с помощью PPLN [224]

В предложенном методе выращивания градиентных кристаллов (гл. 2) с помощью найденных критических значений массовой скорости кристаллизации состав кристалла изменяется по содержанию основных (например, Li) и примесных компонентов по длине були.

Изменение содержания основных компонентов в кристалле обеспечивает (при выполнении условия компенсации вакансий по основным компонентам ( $\text{Li}^+$ ) при выращивании монокристалла) необходимым градиентом концентрации Li (рис. 5.20,  $\Delta C_{\text{Li}}$ ).



*1 (черная линия) – постоянный концентрационный профиль Li; 2 (красная линия) – концентрационный профиль Li в виде нарастающей полупараболы; 3 (зеленая линия) – концентрационный профиль Li в виде спадающей полупараболы*

**Рисунок 5.20** – Структурная схема градиента концентрации Li в логических элементах на основе PPLN [223]

Градиент содержания основных компонентов по направлению распространения сигналов будет влиять на зависимость значений групповых скоростей сигналов и их дисперсий от длины преобразователя, например по линейному или параболическому закону. Считая известной зависимость коэффициентов преломления от состава кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , определяемой уравнением Сельмеера [171], проведем теоретическую оценку влияния градиента состава в PPLN-преобразователе на эффективность реализации в нем логических элементов. Эффективность реализации логических функций оценивалась исходя из критерия Q-фактора:

$$Q = 20 \cdot \lg \left( \frac{\mu_1 - \mu_0}{\sigma_1 + \sigma_0} \right) \quad (5.23)$$

и коэффициента экстинкции:

$$ER = 10 \cdot \lg \left( \frac{\mu_1}{\mu_0} \right), \quad (5.24)$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_0$  – пороговые мощности логических единицы и нуля;

$\sigma$  – среднеквадратичное отклонение.

В работе рассмотрены несколько градиентов концентрации основных компонентов: постоянная концентрация Li вдоль PPLN, нарастающая и спадающая концентрация Li в виде полупараболы вдоль PPLN (рис. 5.20, соответственно концентрационный профиль 1 – черная линия, 2 – красная линия и 3 – зеленая линия). На рисунке 5.20 по оси ординат показано отклонение концентрации Li от оптимальной для данного периода следования доменов при отсутствии градиента вдоль PPLN. Для моделирования прохождения сигналов через PPLN-структуру использовалась система уравнений [243], вытекающая из уравнений Максвелла:

$$\frac{\partial A_{SA}}{\partial z} + \beta_{1SA} \cdot \frac{\partial A_{SA}}{\partial t} + \frac{i}{2} \cdot \beta_{2SA} \cdot \frac{\partial^2 A_{SA}}{\partial t^2} = i \omega_{SA} k_{SFG} A_{SB}^* A_{SF} \exp(i \Delta k_{SFG} z), \quad (5.25)$$

$$\frac{\partial A_{SB}}{\partial z} + \beta_{1SB} \cdot \frac{\partial A_{SB}}{\partial t} + \frac{i}{2} \cdot \beta_{2SB} \cdot \frac{\partial^2 A_{SB}}{\partial t^2} = i \omega_{SB} k_{SFG} A_{SA}^* A_{SF} \exp(i \Delta k_{SFG} z), \quad (5.26)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_{SF}}{\partial z} + \beta_{1SF} \cdot \frac{\partial A_{SA}}{\partial t} + \frac{i}{2} \cdot \beta_{2SF} \cdot \frac{\partial^2 A_{SF}}{\partial t^2} = i \omega_{SF} k_{SFG} A_{SA} A_{SB} \exp(-i \Delta k_{SFG} z) + \\ + i \omega_{SF} k_{DFG} A_p A_i \exp(-i \Delta k_{DFG} z), \end{aligned} \quad (5.27)$$

$$\frac{\partial A_P}{\partial z} + \beta_{1P} \cdot \frac{\partial A_P}{\partial t} + \frac{i}{2} \cdot \beta_{2P} \cdot \frac{\partial^2 A_P}{\partial t^2} = i\omega_P k_{DFG} A_i^* A_{SF} \exp(i\Delta k_{DFG} z), \quad (5.28)$$

$$\frac{\partial A_i}{\partial z} + \beta_{1i} \cdot \frac{\partial A_i}{\partial t} + \frac{i}{2} \cdot \beta_{2i} \cdot \frac{\partial^2 A_i}{\partial t^2} = i\omega_i k_{DFG} A_P^* A_{SF} \exp(i\Delta k_{DFG} z), \quad (5.29)$$

$$k_{SFG} = d_{eff} \cdot \sqrt{\frac{2\mu_0}{cn_{SA}n_{SB}n_{SF}A_{eff}}}, \quad (5.30)$$

$$k_{DFG} = d_{eff} \cdot \sqrt{\frac{2\mu_0}{cn_P n_i n_{SF} A_{eff}}}, \quad (5.31)$$

$$\Delta k_{SFG} = k_{SF} - k_{SA} - k_{SB} - \frac{2\pi}{\Lambda}, \quad (5.32)$$

$$\Delta k_{DFG} = k_{SF} - k_P - k_i - \frac{2\pi}{\Lambda}, \quad (5.33)$$

где  $A_{SA}, A_{SB}, A_P, A_{SF}$  и  $A_i$  – комплексные амплитуды напряженности световой волны сигналов на длинах волн  $\lambda_{SA}, \lambda_{SB}, \lambda_P, \lambda_{SF}, \lambda_i$ , поступающих на вход А и В, вход оптической накачки PPLN, выходы А, В, SF, I;

$\beta_{1j}$  – первая и вторая производные по угловой частоте  $\omega_j$  постоянной распространения световых импульсов  $k_j$ ;

$k_{SFG}$  и  $k_{DFG}$  – коэффициенты связи для процессов SFG и DFG;

$d_{eff}$  – эффективный нелинейный коэффициент;

$A_{eff}$  – эффективная апертура взаимодействия;

$\mu_0$  – проницаемость и  $c$  – скорость света в вакууме;

$n_j$  ( $j$ -SF, P, i, SA, SB) – коэффициент преломления на частоте  $\omega_j$ ;

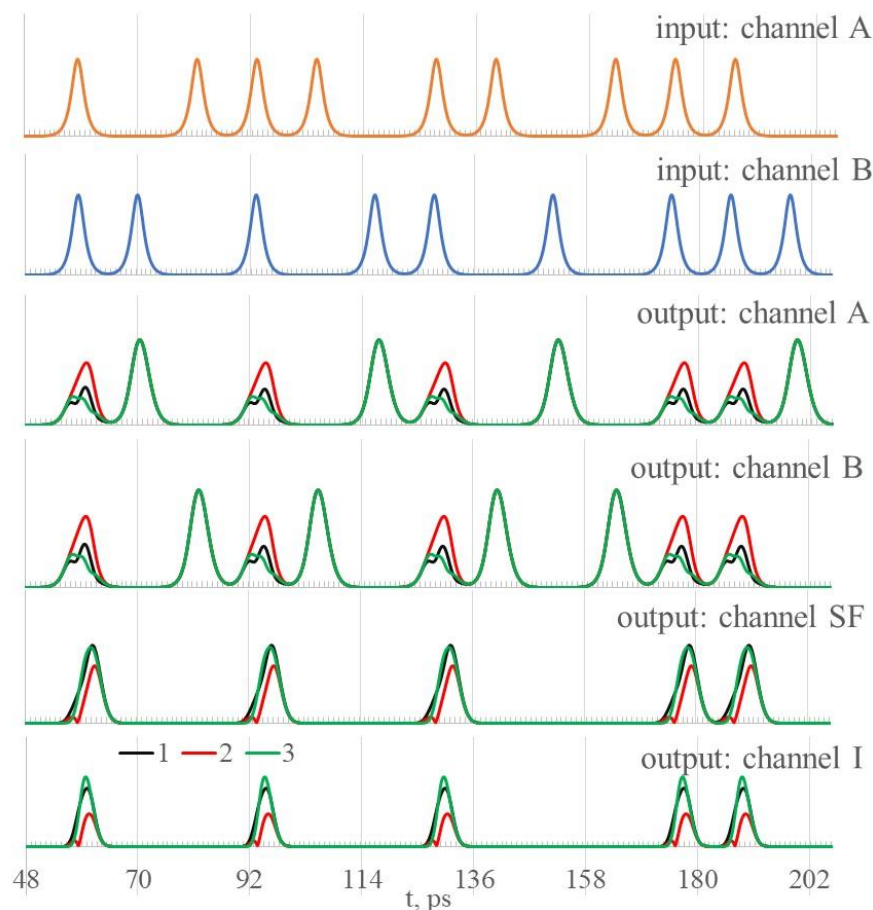
$\Delta k_{SFG}, \Delta k_{DFG}$  – величина фазового рассогласования в SFG- и DFG-процессах;

$\Lambda$  – период чередования доменов в PPLN.

Для расчетов использовались две независимые псевдослучайные последовательности бит, поступающие на входы каналов А и В. Единичный бит в этой последовательности соответствовал наличию импульса, логический ноль – его отсутствию. Форма импульсов – гиперболический секанс, ширина импульсов – 5 пс. Длина PPLN варьировалась до 50 мм, эффективная апертура волновода полагалась 50 мкм<sup>2</sup>, период следования доменов – 18,8 мкм, что обеспечивало условия

фазового квазисинхронизма для длины волны генерации суммарных частот 772 нм. Нелинейный коэффициент  $d_{eff} = 17,2$  пм/В. Центральные длины волн каналов А и В – соответственно 1550 и 1538 нм. Длина волны накачки – 1555 нм (третье телекоммуникационное окно прозрачности), длина холостой волны, которая генерируется процессом DFG, – 1533,2 нм. Пиковые значения мощности сигналов А и В и сигнала накачки составляли  $100 \cdot \lambda_{SA}/\lambda_{SB}$  мВт и 1000 мВт соответственно.

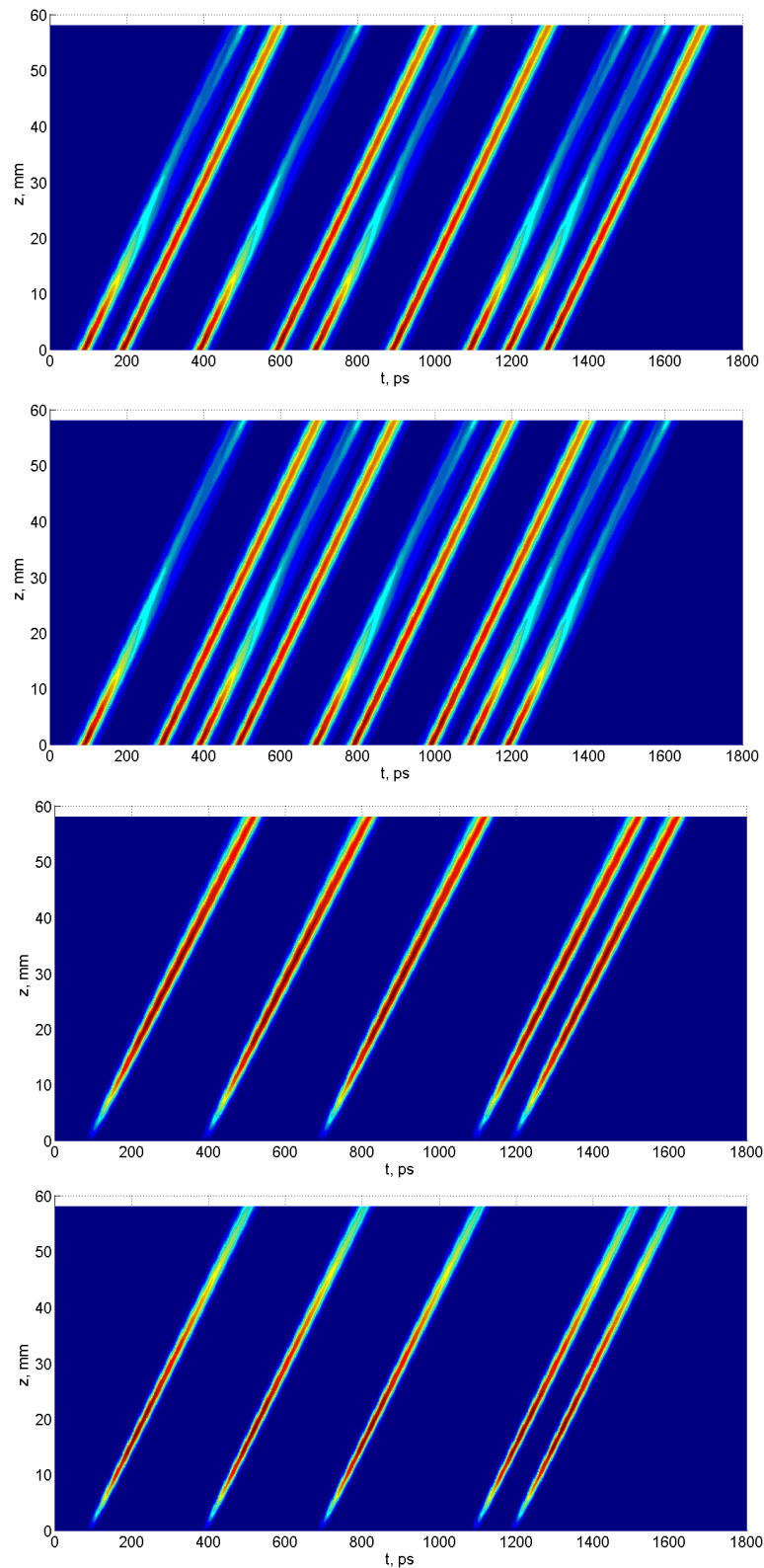
Результаты моделирования прохождения оптических импульсов через градиентные PPLN-структуры представлены на рисунке 5.21. Уменьшение амплитуды каналов А и В на выходе при совпадении импульсов на входе преобразователя является существенной величиной и позволяет задавать логические уровни сигналов.



1 – для постоянного градиента  $Li$  вдоль PPLN; 2 – для градиента  $Li$  вдоль PPLN в виде нарастающей полупараболы; 3 – для градиента  $Li$  вдоль PPLN в виде спадающей полупараболы

**Рисунок 5.21** – Временной вид импульсов на входе и выходе преобразователя [223]

На рисунках 5.21–5.22 представлены результаты нелинейно-оптического взаимодействия сигналов А, В, накачки, сигнала на длине волны, соответствующей суммарной частоте, и сигнала на длине холостой волны.



**Рисунок 5.22** – Временной вид импульсов на входе и выходе преобразователя и динамика изменения интенсивности каналов в преобразователе [223]

Видно, что наличие градиента концентрации  $Li$  вдоль PPLN меняет результат взаимодействия, в общем виде наиболее эффективное взаимодействие наблюдается при выполнении условий фазового квазисинхронизма по длине всего PPLN. Однако обращает на себя внимание то, что результат выполнения логических функций для входных каналов А и В зависит от вида градиента концентрации  $Li$  вдоль PPLN. Результат выполнения логического преобразования оценивался по уменьшению амплитуды входного сигнала или по увеличению амплитуды сигнала на длине волны, соответствующей суммарной частоте, или на холостой волне. При рассмотрении градиента  $Li$  в виде нарастающей полупараболы вдоль PPLN видно, что уменьшение амплитуд входных каналов А или В и увеличение амплитуд каналов SF и I сильнее.

На основе проведенного компьютерного моделирования составлена таблица истинности работы логических элементов на PPLN-структуре (табл. 5.1). Выход А – модулированная интенсивность света на длине волны  $\lambda_{SA}$  (на частоте оптической несущей  $\omega_{SA}$ ), выход В – модулированная интенсивность света на длине волны  $\lambda_{SB}$  (на частоте оптической несущей  $\omega_{SB}$ ), выход I – модулированная интенсивность света на длине волны  $\lambda_I$  (на частоте оптической несущей  $\omega_I$ ), выход SF – модулированная интенсивность света на длине волны  $\lambda_{SF}$  (на частоте оптической несущей  $\omega_{SF}$ ). Логическая единица «1» в Таблице 1 соответствует максимуму сигнала, логический ноль «0» при распространении сигнала вдоль PPLN соответствует уровню интенсивности сигнала от 0 до 0,8 от максимального уровня сигнала.

**Таблица 5.1** – Таблица истинности для структурной схемы логических элементов

Вход А	Вход В	Выход А	Выход В	Выход I	Выход SF
0	0	0	0	0	0
0	1	0	1	0	0
1	0	1	0	0	0
1	1	0	0	1	1

Из таблицы 5.1 видно, что на выходе I и SF осуществляется логическое умножение сигналов на входе А и В. Отличие выходов I и SF состоит в том, что



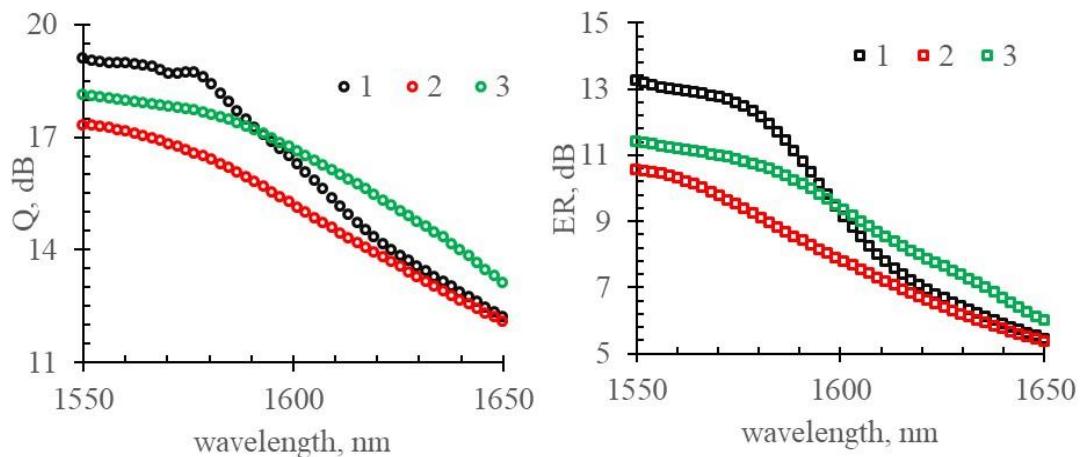
частота оптической несущей выхода SF – это сумма несущих частот входов A и B, а несущая частота выхода I находится из выражения для генерации разностных частот (DFG-процесс):

$$\omega_I = \omega_{SF} - \omega_P, \quad (5.34)$$

где  $\omega_P$  – частота оптической накачки PPLN.

Из таблицы также следует, что на выходе A реализуется логическая функция  $A \cdot \bar{B}$ , а на выходе B реализуется логическая функция  $B \cdot \bar{A}$ .

Проведена оценка режима работы оптического логического элемента на PPLN-преобразователе при взаимном изменении длин волн входов A и B с сохранением постоянным значения суммарной частоты  $\omega_{SF}$  (рис. 5.23).



1 – для постоянного градиента  $Li$  вдоль PPLN;

2 – для градиента  $Li$  вдоль PPLN в виде нарастающей полупараболы;

3 – для градиента  $Li$  вдоль PPLN в виде спадающей полупараболы

**Рисунок 5.23** – Зависимость Q-фактора и коэффициента экстинкции ER от длины волны канала A при различных градиентах  $Li$  вдоль PPLN [223]

Видно, что при снижении Q-фактора для градиентных PPLN по сравнению с идеализированной ситуацией нулевого SFG-DFG рассогласования полоса пропускания правее длины волны накачки становится шире на 30 нм (60 нм для всей полосы) по уровню 15 дБ. Аналогичные результаты получаются и для коэффициента экстинкции ER (рис. 5.23) для различных градиентов  $Li$  вдоль PPLN. Из приведенных результатов оценки эффективности реализации логических функций для входных сигналов A и B в зависимости от вида градиента  $Li$  вдоль PPLN

следует, что результат определяется направлением градиента. Для одного и того же PPLN, изготовленного из одного градиентного кристалла, эффективность реализации логических функций зависит от направления распространения сигналов вдоль градиента концентраций Li. Данный результат рассматривается как дополнительная возможность управления взаимодействием оптических сигналов.

#### **5.4 Исследование и физико-математическое моделирование режимов работы фазочувствительного усилителя оптических сигналов из градиентного ниобата лития**

При реализации оптических элементов на ниобате лития рассматриваются два вида каскадных процессов: каскадная генерация второй гармоники и генерация разностной частоты (сSHG/DFG) и каскадная генерация суммарной и разностной частоты (сSFG/DFG). Представим новую схему для фазочувствительного оптического усилителя на основе сSHG/DFG-процессов в PPLN [222].

В используемой модели рассматриваются три волны: накачка, сигнальная и холостая – с частотами  $\omega_p$ ,  $\omega_s$ ,  $\omega_i$ . Эти три волны вводят внутрь волновода, между ними на входе волновода существует фиксированное отношение фаз. Волна накачки генерирует свою вторую гармонику ( $2\omega_p$ ), которая взаимодействует с другими входными волнами через DFG-процесс ( $\omega_i = 2\omega_p - \omega_s$ ).

В приближении медленно меняющихся амплитуд уравнения, описывающие сSHG/DFG, могут быть представлены, как следует из [222]:

$$\frac{dE_p(z)}{z} = -\frac{\alpha_p}{2} E_p(z) + ik_{pp} \omega_p E_{SH}(z) E_p^*(z) e^{i\Delta k_{pp} z}, \quad (5.35)$$

$$\frac{dE_{SH}(z)}{z} = -\frac{\alpha_{SH}}{2} E_{SH}(z) + ik_{pp} \omega_p E_p^2(z) e^{-i\Delta k_{pp} z} + 2ik_{si} \omega_p E_s(z) E_i^*(z) e^{i\Delta k_{si} z}, \quad (5.36)$$

$$\frac{dE_s(z)}{z} = -\frac{\alpha_s}{2} E_s(z) + ik_{si} \omega_s E_{SH}(z) E_i^*(z) e^{-i\Delta k_{si} z}, \quad (5.37)$$

$$\frac{dE_i(z)}{z} = -\frac{\alpha_i}{2} E_i(z) + ik_{si} \omega_i E_{SH}(z) E_s^*(z) e^{-i\Delta k_{si} z}, \quad (5.38)$$

где  $E_p$ ,  $E_{SH}$ ,  $E_s$  и  $E_i$  обозначают напряженность электрического поля волны накачки, второй гармоники волны накачки, сигнальной и холостой волн соответственно.

Взаимодействующие волны распространяются вдоль оси Z PPLN-структуры. Коэффициенты связи для SHG( $k_{pp}$ )- и DFG( $k_{si}$ )-процессов выражаются через уравнения [222]:

$$k_{pp} = d_{eff} \sqrt{\frac{2\mu_0}{cn_p^2 n_{SH} A_{eff}}}, \quad (5.39)$$

$$k_{si} = d_{eff} \sqrt{\frac{2\mu_0}{cn_s n_i n_{SH} A_{eff}}}, \quad (5.40)$$

где  $d_{eff}$ ,  $\mu_0$ ,  $c$ ,  $A_{eff}$  и  $n_j$  представляют эффективный нелинейный коэффициент, проницаемость вакуума, скорость света, эффективную площадь моды в PPLN-волноводе, показатель преломления для каждой взаимодействующей волны соответственно.

При построении модели рассматривалось взаимодействие type-0 при реализации геометрии фазового согласования (квазисинхронизма), в данном случае эффективный нелинейный коэффициент равен  $2d_{33}/\pi$ . Фазовое рассогласование в рассматриваемой модели составляет [222]:

$$\Delta k_{pp} = k_{SH} - 2k_p - \frac{2\pi}{\Lambda}, \quad (5.41)$$

$$\Delta k_{si} = k_s + k_i - k_{SH} + \frac{2\pi}{\Lambda}, \quad (5.42)$$

где  $k$  – волновые векторы взаимодействующих волн;

$\Lambda$  – период решетки в PPLN-волноводе.

Решения уравнений (5.25–5.28) будем искать в виде произведения модуля амплитуды и фазы взаимодействующих волн:

$$E_j(z) = A_j(z) \cdot e^{i\phi_j(z)}. \quad (5.43)$$

Одно из важных отличий рассматриваемой модели – наличие градиента состава кристалла, из которого формируется PPLN с волноводом. Градиент состава в PPLN приводит к градиенту фазового рассогласования по длине из-за зависимости показателя преломления взаимодействующих волн:

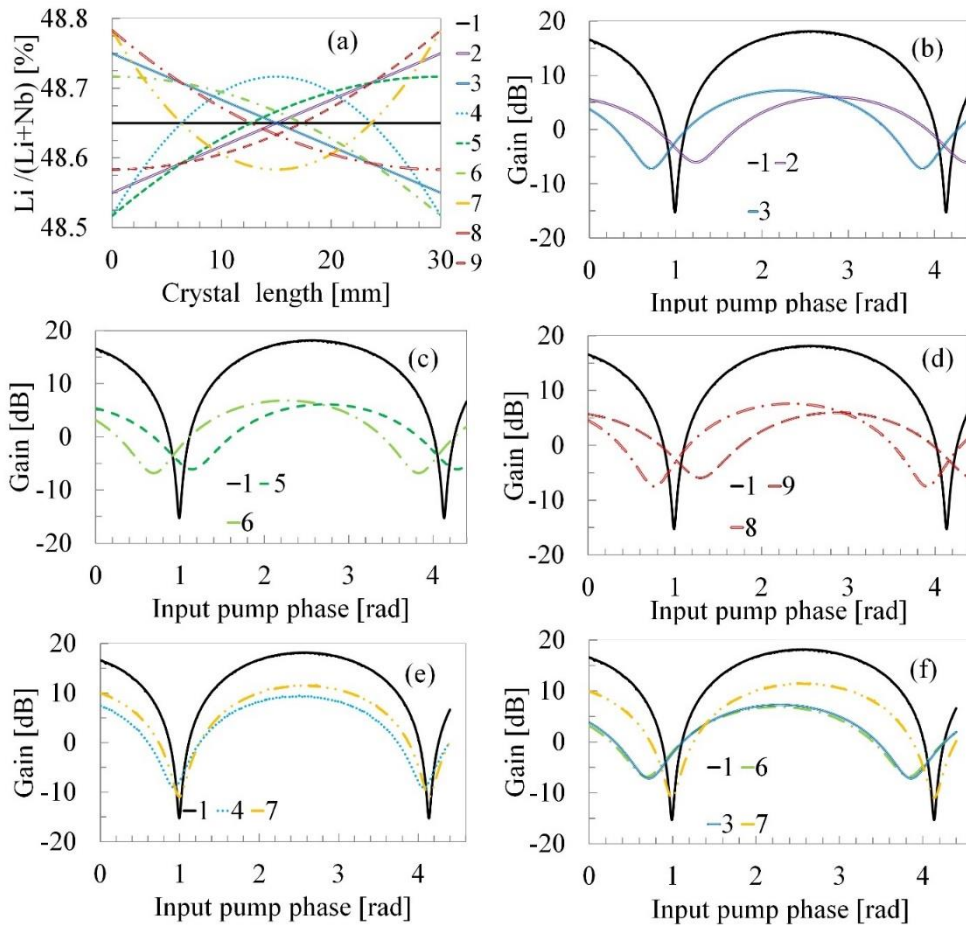
$$n_j = f(z) . \quad (5.44)$$

Для оценки коэффициента усиления градиентного фазочувствительного усилителя длина волны накачки составляла 1546,0 нм, длина сигнальной и холостой волны – 1541,4 и 1550,6 нм соответственно. Эффективная площадь моды принималась 52 мкм<sup>2</sup>, коэффициенты потерь в волноводе заданы 0,35 дБ/см для волны накачки, сигнальной и холостой и 0,7 дБ/см для второй гармоники накачки. Коэффициент усиления сигнала рассчитывался с помощью соотношения [222]:

$$G = \frac{[A_s(L)]^2}{[A_s(0)]^2} . \quad (5.45)$$

Решение уравнений производилось методом конечных разностей [236].

На рисунке 5.24(a) представлены используемые в работе градиенты состава ниобата лития для создания PPLN. Рассматриваемые в данной главе градиенты состава ниобата лития по основным компонентам выбирались по следующему принципу: среднее значение концентрации ионов лития вдоль оси  $Z$  одинаковое, т. е. на длине 30 мм или 50 мм градиентные PPLN обладают одинаковым средним составом по литию 48,6 %. Рассматриваются как нарастающие градиенты (увеличение концентрации лития вдоль оси  $Z$ ), так и убывающие по такому же закону градиенты. На рисунке 5.24(b-f) представлены найденные результаты зависимости коэффициента усиления градиентных PPLN от начальной фазы сигнала накачки. Начальные фазы остальных сигналов фиксировались. Из рисунка 5.24 видно, что максимальный коэффициент усиления достигается для PPLN с однородным распределением лития без градиента. Наличие градиента уменьшает максимальное значение коэффициента усиления, сдвигая кривые усиления в разные стороны от первоначального положения для безградиентного PPLN. На рисунке 5.24(b-d) для нарастающего и спадающего по одному закону градиентов фазовые максимумы и минимумы коэффициента усиления сдвигаются симметрично в разные стороны. На рисунке 5.24(e) представлен фазовый портрет кривых усиления для безградиентного PPLN и для PPLN с градиентами в виде параболы и обратной параболы. Видно, что фазовые кривые усиления для обеих парабол совпадают, кроме небольшого увеличения коэффициента усиления для градиента в виде обратной параболы.

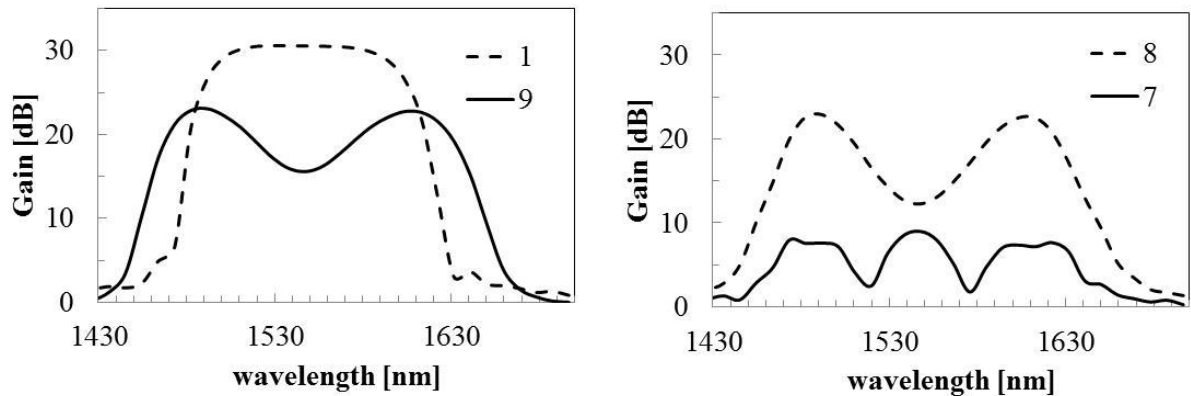


**Рисунок 5.24** – а) Рассматриваемые градиенты состава ниобата лития; б)–ф) Соответствующее им усиление сигнала как функция начальной относительной фазы накачки для кристалла длиной 30 мм и входной мощности накачки 30 дБм [222]

Если детальнее изучить фазовый портрет кривых усиления, то можно заметить, что, как и в случае с безградиентным PPLN, у градиентных PPLN наблюдается зависимость от фаз входных сигналов коэффициент усиления. Значит, сохраняется возможность получения фазочувствительного усилителя оптических сигналов. Большие значения коэффициента усиления наблюдаются у градиентов спадающих, чем у нарастающих при одинаковом условии (линейный градиент, полупарабола и т. д.).

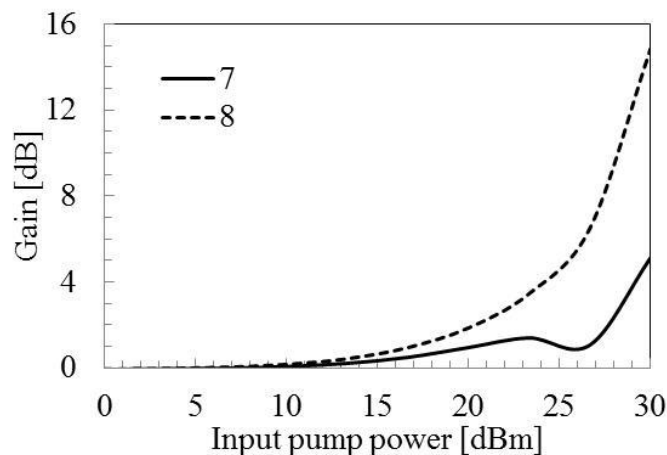
Кривые максимума коэффициента усиления сигнала фазочувствительного усилителя как функция длины волны при постоянной длине волны накачки и мощности 30 дБм отложены на рисунке 5.25. На нем видно, что кривая 2, соответствующая максимуму коэффициента усиления безградиентного PPLN-усилителя

длиной 30 мм, имеет ширину перестройку по длине волны 150 нм. При использовании в качестве фазочувствительного усилителя PPLN с градиентом концентрации в виде параболы диапазон перестройки по длине волны увеличивается на 35 %. (кривая 9). Из рисунка 5.25 также следует различный диапазон перестройки по длине волны для фазочувствительного усилителя в случае спадающего градиента в виде параболы (кривая 8) и нарастающего по тому же закону градиенту (кривая 7).



**Рисунок 5.25** – Зависимость максимального коэффициента усиления PSA как функция сигнальной длины волны при входной мощности накачке 30 дБм для различных градиентов ниобата лития (рис. 5.24(a)) [222]

То есть при использовании в качестве фазочувствительного оптического усилителя градиентного PPLN будет важно направление распространения сигнала в волноводе: по направлению нарастания или падения концентрации лития. Наиболее наглядна данная ситуация на рисунке 5.26.



**Рисунок 5.26** – Зависимость максимального коэффициента усиления PSA как функция входной мощности накачки для кристалла длиной 30 мм и градиента состава 7 и 8 (рис. 5.24(a)) [222]

На рисунке 5.26 видно, что максимальный коэффициент усиления градиентного PPLN-преобразователя зависит от направления ввода излучения в волновод. При мощности накачки 30 дБм для нарастающего градиента в виде полупараболы (кривая 7) и спадающего градиента в виде полупараболы (кривая 8) разность в коэффициенте усиления составляет 10 дБ.

Таким образом, при теоретическом исследовании фазочувствительного усилителя на основе каскадных cSHG/DFG-процессов в градиентном PPLN полученные результаты (рис. 5.24) позволяют утверждать о характерной зависимости коэффициента усиления от направления распространения оптического сигнала в градиентном PPLN.

В исследованном 30 мм PPLN с градиентом концентрации лития в виде нарастающей и спадающей полупараболы обнаружено различие в коэффициенте усиления величиной в 10 дБ при мощности накачки 30 дБм. Данное существенное различие позволяет использовать фазочувствительный усилитель направленным образом. Также в ходе рассмотрения модели фазочувствительного усилителя на основе градиентного PPLN обнаружено увеличение на 35 % ширины диапазона перестройки по длине волны для входных сигналов по сравнению с безградиентным PPLN.

Таким образом, компактные размеры и отсутствие необходимости подавлять эффект стимулированного комбинационного рассеяния (Бриллюэновского), как в случае с волокнами, является главным преимуществом PPLN. При наличии градиента состава в волноводном канале PPLN получается направленный фазочувствительный усилитель.

Проводились исследования сочетания нелинейно-оптических свойств и лазерных свойств редкоземельных ионов, а также влияния концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$  на избирательные свойства фазочувствительного оптического усилителя на основе активированного эрбием PPLN. Для этого к выражениям (5.35–5.45) добавлялась модель усиления (нефазочувствительного) за счет оптических переходов эрбия в PPLN. Система расщепления уровней энергии  $\text{Er}^{3+}$  в ниобате лития определялась

из спектров поглощения и излучения (рис. 3.12, формула 5.34). С учетом этого факторы заселения верхнего  ${}^4I_{13/2}$  и нижнего  ${}^4I_{15/2}$  лазерных подуровней:

$$f_a = 1 + \sum_{i=1}^7 \exp\left(-\frac{E_{1i}-E_{11}}{kT}\right), \quad (5.46)$$

$$f_b = 1 + \sum_{j=1}^6 \exp\left(-\frac{E_{2j}-E_{21}}{kT}\right). \quad (5.47)$$

Сечение излучения и сечение поглощения на длине волны излучения 1580 нм можно найти по методу Фюхтбауэра–Ландебурга или по формуле МакКамбера [180] соответственно:

$$\sigma_{em} = 3 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2; \quad \sigma_a(\lambda) = \sigma_e(\lambda) \exp\left(\frac{hc/\lambda - E_{21}}{kT}\right). \quad (5.48-5.49)$$

Мощность лазера накачки изменялась в диапазоне 0...35 дБм. Состав ниобата лития для формирования PPLN рассматривался как постоянный, соответствующий  $\text{Li}_{0,99}\text{Nb}_{1,01}\text{O}_{3,02}$  ( $\text{Li}/(\text{Li} + \text{Nb}) = 49,5 \%$ ), так и градиентный по основным компонентам. Концентрационный профиль  $\text{Er}^{3+}$  вдоль PPLN рассматривался постоянный, линейно возрастающий с нулевой концентрацией эрбия, линейно убывающий до минимальной концентрации эрбия в диапазоне 0...5 мол.%, также исследовались режимы отсутствия нелинейной связи между взаимодействующими волнами (ниобат лития с  $\text{Er}^{3+}$  без доменной структуры). Посредством заданного диаметра светового пятна оптической накачки  $r_0$  на входе в  $\text{Er}^{3+}$ :PPLN рассчитывалась начальная интенсивность накачки на длине волны 1480 нм или 1532 нм. Интенсивность сигнала на входе полагалась на уровне 250 Вт/см<sup>2</sup>. Скорость накачки и коэффициент населенности для рассматриваемой схемы уровней [236]:

$$W_p = \frac{I_p \lambda_p \sigma_{a,p}}{hc}; \quad \beta = \frac{W_p \tau}{W_p \tau + 1}. \quad (5.50)$$

Инверсия населенностей уровней энергии  $\text{Er}^{3+}$  [236]:

$$n_i = N_1 \frac{W_p \tau (\sigma_{a,p} - \sigma_{e,p}) - \sigma_{a,p}}{W_p \tau (\sigma_{a,p} + \sigma_{e,p}) + \sigma_{a,p}}. \quad (5.51)$$

После нахождения распределения коэффициентов усиления и поглощения сигнала соответственно в градиентно-активированном  $\text{Er}^{3+}$ :PPLN в отсутствие нелинейно-оптического взаимодействия:

$$k_{ampl} = 0,5(N_1 + n_i)\sigma_e - 0,5(N_1 - n_i)\sigma_a, \quad (5.52)$$



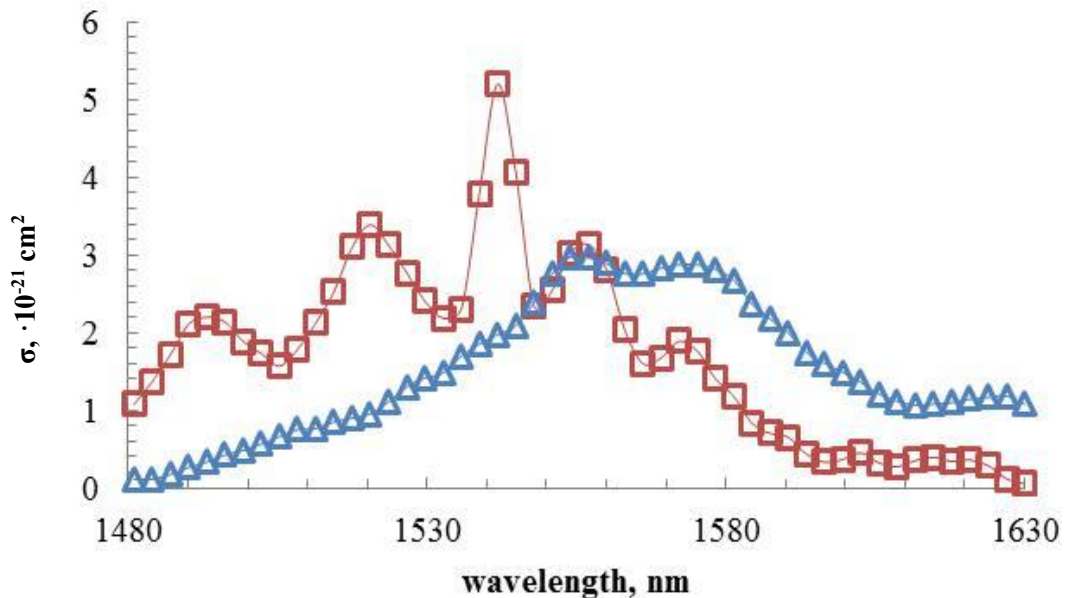
$$k_a = 0,5(N_1 + n_i)\sigma_{e_p} - 0,5(N_1 - n_i)\sigma_{a_p}, \quad (5.53)$$

находилось локальное изменение интенсивности сигнала за счет усиления сигнала и истощение оптической накачки при распространении вдоль  $\text{Er}^{3+}:\text{PPLN}$ :

$$\frac{dI_1}{dz} = k_{amp}I_1; \quad \frac{dI_p}{dz} = k_a I_p. \quad (5.54-5.55)$$

Исследовались оптические схемы нелинейно-оптического взаимодействия волн, соответствующих каскадной генерации второй гармоники и генерации разностной частоты (сSHG/DFG) и каскадной генерации суммарной и разностной частоты (сSFG/DFG).

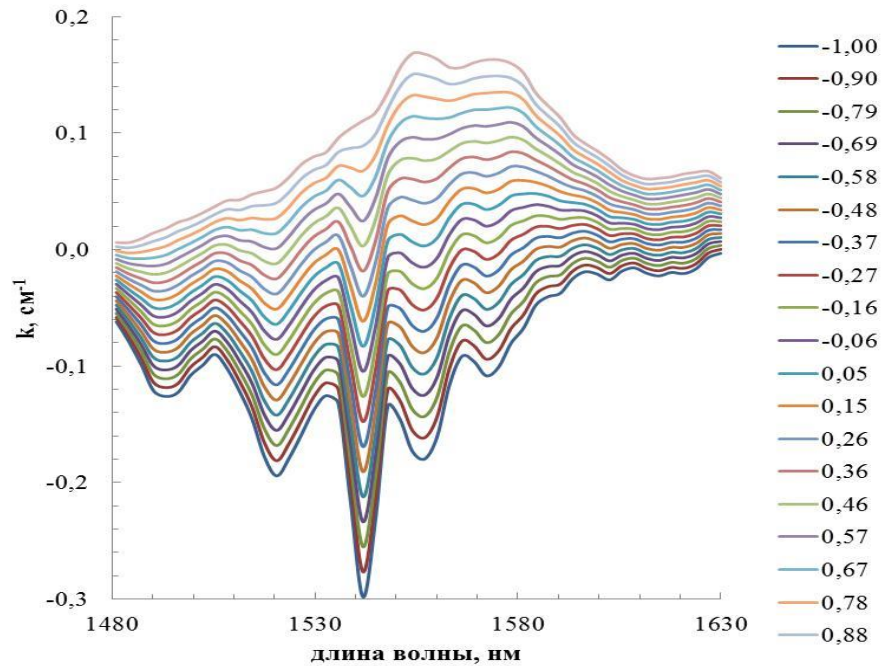
На рисунке 5.27 представлен измеренный спектр сечения поглощения (красный) эрбия и спектр сечения излучения (синий) эрбия, восстановленный по методу Фюхтбауэра–Ландебурга. Маркерами на спектрах отмечены точки – длины волн оптических сигналов, которые рассматривались в модели фазочувствительного усилителя [236].



**Рисунок 5.27** – Спектры сечения поглощения (красный) и сечения излучения (синий) эрбия в ниобате лития [236]

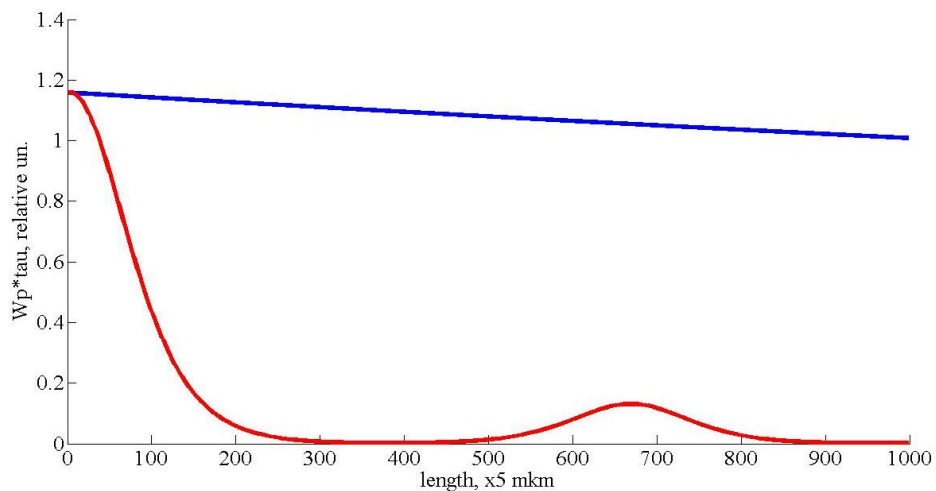
При рассмотрении коэффициента усиления эрбия в ниобате лития при разных уровнях инверсии и накачки соответственно исследованы кривые усиления на разных длинах волн. Результаты представлены на рисунке 5.28. Видно, что

получить усиление в диапазоне 1540...1580 нм, в так называемом С-диапазоне, возможно при меньшей интенсивности оптической накачки, чем в S-диапазоне.



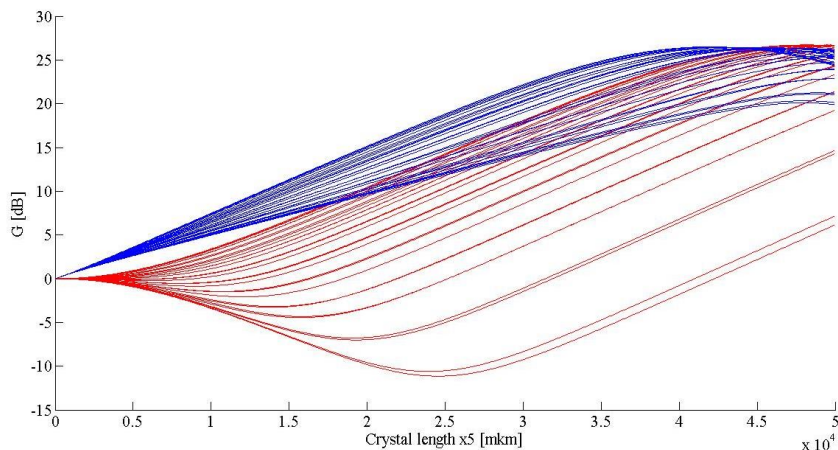
**Рисунок 5.28** – Кривые усиления эрбия в PPLN при различных уровнях накачки

При рассмотрении продольной накачки фазочувствительного усилителя на основе активированного эрбием PPLN возникает вопрос определения эффективной длины усилителя и мощности накачки. На рисунке 5.29 представлены кривые изменения производной величины мощности накачки – скорости накачки, выраженной в произвольных единицах, при наличии или отсутствии нелинейно-оптического взаимодействия между длиной волны накачки и сигнальной волной.



**Рисунок 5.29** – Распределение скорости накачки по длине PPLN с эрбием [234]

На рисунке 5.30 представлены семейства зависимости коэффициента максимального усиления (синие линии) и разницы коэффициентов усиления при изменении начальной фазы накачки (красные линии) при разных уровнях накачки. Шаг накачки менялся от 1 до 35 дБм. Уровень концентрации  $\text{Er}^{3+}$  в PPLN составлял 5 мол.%. Видно, что увеличение мощности накачки до столь высоких значений позволит достигать максимального коэффициента усиления и максимальной разницы коэффициентов усиления при изменении начальной фазы накачки на расстояниях, вдвое короче закладываемой в модели длины 5 см активированного эрбием PPLN. Расчеты показывают, что для достижения максимального коэффициента усиления на 5 см PPLN при уровне концентрации эрбия 5 мол.% достаточно ограничиться мощностью накачки 30 дБм. Данная мощность для накачки PPLN является высокой и может приводить к фоторефрактивным искажениям. Однако в используемых исследованиях выбран PPLN из ниобата лития, активированного магнием для снижения фоторефрактивных искажений [236].



**Рисунок 5.30** – Семейство зависимости коэффициента максимального усиления (синие линии) и разницы коэффициентов усиления при изменении начальной фазы накачки (красные линии) при разном уровне накачки [234]

При отсутствии связи между взаимодействующими волнами накачки и сигнала, т. е. при отсутствии периодически поляризованной доменной структуры в ниобате лития, и активировании эрбием усилителя на основе ниобата лития при мощности накачки 30 дБм наблюдается увеличение коэффициента усиления до 15 дБ на расстоянии 3 см от ввода сигнала в усилитель, далее происходит насыщение и снижение эффективности оптического усиления на сигнальной длине

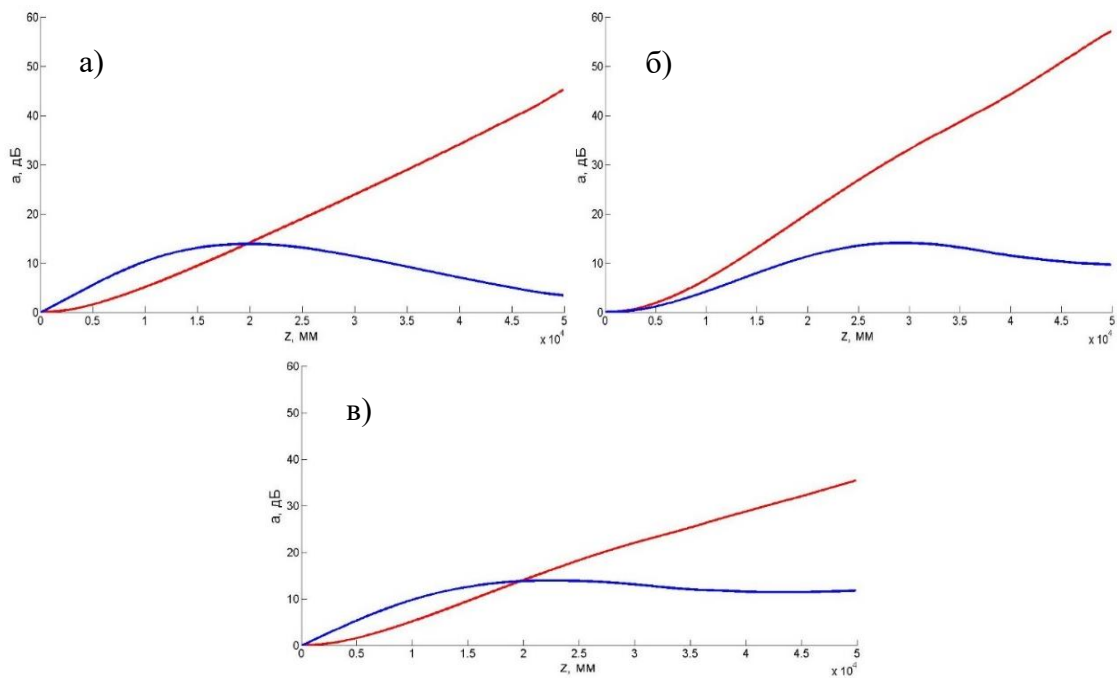
волны. Отсутствие доменной решетки в кристалле делает его фазонезависимым, т. е. коэффициент усиления не будет зависеть от того, в какой фазе относительно накачки пришел сигнал. Различный накопленный стохастический шум в оптическом канале на сигнальной длине волны будет также усиливаться и уменьшать соотношение сигнал/шум в волоконно-оптической линии связи. Причем наличие градиента концентрации эрбия в таких усилителях без доменной структуры приводит к смещению максимума коэффициента усиления к точке ввода или к точке вывода излучения. Из проведенных исследований видно, что наличие нарастающего с нуля до 5 мол.% концентрационного профиля эрбия по длине усилителя приводит к тому, что максимум усиления наблюдается, если задействовать все 5 см длины усилителя, в то время как при использовании усилителя со спадающей с 5 мол.% до нуля концентрацией эрбия достаточно и 2,5 см длины усилителя, после чего наступает насыщение. Установлено, что при изменении направления ввода сигнала и накачки коэффициент усиления на выходе не меняется, но при спадающей концентрации эрбия достигается быстрее.

В результате исследований выяснено, что при отсутствии эрбия в усилителе и наличии доменной структуры, т. е. нелинейно-оптическом взаимодействии, максимальный коэффициент усиления достигает насыщения при 3 см длины усилителя, а разность коэффициента усиления при изменении начальной фазы накачки насыщения при длине 5 см усилителя не достигает насыщения и составляет величину 45 дБ.

При добавлении в активированный оптический элемент с периодической доменной структурой постоянной на всей длине усилителя концентрации эрбия 5 мол.% наблюдается снижение коэффициента усиления сигнала, обусловленное наличием взаимодействия накачки с эрбием и уменьшением доли энергии, участвующей в нелинейно-оптическом взаимодействии в усилителе. Это приводит к снижению до 5 дБ максимального коэффициента усиления на выходе 5 см фотонного устройства, но разница коэффициента усиления при изменении начальной фазы накачки продолжает увеличиваться на всем протяжении усилителя, достигая 50 дБ. То есть в данном примере происходит увеличение

фазочувствительности на 5 дБ с одновременным уменьшением максимального коэффициента усиления.

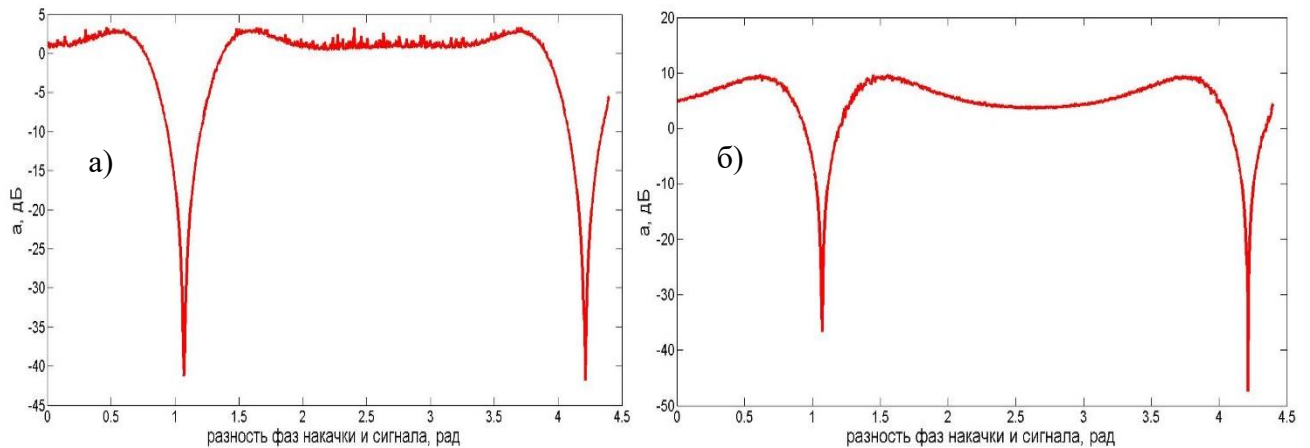
Дальнейшее увеличение фазовой чувствительности моделируемого усилителя связано с формированием градиента концентрации эрбия. При сравнении частей (а, б, в) рисунка 5.31 видно, что увеличение разницы коэффициента усиления при изменении начальной фазы накачки достигает 60 дБ при максимальном коэффициенте усиления на выходе 5 см PPLN-усилителя, активированного эрбием.



**Рисунок 5.31** – Максимальное усиление (синяя линия) и разница коэффициента усиления при изменении начальной фазы сигнала накачки (красная линия) и наличии нелинейной связи между сигналом и накачкой (согласованная решетка PPLN присутствует) в ниобате лития [234]: а) при постоянной концентрации эрбия; б) при нарастающей с нуля концентрации эрбия; в) при спадающей до нуля концентрации эрбия

На рисунке 5.32 приведены соответствующие фазовые портреты для рассматриваемых усилителей. Данные фазовые портреты представлены на выходе из 5 см PPLN-усилителя. Они получены путем варьирования соотношения фаз накачки и сигнала на входе градиентного  $\text{Er}^{3+}$ :PPLN и оценки значения коэффициента усиления сигнала на выходе усилителя. Параметры участвующих во взаимодействии волн соответствуют рассмотренным выше. Градиент изменения  $\text{Er}^{3+}$  по длине

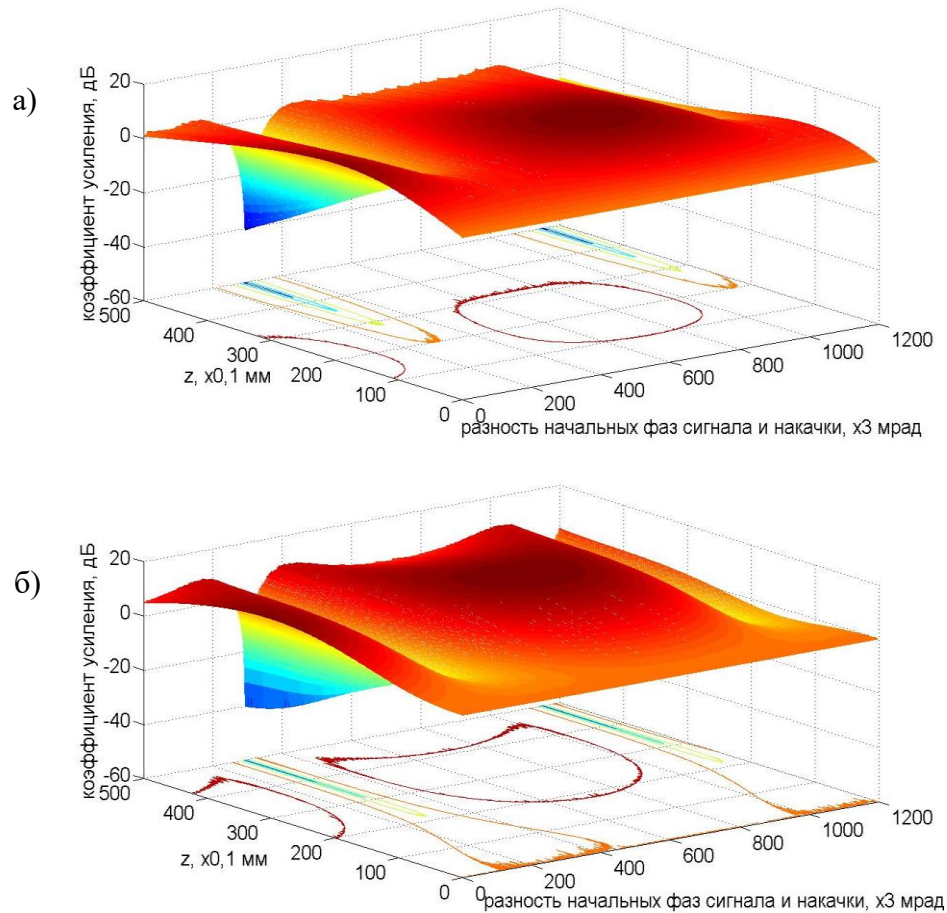
PPLN соответствует постоянному, линейно нарастающему и линейно спадающему в диапазоне 0...5 мол.%. Видно, что на выходе 5 см усилителя коэффициент усиления падает до  $-20...-40$  дБ в относительно узкой области фазовой отстройки начальной фазы накачки и сигнала. Однако уже здесь видна разница в уровне ослабления не фазированного с накачкой сигнала при использовании PPLN с нарастающей с нуля до 5 мол.% концентрацией эрбия по длине преобразователя.



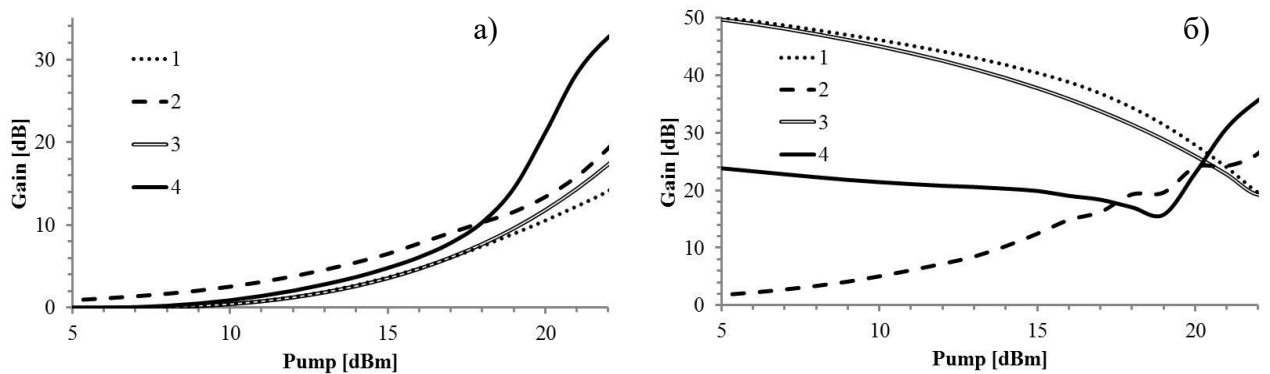
**Рисунок 5.32** – Зависимость коэффициента усиления от разности начальных фаз сигнала и накачки: *а) при постоянной концентрации эрбия и наличии PPLN;* *б) при нарастающей с нуля концентрации эрбия и наличии PPLN* [236]

На рисунке 5.33 представлены трехмерные зависимости коэффициента усиления по длине волны от координаты и разности начальных фаз сигнала и накачки. На всех представленных рисунках максимальное значение коэффициента усиления будет достигаться согласно физико-математической модели, описанной выше, либо в конце преобразователя, либо в середине. Однако важно выделить область, где коэффициент усиления наиболее зависим от разности фаз, то есть будет максимален между двумя пиками ослабления, посередине между ними.

Из рисунка 5.33 видно, что расстояние, на котором кривая усиления между двумя пиками ослабления достигает максимума, составляет от 2 до 3 см при уровне накачки 30 дБм. Таким образом, эффективнее использовать либо более короткие PPLN-усилители с эрбием, либо уменьшить мощность накачки до 20 дБм. Оба указанных фактора положительно сказываются на функциональных возможностях усилителей, изготовленных из PPLN с эрбием, в C-band полосе.



**Рисунок 5.33** – Зависимость коэффициента усиления от координаты и разности начальных фаз сигнала и накачки: а) при постоянной концентрации эрбия и наличии PPLN; б) при нарастающей концентрации эрбия и наличии PPLN [234]



1 – постоянная концентрация  $Er^{3+}$ ; 2 – без  $Er^{3+}$ ; 3 – постоянная концентрация  $Er^{3+}$  без учета нелинейно-оптического взаимодействия; 4 – линейный концентрационный профиль  $Er^{3+}$

**Рисунок 5.34** – Зависимость: а) максимального усиления сигнала на длине волны  $\lambda_s = 1592$  нм; б) разности максимального и минимального коэффициента усиления  $Gain_{Max} - Gain_{Min}$  для сигналов на длине волны  $\lambda_s = 1592$  нм – от мощности накачки на длине волны  $\lambda_p = 1532$  нм для различных градиентов концентрации  $Er^{3+}$  [236]

В данном разделе впервые исследован фазочувствительный усилитель оптического сигнала в диапазоне 1540...1600 нм на основе PPLN-структуры, активированной эрбием с нарастающей, спадающей или постоянной концентрацией эрбия, ограничивающий уровень шума сигнала при одновременном его усилении в диапазоне 10...20 дБ (рис. 5.34).

### **5.5 Разработка технологических приемов создания планарных и заглубленных волноводов в градиентном ниобате лития**

Для решения задачи разработки оптического функционального элемента на основе градиентного ниобата лития были проведены исследования по установлению режимов формирования в нем волноводов.

На первом этапе исследований для этого использовался материал, представляющий собой параллелепипед размерами 18×16×2 мм, вырезанный из градиентного кристалла ниобата лития (Z-срез). Предварительно был проведен анализ поверхности используемого образца, в ходе которого обнаружены и исключены из дальнейших экспериментов области с дефектами.

Маскирующий слой из алюминия на образце был выполнен методом вакуумного термического нанесения с использованием установки АЛЬФА-Н1. Для этого образец устанавливался в рабочую камеру, находящуюся перед испарителем, на спираль которого помещался алюминий. В процессе напыления поддерживалась оптимальная скорость испарения вещества, необходимая для нарастающего над испарителем давления паров, в результате чего возникает так называемый «туман» из мельчайших капелек вещества, а не его пар. Таким образом, в процессе нагрева испарителя в условиях высокого вакуума происходит покрытие мишени слоем испаряемого металла. По окончании процесса напыления был получен представленный на рисунке 5.35 образец ниобата лития с нанесенной на него тонкой пленкой алюминия.

Далее методом центрифугирования наносился слой фоторезиста на полученный образец, который затем помещался в печь для сушки в течение 12 минут.



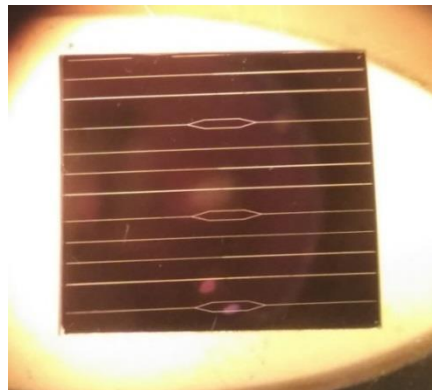


**Рисунок 5.35** – Образец после напыления слоя алюминия

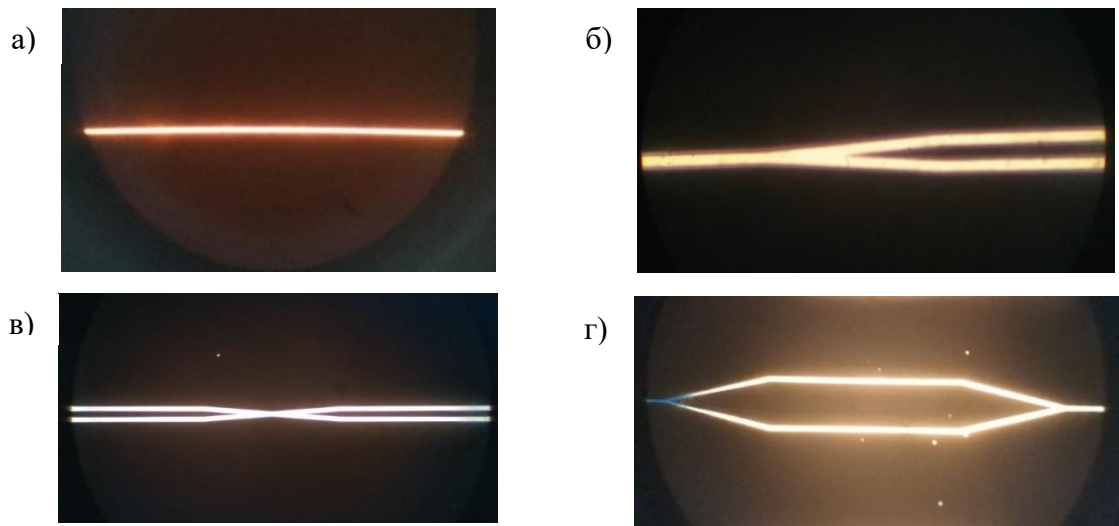
Экспонирование производилось с помощью комплекса безмасковой фотолитографии  $\mu$ PG101. Предварительно в программе AutoCAD был создан шаблон получаемых волноводов 4 видов: канальный волновод, Y-разветвитель, X-разветвитель, интерферометр Маха–Цендера. Файл шаблона в формате .dxf загружался в программу управления комплекса безмасковой литографии с выставлением величины кратности, в данном случае она составила 1000000.

Образец помещался в рабочую область литографа с учетом особенностей его движения в процессе экспонирования. Так, ось X соответствует движению вверх-вниз, а ось Y – движению влево-вправо при положении оператора перед установкой. Параметры экспонирования: мощность лазера 40 mW 40 %, автоцентрирование, фокусировка, время 26 минут. В процессе проявления часть фоторезиста удалялась, после травления подложки получалась закладываемая топология волноводов.

Подложка из ниобата лития, покрытая алюминиевым маскирующим слоем со сформированным в нем рисунком полос толщиной 10 мкм, которые представляют собой наборы будущих волноводов четырех видов, представлена на рисунках 5.36–5.37.



**Рисунок 5.36** – Общий вид топологии фотошаблона ориентированного образца



**Рисунок 5.37** – Виды топологий элементов фотошаблона  
*а) каналный волновод; б) Y-разветвитель; в) X-разветвитель;  
 г) интерферометр Маха–Цендера*

В настоящее время существуют две группы наиболее распространенных методов формирования оптических волноводов [221]. В первой группе световедущий канал создается путем нанесения высокопреломляющего материала на рабочую поверхность подложки. К методам первой группы относятся высокочастотное распыление и плазменная полимеризация. Вторая группа подразумевает изготовление канального волновода в результате физико-химических процессов. В эту группу включают ионную имплантацию, твердотельную диффузию, ионный обмен и электростимулированную миграцию ионов [244; 245].

При формировании волноводов в пластине ниобата лития, изготовленной из градиентного кристалла, использовался метод ионного обмена (протон-замещения) [246; 247]. Перед получением волноводных структур, сформированных с помощью комплекса безмасковой фотолитографии, была проведена серия опытов по подбору технологических режимов для изготовления поверхностного волновода в пластине ниобата лития, вырезанного перпендикулярно оси С из кристалла с градиентом состава по основным компонентам. На рисунке 5.38 показан внешний вид получаемого планарного волновода на поверхности ниобата лития с градиентом состава в зависимости от времени травления в бензойной кислоте. Видно, что планарный волновод сформирован (судя по светящейся поверхностной области рисунка 5.38) после отжига в бензойной кислоте в течение 1 ч 45 мин. Дальнейшее увеличение

времени травления в бензойной кислоте приводило к диффузии протонов вглубь кристаллической подложки и размытию границы волновода, сформированной разницей показателей преломления за счет протонного обмена.

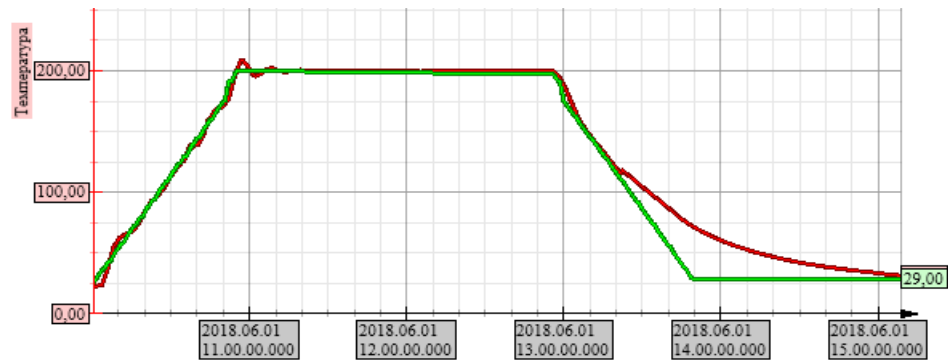


**Рисунок 5.38** – Внешний вид планарного волновода, сформированного в градиентном ниобате лития после травления в бензойной кислоте в течение 1 часа 45 минут

После экспериментального исследования оптимального температурного и временного режима процесса протонного обмена подбирались режимы изготовления канальных волноводов, сформированных по фотошаблону рисунка 5.37. Подложка с ранее сформированным в слое алюминия рисунком помещалась в кварцевый тигель и засыпалась кристаллами бензойной кислоты. Сам тигель помещался в цилиндрическую печь, управление которой осуществлялось с помощью приложения MasterSCADA. Процесс протонного обмена выполнялся по алгоритму, основанному на известных литературных данных [246; 247] применительно к подложкам из градиентного монокристалла ниобата лития, и состоял из трех этапов: нагрев рабочей области до температуры 200 °С в течение 1 часа; выдержка при 200 °С в течение 2 часов; охлаждение до комнатной температуры. График выполнения вышеперечисленных этапов представлен на рисунке 5.39.

Экспериментально подобраны технологические режимы изготовления заглубленных волноводов в ниобате лития. Для этого использовалось термическое нанесение маскирующего слоя алюминия. Далее при помощи фотолитографии был получен рисунок с шириной полос 10 мкм, на основе которого проведен ионный обмен в бензойной кислоте. После проведения постобменного отжига полученных образцов, в течение 3–4 часов при температуре 250–300 °С в кислородной

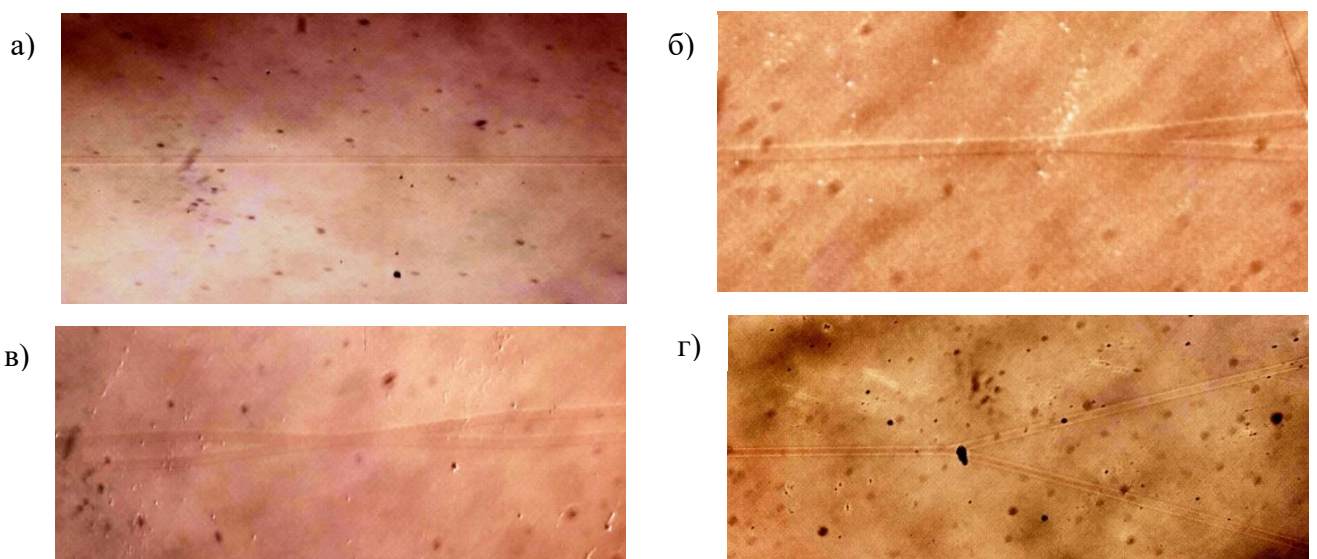
атмосфере, на подложке градиентного ниобата лития была сформирована волноводная структура шириной 15 мкм, состоящая из канальных волноводов, Y- и X-разветвителей, а также с топологией, соответствующей топологии интерферометра Маха–Цендера. По завершении процесса ионного обмена образец очищался от остатков расплава бензойной кислоты с помощью ацетона, а алюминиевый слой стравливался 30 % раствором КОН.



**Рисунок 5.39** – Изменение температуры расплава при протонном обмене (°C):

- а) установка значения температуры – зеленый график;*  
*б) фактические значения температуры – красный график*

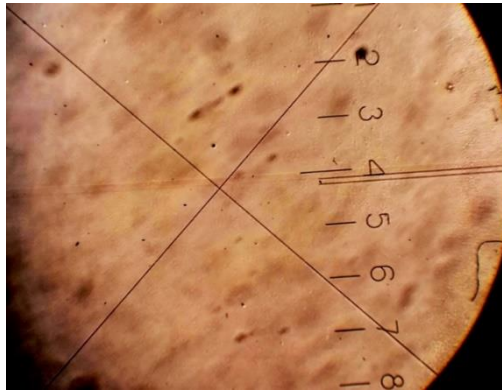
Заключительным этапом являлась визуализация и анализ полученных волноводных структур 4 видов: канальный волновод (рис. 5.40(а)), Y-разветвитель (рис. 5.40(б)), X-разветвитель (рис. 5.40(в)), интерферометр Маха–Цендера (рис. 5.40(г)).



**Рисунок 5.40** – Сформированные волноводы вид сверху:

- а) канальный волновод; б) Y-разветвитель;*  
*в) X-разветвитель; г) фрагмент интерферометра Маха–Цендера [221]*

Была измерена толщина полученных волноводов, которая составила 15 мкм (рис. 5.41).



**Рисунок 5.41** – Измерение толщины волновода

Следующей стадией был отжиг протонно-обменного волновода, который проводился при температуре от 350 до 400 °С в течение от 1 до 5 часов. В процессе отжига профиль показателя преломления из ступенчатого становится более плавным, за счет чего увеличивается временная стабильность показателя преломления и происходит снижение потерь [248]. Для оценки влияния отжига на формирование волноводов в пластинах, вырезанных из градиентного ниобата лития, необходимо выделить несколько стадий, аналогично, как для безградиентных образцов:

1) На начальной стадии, до отжига, волноводные слои  $\text{H:LiNbO}_3$  имеют избыток  $\text{H}^+$  и недостаток  $\text{Li}^+$ , что создает предпосылки для возникновения  $\beta$ -фазы  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ . Волноводные слои имеют различный недостаток (градиент)  $\text{Li}^+$ , что обуславливает сохранение градиента в волноводных слоях [249].

2) Отжиг способствует усилению процессов, связанных с дефицитом  $\text{Li}_2\text{O}$ , стадия отличается ростом потерь в волноводе [249]. Для градиентных образцов формирование фазы, обедненной литием, увеличивающей долю потерь, происходит слабее в области, обогащенной литием (околостехиометрический состав).

3) Образование  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  резко ускоряется, что связано с испарением  $\text{Li}_2\text{O}$ . Данная стадия отличается резким увеличением оптических потерь, конец третьей стадии совпадает с началом разрушения поверхности [249]. При использовании градиентной по литию пластины неравномерность испарения  $\text{Li}_2\text{O}$  в зависимости от его концентрации в пластине приводит к уменьшению в ней градиента, поэтому

данная стадия способствует отклонению градиента волновода от первоначально закладываемого во время выращивания кристалла.

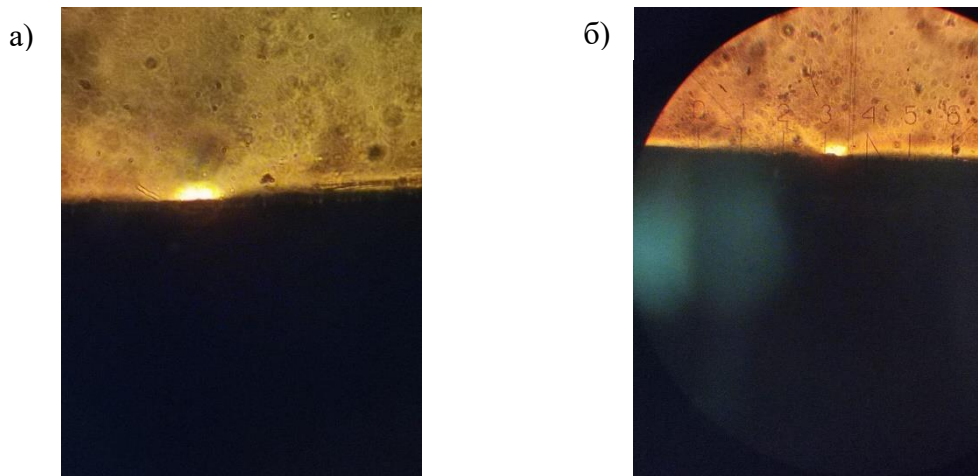
В работе [249] делается вывод, что снижение потерь в волноводе на начальной стадии связано с уменьшением  $\Delta n$  и размыванием концентрационной ступеньки, в то время как увеличение потерь при продолжении отжига – с образованием фазы  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ , повышение температуры отжига ускоряет переход к последней стадии [249].

Применительно к используемым подложкам ниобата лития из градиентного кристалла за счет протонного обмена и последующего отжига изменение показателя преломления составляет несколько сотых единиц. В то же время, в соответствии с уравнением Сельмеера, для пластины градиентного ниобата лития с изменением по процентному составу  $\text{Li}_2\text{O}$  с 45,75 до 52 изменение показателя преломления составляет для необыкновенного луча с 2,1381 до 2,1369 для длины волны 1064 нм при  $T = 300$  К. Данный масштаб при соотнесении изменений показателя преломления при протонном обмене и изменения за счет концентрационного профиля по основным компонентам 0,0012 (при изменении состава практически в диапазоне существования фазы  $\text{LiNbO}_3$  от конгруэнтного до стехиометрического) приводит к формированию волноводов в градиентном ниобате лития и сохранению градиента в волноводном канале. На рисунке 5.42 показаны два волновода, разнесенных координатно по пластине ниобата лития (градиент концентрации лития меняется слева направо), формируются волноводы при одинаковом времени и температурном режиме.



**Рисунок 5.42** – Вид полученных волноводов в градиентной пластине ниобата лития

При бóльшей контрастности изображения (рис. 5.43) исследована ширина образующихся волноводов (рис. 5.43(б)), которая составила 15 мкм.

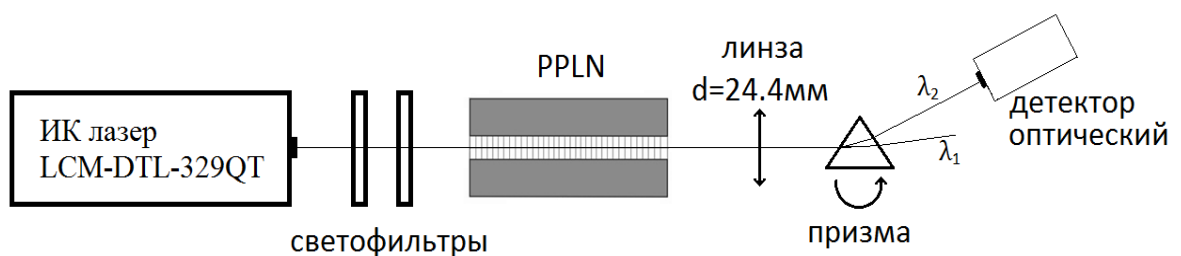


**Рисунок 5.43** – Фото излучающих торцов канальных волноводов (слева) и оценка ширины волновода (справа) [221]

В результате исследований режима формирования волноводов в подложках градиентного ниобата лития установлено, что протонный обмен является высокоэффективным методом получения волноводов в пластинах ниобата лития градиентного состава. Кроме того, присутствует возможность управления параметрами формируемых волноводов.

### 5.6 Измерение эффективности ГВГ мощного лазера

Для экспериментальных исследований разработанного макета оптического функционального элемента из градиентного PPLN на оптическом столе использовалась оптическая схема, представленная на рисунке 5.44.



**Рисунок 5.44** – Оптическая схема оценки эффективности преобразования градиентного PPLN

Для компоновки схемы настройки и юстировки приборов использовался лазер LCM-DTL-329QT. Это импульсный ИК-лазер, рабочая длина волны которого составляет 1053 нм, частота повторения импульсов – 10 кГц, средняя энергия в импульсе на частоте 1 кГц равна 300 мкДж. Данный выбор обусловлен тем, что PPLN при накачке импульсным лазером начинает эффективно преобразовывать излучение накачки уже на поверхности исследуемого кристалла, что упрощает юстировку схемы.

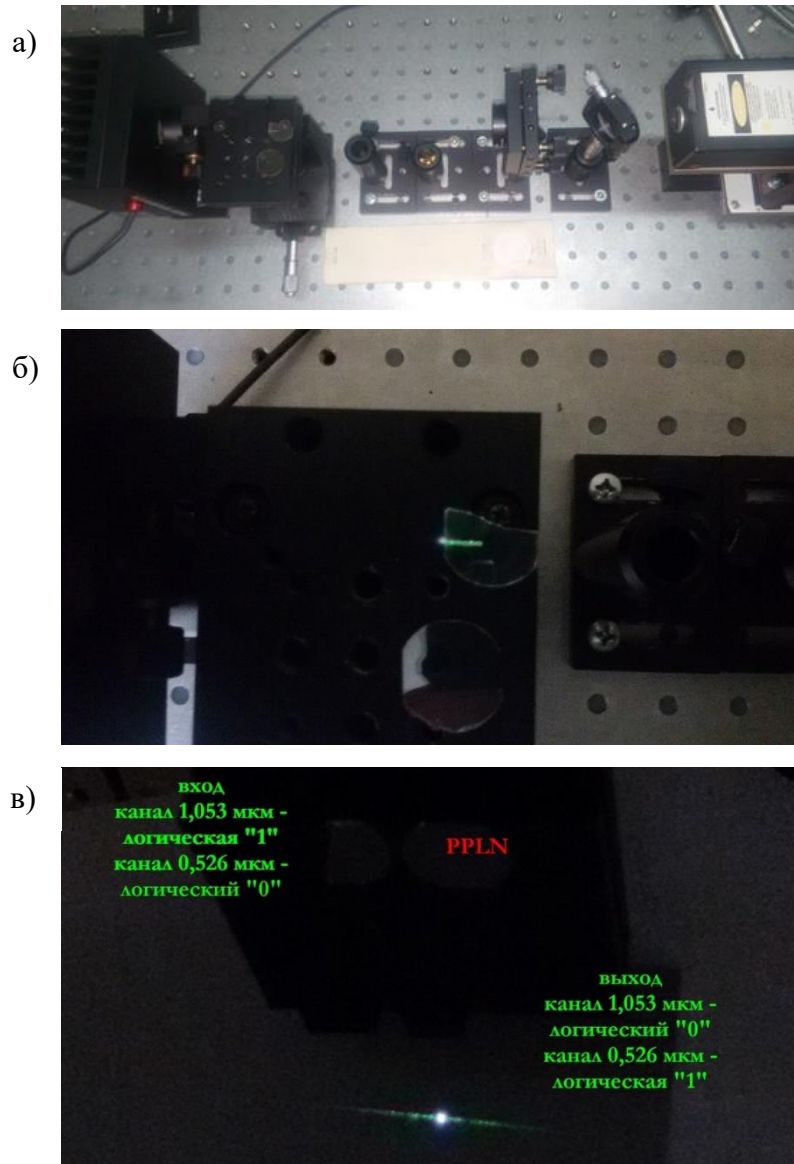
Для детектирования оптического излучения использовался измеритель мощности THORLABS PM 200 в комплекте с сенсором S370C, апертура которого составляет 45 мм, рабочий диапазон длин волн – 400–5200 нм, диапазон детектируемой мощности – 1 мВт–15 Вт. Общий вид стенда для изучения эффективности преобразования излучения с помощью градиентного PPLN представлен на рисунке 5.45.

Приведенные в схеме (рис. 5.44) светофильтры использовались как аттенюаторы опорного оптического излучения. Призма на схеме (рис. 5.44) необходима для геометрического разведения опорного излучения (1053 нм) и излучения на длине волны второй гармоники (526,5 нм). Для фокусировки излучения ГВГ (526,5 нм) применялась выпуклая линза с фокусным расстоянием  $d = 24,4$  мм.

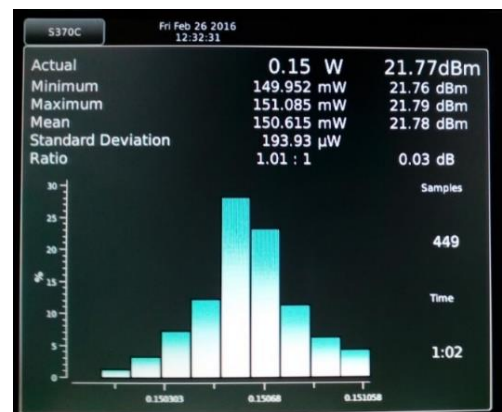
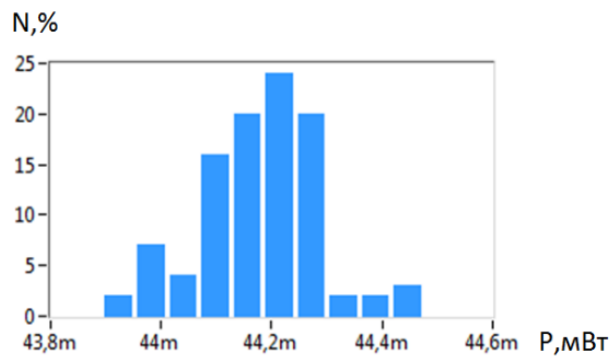
При измерении мощности опорного сигнала использовалась статическая запись данных на измерителе мощности: измерения производились 3–4 минуты, порядка 1000 записей в автоматическом режиме усреднялись и использовались для анализа результатов экспериментальных исследований.

На рисунках 5.46–5.47 представлены характерные диаграммы измерений мощности опорного излучения (накачки), мощности излучения второй гармоники, получаемой после преобразования градиентным PPLN излучения накачки на длине волны 1053 нм, по оси абсцисс значения входной мощности на детекторе, по оси ординат их процентное распределение.

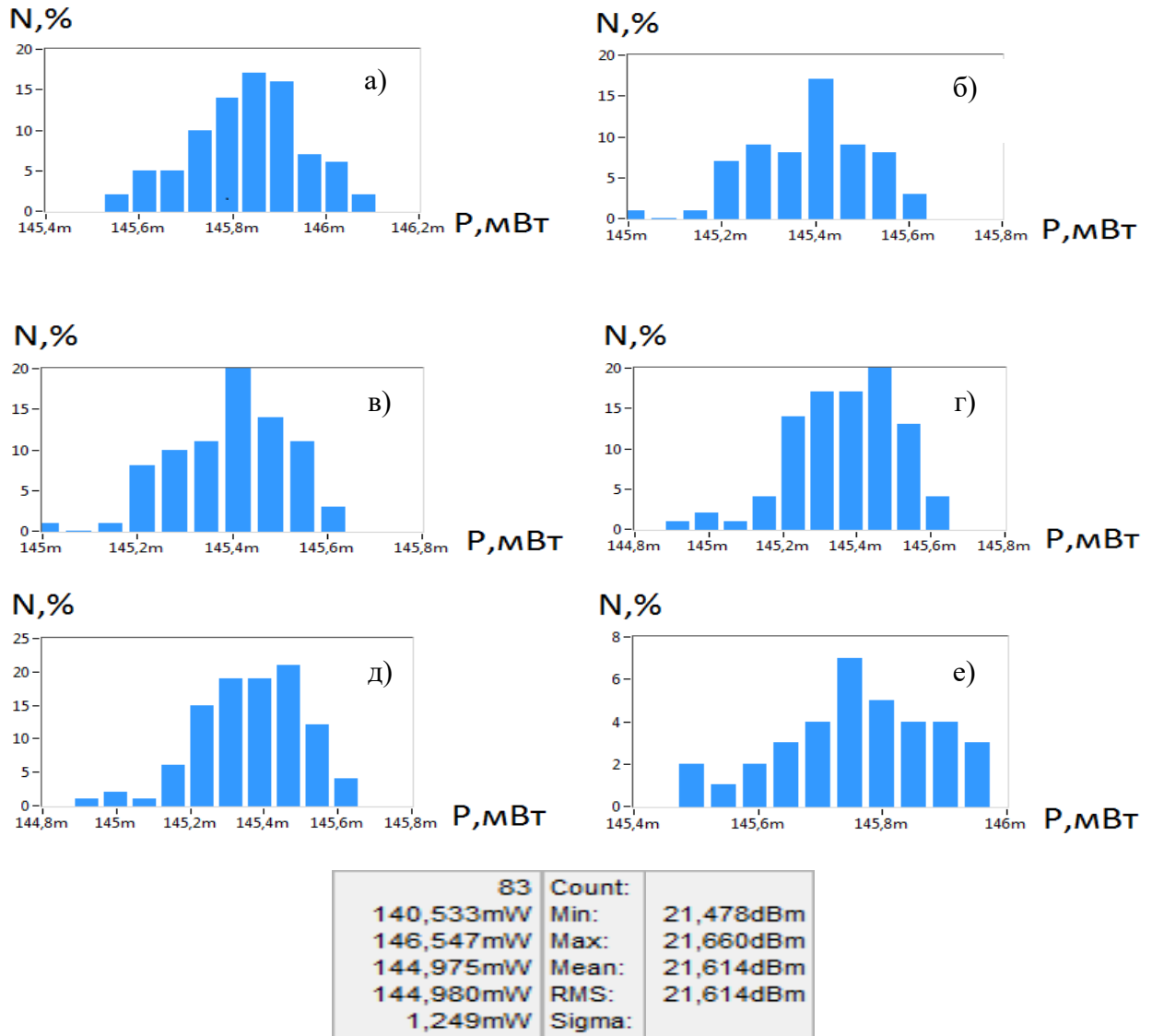




**Рисунок 5.45** – Вид стенда для изучения эффективности преобразования излучения градиентным PPLN: а) общий вид стенда; б) вид экспериментального образца в момент ГВГ; в) вид модовой структуры излучения ГВГ



**Рисунок 5.46** – Диаграмма измерений мощности ГВГ (слева) и рабочий монитор детектора мощности во время измерений (справа)



**Рисунок 5.47** – Типичные значения датчика мощности в схеме (рис. 5.44) в зависимости от количества накоплений [220]

Исследование эффективности ГВГ проводилось на основе измеренных и вычисленных данных о средней мощности, стандартном отклонении, минимальном и максимальном значении мощности (табл. 5.2).

**Таблица 5.2** – Параметры измеренной мощности при N = 83

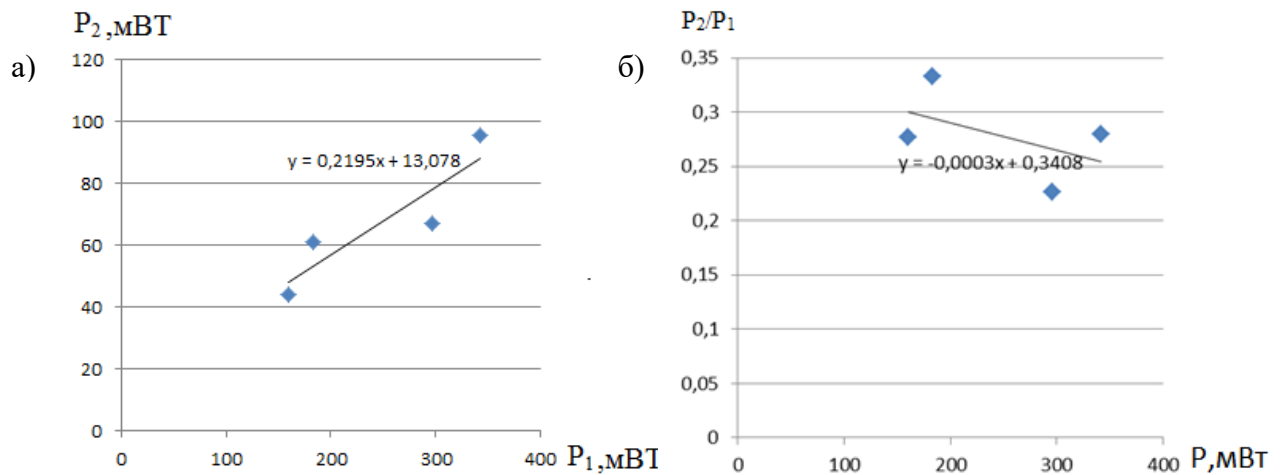
Значения:	83	
Мин:	140,533, мВт	21,478, dBm
Макс:	146,547, мВт	21,660, dBm
Среднее:	144975, мВт	21,614, dBm
RMS:	144,980, мВт	21,614, dBm
Дельта:	1,249, мВт	0,966, dBm

Результаты исследования по оценке эффективности функционирования градиентного PPLN на основе измерения мощности опорного излучения (накачки) на длине волны 1053 нм и мощности второй гармоники на длине волны 526,5 нм представлены в таблице 5.3.

**Таблица 5.3** – Показания мощности накачки и второй гармоники для градиентного PPLN

$P_1$ , накачка, мВт	$160 \pm 0,6$	$183 \pm 0,7$	$296,3 \pm 0,7$	$342 \pm 0,9$
$P_2$ , генерация, мВт	$44,3 \pm 0,5$	$60,9 \pm 0,7$	$67 \pm 0,7$	$95,5 \pm 0,8$
$P_2$ , dBm	16,4	17,8	18,2	19,7

Для построения графика эффективности преобразований PPLN, изготовленного из градиентной пластины ниобата лития (рис. 5.48(a)), использовались данные таблицы 5.3.



$P_1$  – мощность накачки;  $P_2$  – мощность излучения генерации второй гармоники

**Рисунок 5.48** – Зависимости: а) мощности второй гармоники подложки градиентного ниобата лития; б) эффективности ГВГ подложки градиентного ниобата лития [220]

Полученные экспериментальные результаты аппроксимировались линейной функцией  $y = kx + b$ . Подобранные методом наименьших квадратов значения параметров оказались равными  $k = 0,2195$  и  $b = 13,078$  мВт. Значение параметра  $b$ , отличающееся от нуля, свидетельствует о существовании порогового значения для преобразования излучения накачки во вторую гармонику с помощью градиентного PPLN. Однако знак коэффициента  $b$ , допускающий существование второй

гармоники при нулевой мощности накачки, говорит об обратном, а именно, резко возрастающей эффективности преобразования на начальном этапе при увеличении мощности накачки с нуля до 160 мВт и снижении темпов прироста эффективности преобразования в диапазоне 160...342 мВт. В данном диапазоне интегральная эффективность преобразования градиентным PPLN составила 22 %.

Из анализа зависимости относительной эффективности ГВГ ( $P_2/P_1$ ) от мощности накачки (рис. 5.48(б)) следует вывод, что с увеличением мощности накачки эффективность снижется в пределах 10 %. Это обусловлено некоторыми факторами, а именно: с увеличением мощности накачки увеличивается фоторефрактивный эффект; при увеличении мощности накачки исследуемый образец локально разогревается, что, в свою очередь, так же отражается на снижении эффективности преобразователя.

Полученные экспериментальные результаты в полной мере соответствуют и подтверждают теоретические расчеты, представленные в физико-математической модели генерационных процессов в градиентном ниобате лития.

### **Выводы к главе 5**

1 Впервые построена и исследована физико-математическая модель градиентного PPLN для преобразования излучения непрерывных лазеров во вторую гармонику, отличающаяся учетом температурных эффектов, связанных с поглощением в преобразователе излучения на частоте накачки, частоте второй гармоники и двухфотонном поглощении.

2 Обнаружена закономерность исследованных физико-математических моделей PPLN, изготовленных из градиентного ниобата лития с постоянным периодом доменной структуры и из однородного ниобата лития с градиентом периода, которые отличаются от известных моделей учетом температурных искажений при преобразовании излучения, приводящая к одинаковым результатам по селективности коэффициента усиления в узком интервале мощностей накачки ( $> 20$  дБм) непрерывным лазером.

3 Впервые определена эффективность градиентных PPLN при преобразовании во вторую гармонику излучения мощных непрерывных лазеров ( $> 20$  дБм),

которая при градиентах в виде гиперболического тангенса при сохранении среднего значения концентрации основных компонентов выше минимум на 20 %, чем для обычных PPLN.

4 Полученные значения эффективности преобразования оптического излучения накачки  $W_2/W_1$  во вторую гармонику в градиентных PPLN наблюдаются в более ограниченном интервале мощностей накачки (от 15 до 24 Вт), чем у PPLN, изготовленных из оптически однородных кристаллов ниобата лития (от 2 до 13 Вт), по причине нелинейного изменения разности фаз взаимодействующих волн.

5 Установлено, что для формирования селективности коэффициента усиления излучения второй гармоники по мощности непрерывных лазеров при изменении мощности накачки с 82 % до 100 % коэффициент усиления второй гармоники возрастает на 8 дБ, а при изменении мощности накачки в диапазоне от 72 % до 100 % возрастает на 13 дБ.

6 Впервые разработана и исследована физико-математическая модель оптического логического элемента, реализующего функции логического умножения сигналов на входах А и В, функции  $A \cdot \bar{B}$  и  $B \cdot \bar{A}$ , на основе волноводной периодически-поляризованной структуры в ниобате лития с концентрационным градиентом  $L_i$  по составу (PPLN-преобразователя). Рассчитаны коэффициенты затухания сигнала на выходе А и В (Q-фактор, коэффициент экстинкции) в процессе реализации логических функций  $A \cdot \bar{B}$  и  $B \cdot \bar{A}$  при различных направлениях концентрационного градиента  $L_i$  по составу в PPLN-преобразователе. При реализации градиента  $L_i$  вдоль PPLN (градиента дисперсии групповых скоростей вдоль преобразователя) максимум Q-фактора и коэффициента экстинкции в третьем телекоммуникационном окне прозрачности становится меньше, чем при отсутствии градиента в PPLN, при этом полоса пропускания логических элементов в таком устройстве по уровню 15 дБ становится шире на 60 нм и зависит от направления распространения сигналов вдоль градиента.

7 Впервые экспериментально подобраны технологические режимы изготовления волноводов в градиентном ниобате лития. Для создания заглубленных оптических волноводов были использованы методы термического нанесения

маскирующего слоя алюминия, фотолитографии, ионного обмена в бензойной кислоте. После проведения постобменного отжига полученных образцов в течение 3–4 часов при температуре 250–300 °С в кислородной атмосфере были получены образцы градиентного ниобата лития со сформированной на нем волноводной структурой шириной 15 мкм, состоящей из канальных волноводов, Y- и X-разветвителей, а также с топологией, соответствующей топологии интерферометра Маха–Цендера.

8 Впервые получены согласованные с физико-математической моделью значения эффективности работы градиентного PPLN при измерении мощности опорного излучения (накачки) на длине волны 1053 нм и мощности второй гармоники на длине волны 526,5 нм, интегральная эффективность преобразования в диапазоне 160...342 мВт составила 22 %. Анализ зависимости относительной эффективности ГВГ ( $P_2/P_1$ ) от мощности накачки свидетельствует о снижении в пределах 10 % эффективности с увеличением мощности накачки, что связывается с фоторефрактивным эффектом и локальным разогревом градиентного PPLN при увеличении мощности накачки, сопровождающимся изменением условий фазового квазисинхронизма по направлению распространения сигнала.

## Заключение

В процессе выполнения диссертационного исследования получены следующие основные результаты:

1 На основе изучения фазовых переходов и фазовых диаграмм состояния разработаны новые принципы физико-технологического способа выращивания оптических градиентно-активированных монокристаллов ниобата лития и ниобата калия, основанные на кристаллизации с естественной скоростью при сочетании составов расплава во внешнем тигле, внутреннем тигле и геометрии системы тигля и расплава, при которой скорость вытягивания кристалла из расплава относительно первоначального положения уровня расплава минимальна и находится в диапазоне 0...1,5 мм/ч. Рост кристалла ниобата лития осуществлялся за счет кристаллизации части объема расплава и уменьшения уровня расплава относительно первоначального с сохранением задаваемого градиента концентрации по основным компонентам.

На основе прогнозирования изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий предложена новая методика определения состава расплава, из которого был проведен процесс выращивания и/или из которого планируется выращивание монокристалла ниобата лития. Для реализации методики разработана система регистрации температуры и программатор линейного снижения/повышения мощности.

В разработанном новом методе получения градиентных монокристаллов ниобата лития и ниобата калия погрешность измерения температуры составила не более  $\pm 2$  К, массы – не более  $\pm 0,5$  мг. Таким образом, при анализе петли гистерезиса температура фазового перехода определяется в коридоре ошибок 4 К. Поскольку на гистерезисной кривой наблюдается вертикальный участок, то при проведении вертикальной линии в середине коридора погрешности точность определения температуры повышается до 1 К. Дальнейшее повышение точности определения температуры фазового перехода достигается за счет повышения качества фильтрации помех при измерении ее текущего значения.

Дальнейшим развитием взятого за основу метода выращивания кристаллов ниобата лития и ниобата калия по Чохральскому с жидкостной подпиткой является использование не только жидкостной, но и твердофазной подпитки при сохранении геометрии и конструкции ростового узла. Получены кристаллы с возрастающей и спадающей концентрацией основных компонентов и с последовательным чередованием возрастания и убывания концентрации основных компонентов  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Nb}} = 0,94...0,99$  в кристалле.

Установлено, что в спектре КР выращенных кристаллов ниобата калия наблюдается только одна линия, расположенная на  $834 \text{ см}^{-1}$  и отвечающая валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода, что свидетельствует о равноценности в структуре одноименных мостиков  $\text{B}_1\text{-O}$  и  $\text{B}_2\text{-O}$  при эквивалентном расположении подавляющего большинства соответствующих одноименных катионов внутри кислородных октаэдров.

2 Разработан новый метод исследований оптических свойств выращенных градиентных кристаллов ниобата калия и ниобата лития в видимом и ИК-диапазоне, основанный на температурных исследованиях оптимальной концентрации доноров и акцепторов ( $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ) в лазерной градиентной по основным и примесным ионам нелинейно-оптической среде ( $\text{LiNbO}_3$ ).

Впервые в градиентно-активированных нелинейно-оптических кристаллах  $\text{Yb,Er:LiNbO}_3$  обнаружено увеличение интенсивности люминесценции на 15–20 % в температурном интервале от 300 до 473 К и снижение интенсивности полуторамикронной люминесценции на 30 % в градиентно-активированных нелинейно-оптических кристаллах  $\text{Er:LiNbO}_3$  в том же температурном интервале, что связано со снижением доли обратного переноса энергии с Er на Yb.

3 Впервые установлено, что использование ниобата калия в качестве нелинейно-оптической среды для генерации излучения в ТГц-диапазоне характеризуется температурным коэффициентом показателя преломления сопоставимым с температурным коэффициентом показателя преломления ниобата лития  $\Delta n/\Delta T = (0,6 \pm 0,04) \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ .



Впервые обнаружена закономерность, что активирование ниобата лития традиционными лазерными ионами  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  для сочетания свойств нелинейно-оптической среды со средой для усиления оптических сигналов за счет внутриатомных переходов существенно увеличивает температурный коэффициент показателя преломления в ТГц-диапазоне  $\Delta n/\Delta T$  с  $0,7 \cdot 10^{-3}$  до  $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Разработана методика формирования регулярной доменной структуры в градиентном ниобате лития, включающая нанесение макета решетки с различной скважностью на поверхность кристаллических пластин с помощью комплекса безмасковой фотолитографии и последующей поляризацией высоковольтными электрическими импульсами. Повторяемость методики составляет 80–90 % в зависимости от толщины пластины  $d$  (повторяемость увеличивается при  $d < 0,3 \text{ мм}$ ).

Разработана методика для измерения градиента коэрцитивного поля кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . Значения коэрцитивного поля для градиентных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  околостехиометрического состава составляет от 6 до 7 кВ/см. Предложенная методика включает применение высоковольтного управляемого источника питания, генератора сигналов, высоковольтной жидкостной ячейки. С помощью разработанного устройства измерены вольтамперные характеристики выращенных кристаллов и величина коэрцитивного напряжения. Профиль изменения величины коэрцитивного поля в градиентных кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  совпадает с формой фронта кристаллизации монокристалла.

4 Разработана физико-математическая модель фотонного элемента для преобразования оптического излучения, в том числе с одновременной перестройкой на разных длинах волн по разным координатам по ширине активного элемента, включающая активный модуль в виде прямоугольного параллелепипеда с плоскополированными гранями, выполненного из градиентного PPLN с периодом 15 мкм (градиент концентрации ионов лития с неоднородным распределением в соответствии с формулой:  $\text{Li}_{a(y)}\text{Nb}_{b(y)}\text{O}_3$ , где  $a(y) = p \cdot F(y)$ ;  $0,97 \leq a(y) \leq 1$ ;  $p - \text{const}$ ,  $0,1 \leq p \leq 1$ ;  $F(y) = -0,028(y - 1)^2 + 1$ ;  $b(y) = 2 - a(y)$ ;  $y$  – пространственная координата, направленная по ширине активного элемента (см) в системе отсчета, берущей

начало на боковой грани активного элемента). Ориентация доменов регулярной структуры активного элемента параллельна входной грани активного элемента.

Впервые построена и исследована физико-математическая модель градиентного PPLN для преобразования излучения непрерывных лазеров во вторую гармонику, отличающаяся учетом температурных эффектов, связанных с поглощением в преобразователе излучения на частоте накачки, частоте второй гармоники и двухфотонном поглощении.

Обнаружена закономерность исследованных физико-математических моделей PPLN, изготовленных из градиентного ниобата лития с постоянным периодом доменной структуры и из однородного ниобата лития с градиентом периода, которые отличаются от известных моделей учетом температурных искажений при преобразовании излучения, приводящая к одинаковым результатам по селективности коэффициента усиления в узком интервале мощностей накачки ( $> 20$  дБм) непрерывным лазером.

Впервые определена эффективность градиентных PPLN при преобразовании во вторую гармонику излучения мощных непрерывных лазеров ( $> 20$  дБм), которая при градиентах в виде гиперболического тангенса при сохранении среднего значения концентрации основных компонентов выше минимум на 20 %, чем для обычных PPLN.

Полученные значения эффективности преобразования оптического излучения накачки  $W_2/W_1$  во вторую гармонику в градиентных PPLN наблюдаются в более ограниченном интервале мощностей накачки (от 15 до 24 Вт), чем у PPLN, изготовленных из оптически однородных кристаллов ниобата лития (от 2 до 13 Вт), по причине нелинейного изменения разности фаз взаимодействующих волн.

Установлено, что для формирования селективности коэффициента усиления излучения второй гармоники по мощности непрерывных лазеров при изменении мощности накачки с 82 % до 100 % коэффициент усиления второй гармоники возрастает на 8 дБ, а при изменении мощности накачки в диапазоне от 72 % до 100 % возрастает на 13 дБ.

5 Впервые разработана и исследована физико-математическая модель оптического логического элемента, реализующего функции логического умножения сигналов на входах  $A$  и  $B$ , функции  $A \cdot \bar{B}$  и  $B \cdot \bar{A}$ , на основе волноводной периодически-поляризованной структуры в ниобате лития с концентрационным градиентом  $L_i$  по составу (PPLN-преобразователя). Рассчитаны коэффициенты затухания сигнала на выходе  $A$  и  $B$  (Q-фактор, коэффициент экстинкции) в процессе реализации логических функций  $A \cdot \bar{B}$  и  $B \cdot \bar{A}$  при различных направлениях концентрационного градиента  $L_i$  по составу в PPLN-преобразователе. При реализации градиента  $L_i$  вдоль PPLN (градиента дисперсии групповых скоростей вдоль преобразователя) максимум Q-фактора и коэффициента экстинкции в третьем телекоммуникационном окне прозрачности становится меньше, чем при отсутствии градиента в PPLN, при этом полоса пропускания логических элементов в таком устройстве по уровню 15 дБ становится шире на 60 нм и зависит от направления распространения сигналов вдоль градиента.

6 Впервые экспериментально подобраны технологические режимы изготовления волноводов в градиентном ниобате лития. Для создания заглубленных оптических волноводов были использованы методы термического нанесения маскирующего слоя алюминия, фотолитографии, ионного обмена в бензойной кислоте. После проведения постобменного отжига полученных образцов в течение 3–4 часов при температуре 250–300 °С в кислородной атмосфере были получены образцы градиентного ниобата лития со сформированной на нем волноводной структурой шириной 15 мкм, состоящей из канальных волноводов, Y- и X-разветвителей, а также с топологией, соответствующей топологии интерферометра Маха–Цендера.

Впервые получены согласованные с физико-математической моделью значения эффективности работы градиентного PPLN при измерении мощности опорного излучения (накачки) на длине волны 1053 нм и мощности второй гармоники на длине волны 526,5 нм, интегральная эффективность преобразования в диапазоне 160...342 мВт составила 22 %. Анализ зависимости относительной эффективности

ГВГ (P2/P1) от мощности накачки свидетельствует о снижении в пределах 10 % эффективности с увеличением мощности накачки, что связывается с фоторефрактивным эффектом и локальным разогревом градиентного PPLN при увеличении мощности накачки, сопровождающимся изменением условий фазового квазисинхронизма по направлению распространения сигнала.

### **Благодарности**

Автор выражает глубокую благодарность доктору технических наук, профессору Н. А. Яковенко и доктору физико-математических наук Е. В. Строгановой, благодаря поддержке и научным консультациям которых была написана данная работа, а также доценту В. А. Никитину за профессиональные советы в технологии формирования волноводов.

**Список сокращений и условных обозначений**

ASL – «акустические сверхрешетки»

C-band – диапазон длин волн 1530...1565 нм

cSHG/DFG – каскадные процессы генерации второй гармоники  
и разностной частоты

CW – непрерывная оптическая накачка

DFG – процесс генерации разностной частоты

EDFA – эрбиевый волоконный усилитель

FWM – процессы четырехволнового смешения

LHPG – метод выращивания с пьедестала разогреваемого лазером

LPE – метод жидкостной эпитаксии

PDM – мультиплексированное разделение поляризации

PPLN, PPLT – периодически поляризованный ниобат лития, танталат лития

PSA – фазочувствительный усилитель

QAM – квадратурная амплитудная модуляция

QPM – фазовый квазисинхронизм

SF – суммарная частота

SHG (ГВГ) – процесс генерации второй гармоники

SNR – отношение сигнал/шум

TDS (time-domain spectroscopy) – спектроскопия с временным разрешением

TSSG – модифицированный метод выращивания по Чохральскому

WDM – технология спектрального уплотнения каналов

μ-PD – метод выращивания вытягиванием вниз кристаллов диаметром,  
сопоставимым с мкм

## Список литературы

- 1 Low-noise phase-sensitive amplifier for guard-band-less 16-channel DWDM signal using PPLN waveguides / T. Kazama, T. Umeki, M. Abe [et al.]. – Text : direct // Optical fiber communication conference OSA technical digest (online) (Optical Society of America, 2016). – Optical Society of America. – P. M3D.1.
- 2 Low loss ridge waveguides in lithium niobate thin films by optical grade diamond blade dicing / M. F. Volk, S. Suntsov, C. E. Rüter [et al.]. – Text : direct // Optics Express. – 2016. – V. 24. – Issue 2. – P. 1386–1391.
- 3 Pelc, J. Sc. Frequency conversion of single photons: physics, devices, and applications : dissertation for the degree of Doctor of Philosophy / Pelc, J. Sc. ; The department of applied physics and the committee on graduate studies of Stanford University. – Stanford University, 2012. – 156 p. – Text : direct.
- 4 Quasi-phase-matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled LiNbO<sub>3</sub> / L. E. Myers, R. C. Eckardt, M. M. Fejer [et al.]. – Text : direct // Journal of the Optical Society of America B. – 1995. – V. 12. – Issue 11. – P. 2102–2116.
- 5 Electrically controllable diffraction of light on periodic domain structures in ferroelectric crystals / S. M. Shandarov, A. R. Akhmatkhanov, V. Y. Shur [et al.]. – Text : direct // Ferroelectrics. – 2019. – V. 542. – P. 58–63.
- 6 Slautin, B. N. Domain structures formation by local switching in the ion sliced lithium niobate thin films / B. N. Slautin, V. Y. Shur, H. Zhu. – Text : direct // Applied Physics Letters. – 2020. – V. 116. – P. 152904.
- 7 Esin, A. A. Analogy between growth of crystals and ferroelectric domains. Application of Wulf construction / A. A. Esin, A. R. Akhmatkhanov, V. Y. Shur. – Text : direct // Journal of Crystal Growth. – 2019. – V. 526. – P. 125236.
- 8 Investigation of optical absorption enhancement of plasmonic configuration by graphene on LiNbO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> structure / K. Liu, F. Lu, Y. Xu, C. Ma. – Text : direct // Nanotechnology. – 2021. – V. 33. – P. 045701.

9 Phase sensitive degenerate parametric amplification using directly-bonded PPLN ridge waveguides / T. Umeki, O. Tadanaga, A. Takada, M. Asobe. – Text : direct // Optics Express. – 2011. – V. 19. – P. 6326–6332.

10 Patent № 2739088 US, МПК H01L 21/00, C03B 19/00, C03 B19/02, C22B 5/00, C30B 13/00, C30B 19/10, H01L 29/00, Y10S 438/925. Process for controlling solute segregation by zone-melting : Patented Mar. 20, 1956 / W. G. Pfann, B. Ridge. – 22 p., il. – Text : direct.

11 Рекомендация МСЭ-Т G.655 Характеристики одномодового оптического волокна и кабеля с ненулевой смещенной дисперсией. – 5-е изд. – утв. 05.11.2009. – URL: <http://handle.itu.int/11.1002/1000/10390> (дата обращения: 17.11.2020). – Текст : электронный.

12 Рекомендация МСЭ-Т G.655 Характеристики волокна и кабеля с ненулевой дисперсией для широкополосной оптической передачи. – 3-е изд. – утв. 29.7.2010. – URL: <http://handle.itu.int/11.1002/1000/10871> (дата обращения: 17.11.2020). – Текст : электронный.

13 Albers, W. Stoichiometry. II. Point defects and the control of their concentrations / W. Albers, C. Haas. – Text : direct // Philips Technical Review. – 1969. – V. 30. – P. 107–112.

14 Albers, W. Stoichiometry / W. Albers, C. Haas. – Text : direct // Philips Technical Review. – 1969. – V. 30. – P. 82–88.

15 Erdei, S. Trends in the growth of stoichiometric single crystals / S. Erdei, F. W. Ainger. – Text : direct // Journal of Crystal Growth. – 1997. – V. 174. – P. 293–300.

16 Кузьминов, Ю. С. Нарушение стехиометрии в кристаллах ниобата лития / Ю. С. Кузьминов, В. В. Осико // Кристаллография. – 1994. – Т. 39. – № 3. – С. 530–535.

17 Kuzminov, Yu. Nonstoichiometric composition of lithium niobate crystal / Yu. Kuzminov, V. V. Osiko. – Text : direct // Ferroelectrics. – 1993. – V. 142. – P. 105–113.

18 Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития : монография / М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, О. В. Макарова, И. В. Бирюкова. – Апатиты : КНЦ РАН, 2017. – 241 с. – Текст : непосредственный.

- 19 Byer, R. L. Growth of high-quality LiNbO<sub>3</sub> crystals from the congruent melt / R. L. Byer, J. F. Young, R. S. Feigelson. – Text : direct // Journal of Applied Physics. – 1970. – V. 41. – P. 2320–2325.
- 20 O'Bryan, H. M. Congruent composition and Li-Rich phase boundary of LiNbO<sub>3</sub> / H. M. O'Bryan, P. K. Gallagher, C. D. Brandle. – Text : direct // Journal of the American Ceramic Society. – 1985. – V. 68. – P. 493–496.
- 21 Grabmair, B. C. Properties of undoped and MgO-doped LiNbO<sub>3</sub>; correlation to the defect structure / B. C. Grabmair, W. Wersing, W. Koestlir. – Text : direct // Journal of Crystal Growth. – 1991. – V. 110. – P. 339–347.
- 22 Holman, R. L. Optical methods to characterise the composition and homogeneity of lithium niobate // Materials Science Research. – 1978. – V. 11. – P. 343–349.
- 23 Lerner, P. Stoechiometrie des monocristaux de metaniobate de lithium / P. Lerner, C. Legras, J. P. Dumas. – Text : direct // Journal of Crystal Growth. – 1968. – V. 3–4. – P. 231–235.
- 24 Scott, B. A. Determination of Stoichiometry Variations in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> by Raman Powder Spectroscopy / B. A. Scott, G. Burns. – Text : direct // Journal of the American Ceramic Society. – 1972. – V. 55. – P. 225–230.
- 25 Crystal growth and properties of LiNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> / L. O. Svaasand, M. Eriksrud, A. P. Grande [et al.]. – Text : direct // Journal of Crystal Growth. – 1973. – V. 18. – P. 179–184.
- 26 Esdale, R. J. Comment on “Characterization of TiO<sub>2</sub>, LiNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, and (Ti<sub>0.65</sub>Nb<sub>0.35</sub>)O<sub>2</sub> compound growth observed during Ti:LiNbO<sub>3</sub> optical waveguide fabrication” / R. J. Esdale. – Text : direct // Journal of Applied Physics. – 1985. – V. 58. – P. 1070–1071.
- 27 Erdei, S. Growth studies of YVO<sub>4</sub> crystals: I. aspects of oxygen deficiency / S. Erdei, F. W. Ainger. – Text : direct // Materials research society symposium proceedings. – 1993. – V. 329. – P. 245–252.
- 28 Malovichko, G. I. Characterization of stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> grown from melts containing K<sub>2</sub>O / G. I. Malovichko, V. G. Grachev, E. P. Kokanyan. – Text : direct // Applied Physics A. – 1993. – V. 56. – P. 103–108.



29 Malovichko, G. I. Improvement of  $\text{LiNbO}_3$  Microstructure by Crystal Growth with Potassium / G. I. Malovichko, V. G. Grachev, L. P. Yurchenko. – Text : direct // *Physica status solidi (a)*. – 1992. – V. 133. – P. K29–K32.

30 Ferroelectrics in the lithium potassium niobate system / F. W. Ainger, J. A. Baswick, W. P. Bickley [et al.]. – Text : direct // *Ferroelectrics*. – 1971. – V. 2. – P. 183–199.

31 Комплексные дефекты в стехиометрических кристаллах ниобата лития, полученных по разным технологиям / Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, Л. А. Бобрева, С. А. Климин. – Текст : непосредственный // *Неорганические материалы*. – 2019. – Т. 55. – № 4. – С. 395–399.

32 Liquid phase epitaxial growth and characterization of  $\text{LiNbO}_3$  single crystal films / T. Hibiya, H. Suzuki, I. Yonenaga [et al.]. – Text : direct // *Journal of Crystal Growth*. – 1994. – V. 144. – P. 213–217.

33 Growth of high crystalline quality  $\text{LiNbO}_3$  thin films by a new liquid phase epitaxial technique from a solid-liquid coexisting melt / T. Kawaguchi, D. H. Yoon, M. Minakata [et al.]. – Text : direct // *Journal of Crystal Growth*. – 1995. – V. 152. – P. 87–93.

34 Ono, S. Processing of highly oriented  $\text{LiNbO}_3$  films for waveguides from aqueous solution / S. Ono, T. Takeo, S. I. Hirano. – Text : direct // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1996. – V. 79. – Is. 5. – P. 1343–1350.

35 Оптические аномалии в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  / Н. В. Сидоров, Л. А. Бобрева, Н. А. Теплякова [и др.]. – Текст : непосредственный // *Оптика и спектроскопия*. – 2019. – Т. 127. – № 3. – С. 460–467.

36 Growth of potassium niobate micro-hexagonal tablets with monoclinic phase and its excellent piezoelectric property / Zhong Chen, Jingyun Huang, Ye Wang [et al.]. – Text : direct // *Journal of Crystal Growth*. – 2012. – V. 354. – P. 9–12.

37 Synthesis of size controlled phase pure  $\text{KNbO}_3$  fine particles via a solid-state route from a core-shell structured precursor / Tamiko Kinoshita, Mamoru Senna, Yutaka Doshida [et al.] // *Ceramics International*. – 2012. – V. 38. – P. 1897–1904.

38 Кузьминов, Ю. С. Ниобат и танталат лития : материалы для нелинейной оптики / Ю. С. Кузьминов ; под ред. В. В. Осико. – Москва : Наука, 1975. – 223 с. – Текст : непосредственный.

39 Shur, V. Ya. Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate / V. Ya. Shur, A. R. Akhmatkhanov, I. S. Baturin. – Text : direct // Applied Physics Reviews. – 2015. – V. 2. – P. 040604.

40 Cai, L. X. The convective effect on the morphological instability of  $\text{KNbO}_3$  crystals / L. X. Cai, W. Q. Jin, S. Yoda [et al.]. – Text : direct // Journal of Crystal Growth. – 2001. – V. 231. – P. 230–234.

41 Takagi, T. Growth and characterization of  $\text{KNbO}_3$  by vertical Bridgman method / T. Takagi, T. Fujii, Y. Sakabe. – Text : direct // Journal of Crystal Growth. – 2003. – V. 259. – P. 296–301.

42 Багдасаров, Х. С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава / Х. С. Багдасаров. – Москва : Физматлит, 2004. – 160 с. – Текст : непосредственный.

43 Примесные комплексы хрома в концентрационно профилированных стехиометрических монокристаллах ниобата лития с примесями магния и скандия / Е. В. Строганова, **В. В. Галуцкий**, В. А. Лебедев [и др.]. – Текст : непосредственный // Наука Кубани. – 2007. – Приложение. – С. 30–34.

44 Тимофеева, В. А. Рост кристаллов из раствор-расплавов / В. А. Тимофеева. – Москва : Наука, 1978. – 268 с. – Текст : непосредственный.

45  $\text{KNbO}_3$  plate crystal grown by micro-pulling-down method from stoichiometric melt / R. Komatsu, N. Masuda, M. Ueda [et al.]. – Text : direct // Journal of Crystal Growth. – 2014. – V. 401. – P. 772–776.

46  $\text{Cr}^{3+}$  luminescence quenching in stoichiometric lithium niobate crystals / M. G. Brik, **V. V. Galutskiy**, V. A. Lebedev [et al.]. – Text : direct // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2006. – V. 352. – Is. 23–25. – P. 2395–2398.

47 Properties of the  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$  crystals grown by guided reactor Czochralsky method / M. G. Brik, **V. V. Galutskiy**, B. V. Ignat'ev [et al.]. – Text : direct // First conference on advances in optical materials. – Tucson : Arizona, 2005. – P. 32.

48 Выращивание кристаллов стехиометрического ниобата лития / А. Г. Аванесов, **В. В. Галуцкий**, В. А. Лебедев, А. Л. Михайленко, В. Ф. Писаренко, А. В. Саакян, Е. В. Строганова. – Текст : непосредственный // Тезисы докладов X семинара-совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, 6–11 июня 2004 г.). – Краснодар : Кубанский гос. ун-т, 2004. – С. 82–86.

49 Методика изучения концентрационной релаксации расплава при выращивании монокристаллов по Чохральскому с подпиткой / **В. В. Галуцкий**, Е. В. Строганова, Н. А. Яковенко [и др.]. – Текст : непосредственный // Наука Кубани. – 2010. – № 4. – С. 4–8.

50 Методика контроля состава расплава при выращивании монокристаллов методом Чохральского с подпиткой / **В. В. Галуцкий**, Е. В. Строганова, С. Г. Березний [и др.]. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2009. – № 2. – С. 32–34.

51 Шашков, Ю. М. Выращивание монокристаллов методом вытягивания / Ю. М. Шашков. – Москва : Металлургия, 1982. – 312 с. – Текст : непосредственный.

52 Мюллер, Г. Выращивание кристаллов из расплава: конвекция и неоднородности / Г. Мюллер ; пер. с англ. А. В. Бунэ ; под ред. В. И. Полежаева. – Москва : Мир, 1991. – 149 с. – Текст : непосредственный.

53 Crystal growth furnaces for LED and other value adding activities needing advanced crystals. – Text : electronic. – URL: <https://ecmlabsolutions.com/crystal-growth/> (accessed: 14.01.2023).

54 Single-crystal fiber for higher-power laser / G. Maxwell, B. Ponting, N. Soleimani [et al.]. – Text : electronic // SPIE. The international society for optics and photonics. – News. 13 January 2014 (Engl.). – URL: <https://spie.org/news/5298-single-crystal-fibers-for-higher-power-lasers?SSO=1> (accessed: 17.11.2020).

55 Samanta, G. Parametric sensitivity and temporal dynamics of sapphire crystal growth via the micro-pulling-down method / G. Samanta, A. Yeckel, Edith D. Bourret [et al.]. – Text : direct // Journal of Crystal Growth. – 2012. – V. 359. – P. 99–106.

56 Выращивание кристалловолокон из расплава : [монография] / под ред.: Ц. Фукуды, П. Рудольфа, С. Уды ; пер. с англ. ; под ред. Б. В. Шульгина. – Москва : Физматлит, 2009. – 367 с. – Текст : непосредственный.

- 57 Domain structures in  $K_3Li_{2x}Nb_5p_xO_{15p_{2x}}$  single-crystal fibers produced by the laser-heated pedestal growth technique / M. Matsukura, T. Takeyama, T. Karaki [et al.]. – Text : direct // Japanese Journal of Applied Physics. – 2001. – V. 40. – P. 5783–5785.
- 58 Development of transparent single-crystalline  $KNbO_3$  thin film by LPE technique / K.-i. Kakimoto, T. Hibino, I. Masuda [et al.]. – Text : direct // Science and Technology of Advanced Materials. – 2005. – V. 6–1. – P. 61–65.
- 59 Fukuda, T. Preparation of  $KNbO_3$  single crystal for optical applications / T. Fukuda, Y. Uematsu. – Text : direct // Japanese Journal of Applied Physics. – 1972. – V. 11. – P. 163–169.
- 60 Optical Radiation Damage of SBN Materials and Pyroelectric Detectors at  $10.6 \mu m$  / M. Kruer, L. Esterowitz, F. Bartoli, R. Allen. – Text : direct // Journal of Applied Physics. – 1975. – V. 46. – P. 1072–1079.
- 61 Microstructures and electrical properties of  $KNbO_3$  doped (Li,Ta,Sb) modified (K,Na) $NbO_3$  lead-free ceramics by two-step sintering / Yang Li, Ye-Jing Dai, Hong-Qiang Wang [et al.]. – Text : direct // Materials Letters. – 2012. – V. 89. – P. 70–73.
- 62 Maurya, M. K. Photovoltaic dependence of photorefractive grating on the externally applied dc electric field / M. K. Maurya, R. A. Yadav. – Text : direct // Optics & Laser Technology. – 2013. – V. 47. – P. 10–21.
- 63 Armstrong, J. A. Interaction between light waves in a nonlinear dielectric / J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing [et al.]. – Text : direct // Physical Review. – 1962. – V. 127. – P. 1918–1939.
- 64 High-frequency resonance in acoustic superlattice of  $LiNbO_3$  crystals / Y. Y. Zhu, N. B. Ming, W. H. Jiang [et al.]. – Text : direct // Applied Physics Letters. – 1988. – V. 53. – P. 2278–2280.
- 65 Zhu, Y. Y. Ultrasonic excitation and propagation in an acoustic superlattice / Y. Y. Zhu, N. B. Ming. – Text : direct // Journal of Applied Physics. – 1992. – V. 72. – P. 904–914.
- 66 Abernethy, J. A. Novel devices in periodically poled Lithium Niobate : Thesis for the degree of Doctor of Philosophy / J. A. Abernethy ; University of Southampton, Optoelectronics Research Centre, Faculty of Engineering and Applied Science, 2002. – 241 p. – Text : direct.

67 Anisotropic growth of domain rays in lithium niobate crystal induced by IR laser scanning / A. V. Makaev, M. S. Kosobokov, V. Y. Shur [et al.]. – Text : direct // *Ferroelectrics*. – 2022. – V. 592. – P. 45–51.

68 Reddy, D. V. Engineering temporal-mode-selective frequency conversion in nonlinear optical waveguides: from theory to experiment / D. V. Reddy, M. G. Raymer. – Text : direct // *Optics Express*. – 2017. – V. 25. – Is. 11. – P. 12952–12966.

69 Composition dependence of the ultraviolet absorption edge in lithium tantalite / Ch. Baumer, C. David, A. Tunyagi [et al.]. – Text : direct // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – V. 93. – Is. 5. – P. 3102–3104.

70 Ахматханов, А. Р. Влияние экранирования деполяризующих полей на кинетику доменной структуры монокристаллов семейства ниобата лития и танталата лития : 01.04.07 специальность «Физика конденсированного состояния» : дис. ... канд. физ.-мат. наук / Ахматханов Андрей Ришатович ; Уральский государственный технический университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. – Екатеринбург, 2012. – 152 с. – Текст : непосредственный.

71 Multigrating quasi-phase-matched optical parametric oscillator in periodically poled LiNbO<sub>3</sub> / L. E. Myers, R. C. Eckardt, M. M. Feyer [et al.]. – Text : direct // *Optics Letters*. – 1996. – V. 21. – Is. 8. – P. 591–593.

72 Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate / K. Lengyel, Á. Péter, L. Kovács [et al.]. – Text : direct // *Applied Physics Reviews*. – 2015. – V. 2. – P. 040601.

73 Room-temperature, continuous-wave 1-W green power by single-pass frequency doubling in a bulk periodically poled MgO:LiNbO<sub>3</sub> crystal / N. Pavel, I. Shoji, T. Taira [et al.]. – Text : direct // *Optics Letters*. – 2004. – V. 29. – P. 830–832.

74 Tunable single-to-dual channel wavelength conversion in an ultra-wideband SC-PPLN / A. Meenu, A. Bostani, A. Tehranchi [et al.]. – Text : direct // *Optics Express*. – 2013. – V. 21. – P. 28809–28816.

75 Abaslou, S. Compact all-optical switch for WDM networks based on Raman effect in silicon nanowaveguide / S. Abaslou, V. Ahmadi. – Text : direct // *Optics Letters*. – 2012. – V. 37. – Is. 1. – P. 40–42.

76 All-optical control of light on a silicon chip / V. R. Almeida, C. A. Barrios, R. R. Panepucci [et al.]. – Text : direct // *Nature*. – 2004. – V. 431. – Is. 7012. – P. 1081–1084.

77 Silicon photonics for signal processing of Tbit/s serial data signals / L. K. Oxenlowe, Hua Ji, M. Galili [et al.]. – Text : direct // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. – 2012. – V. 18. – Is. 2. – P. 996–1005.

78 Reconfigurable 2.3-Tbit/s DQPSK simultaneous add/drop, data exchange and equalization using double-pass LCoS and bidirectional HNLF / J. Wang, H. Huang, X. Wang [et al.]. – Text : direct // *Optics Express*. – 2011. – V. 19. – Is. 19. – P. 18246–18252.

79 High-capacity optical transmission systems / A. H. Gnauck, R. W. Tkach, A. R. Chraplyvy [et al.]. – Text : direct // *Journal of Lightwave Technology*. – 2008. – V. 26. – Is. 9. – P. 1032–1045.

80 Single-PPLN-assisted wavelength-/time-selective switching/dropping/swapping for 100-GHzspaced WDM signals / Jian Wang, Hongyan Fu, Dongyu Geng [et al.]. – Text : direct // *Optics Express*. – 2013. – V. 21. – Is. 3. – P. 3756–3774.

81 Shannon, C. E. Communication in the presence of noise / C. E. Shannon. – Text : direct // *Proceedings of the IRE Proceedings of the Institute of Radio Engineers*. – 1949. – V. 37. – Is. 1. – P. 10–21.

82 Imajuku, W. Low-noise amplification under the 3-dB noise figure in a high-gain phase-sensitive fiber amplifier / W. Imajuku, A. Takada, Y. Yamabayashi. – Text : direct // *Electronics Letters*. – 1999. – V. 35. – Is. 22. – P. 1954–1955.

83 Croussore, K. Phase regeneration of NRZ-DPSK signals based on symmetric-pump phase-sensitive amplification / K. Croussore, G. Li. – Text : direct // *IEEE Photonics Technology Letters*. – 2007. – V. 19. – Is. 11. – P. 864–866.

84 Inline frequency-non-degenerate phase-sensitive fiber parametric amplifier for fiber-optic communication / R. Tang, P. Devgan, V. S. Grigoryan [et al.]. – Text : direct // *Electronics Letters*. – 2005. – V. 41. – Is. 19. – P. 1072–1074.

85 Noise performance of optical fiber transmission links that use non-degenerate cascaded phase-sensitive amplifiers / Z. Tong, C. J. McKinstrie, C. Lundström [et al.]. – Text : direct // *Optics Express*. – 2010. – V. 18. – Is. 15. – P. 15426–15439.

86 In-line phase-sensitive amplifier for QPSK signal using multiple QPM LiNbO<sub>3</sub> waveguide / M. Asobe, T. Umeki, H. Takenouchi, Y. Miyamoto. – Text : direct // Proceedings of the OptoElectronics Communications Conference (OECC, Kyoto, Japan, 2013). – P. PD2-3.

87 First demonstration of all-optical QPSK signal regeneration in a novel multi-format phase sensitive amplifier / J. Kakande, A. Bogris, R. Slavík [et al.]. – Text : direct // Proceedings of the European conference and exhibition on optical communication (ECOC 2010, Torino, Italy, 2010). – P. PDP3.3.

88 Towards ultrasensitive optical links enabled by low-noise phasesensitive amplifiers / Z. Tong, C. Lundström, P. A. Andrekson [et al.]. – Text : direct // Nature Photonics. – 2011. – V. 5. – Is. 7. – P. 430–436.

89 3-dB signal-ASE beat noise reduction of coherent multicarrier signal utilizing phase sensitive amplification / T. Umeki, H. Takara, Y. Miyamoto [et al.]. – Text : direct // Optics Express. – 2012. – V. 20. – Is. 22. – P. 24727–24734.

90 All-optical phase-regenerative multicasting of 40 Gbit/s DPSK signal in a degenerate phase sensitive amplifier / R. Slavík, J. Kakande, F. Parmigiani [et al.]. – Text : direct // Proceedings of the European conference and exhibition on optical communication (ECOC, Torino, Italy, 2010). – MO.1.A.2.

91 First demonstration of high-order QAM signal amplification in PPLN-based phase sensitive amplifier / T. Umeki, O. Tadanaga, M. Asobe [et al.]. – Text : direct // Optics Express. – 2014. – V. 22. – Is. 3. – P. 2473–2482.

92 1.5-microm-band wavelength conversion based on difference-frequency generation in LiNbO<sub>3</sub> waveguides with integrated coupling structures / M. H. Chou, J. Hauden, M. M. Fejer [et al.]. – Text : direct // Optics Letters. – 1998. – V. 23. – Is. 13. – P. 1004–1006.

93 Umeki, T. QPM wavelength converter using direct-bonded ridge waveguide with integrated MMI multiplexer / T. Umeki, O. Tadanagai, M. Asobe. – Text : direct // IEEE Photonics Technology Letters. – 2011. – V. 23. – Is. 1. – P. 33–35.

94 Phase-conjugated twin waves for communication beyond the Kerr nonlinearity limit / X. Liu, A. R. Chraplyvy, P. J. Winzer [et al.]. – Text : direct // Nature Photonics. – 2013. – V. 7. – Is. 7. – P. 560–568.

95 Demonstration of digital phase-sensitive boosting to extend signal reach for long-haul WDM systems using optical phase-conjugated copy / Y. Tian, Y.-K. Huang, S. Zhang [et al.]. – Text : direct // *Optics Express*. – 2013. – V. 21. – Is. 4. – P. 5099–5106.

96 Pulsed-pump phosphorus-doped fiber Raman amplifier around 1260 nm for applications in quantum non-linear optics / E. Poem, A. Golenchenko, O. Davidson [et al.]. – Text : direct // *Optics Express*. – 2020. – V. 28. – Is. 22. – P. 32738–32749.

97 Injection-locked 256 QAM WDM coherent transmissions in the C- and L-bands / T. Kan, K. Kasai, M. Yoshida [et al.]. – Text : direct // *Optics Express*. – 2020. – V. 28. – Is. 23. – P. 34665–34676.

98 Anomalous relative intensity noise transfer in ultralong random fiber lasers / S. Rota-Rodrigo, G. Rizzelli, D. Leandro [et al.]. – Text : direct // *Optics Express*. – 2020. – V. 28. – Is. 19. – P. 28234–28242.

99 Low-Parametric-Crosstalk Phase-Sensitive Amplifier for Guard-Band-Less DWDM Signal Using PPLN Waveguides / T. Kazama, T. Umeki, M. Abe [et al.]. – Text : direct // *Journal of Lightwave Technology*. – 2016. – V. 35. – Is. 4. – P. 755–761.

100 All-optical phase and amplitude regenerator for next-generation telecommunications systems / R. Slavík, F. Parmigiani, J. Kakande [et al.]. – Text : direct // *Nature Photonics*. – 2010. – V. 4. – Is. 10. – P. 690–695.

101 Quasi-phase-matched second harmonic generation: tuning and tolerances / M. M. Fejer, G. A. Magel, D. H. Jundt [et al.]. – Text : direct // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. – 1992. – V. 28. – Is. 11. – P. 2631–2654.

102 Johnston, B. F. Fabrication and characterisation of poled ferroelectric optical crystals : Thesis for the degree of Doctor of Philosophy / B. F. Johnston ; Macquarie University. – 2008. – 236 p. – Text : direct.

103 Regular ferroelectric domain array in lithium niobate crystals for nonlinear optic applications / V. Ya. Shur, E. Rumyantsev, E. Nikolaeva [et al.]. – Text : direct // *Ferroelectrics*. – 2000. – V. 236. – P. 129–144.

104 **Galutskiy, V. V.** Growth of lithium niobate and potassium niobate single crystals using the Czochralski method with liquid and ceramic charging / V. V. Galutskiy,



S. S. Ivashko, E. V. Stroganova. – Text : direct // Solid State Sciences. – 2020. – V. 108. – P. 106355.

105 **Galutskiy, V. V.** Growth of single crystal with a gradient of concentration of impurities by the Czochralski method using additional liquid charging / V. V. Galutskiy, E. V. Stroganova, M. I. Vatlina. – Text : direct // Journal of Crystal Growth. – 2009. – V. 311. – P. 1190–1194.

106 **Galutskiy, V. V.** Sensitizing laser crystals with gradient of dopants concentration / V. V. Galutskiy, E. V. Stroganova, N. A. Yakovenko. – Text : direct // 14-th International conference on laser optics “LO–2010”. – St. Petersburg, Russia, 2010. – WeW1. – P. 15.

107 Модернизация установок для вытягивания монокристаллов методом Чохральского в режиме автоматического контроля диаметра слитка / А. Г. Аванесов, **В. В. Галуцкий**, В. А. Лебедев, А. Л. Михайленко, В. Ф. Писаренко, А. В. Сакян, Е. В. Строганова [и др.]. – Текст : непосредственный // Тезисы докладов X семинара-совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, 6–11 июня 2004 г.). – Краснодар : Кубанский гос. ун-т, 2004. – С. 90–94.

108 Выращивание лазерных монокристаллов тригонального диортобората церия-скандия  $\text{Cr:CeSc}_3(\text{BO}_3)_4$  из тигля-реактора / **В. В. Галуцкий**, Е. В. Строганова, В. А. Лебедев, И. В. Ворошилов, I. M. Razdobreev, A. De Baker. – Текст : непосредственный // X Национальная конференция по росту кристаллов НКРК–2002. – Москва : Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, 2002. – С. 157.

109 Игнатъев, Б. В. Использование платы Arduino Mega 2560 для автоматизации роста кристаллов по методу Чохральского / Б. В. Игнатъев, **В. В. Галуцкий**. – Текст : непосредственный // Оптика и спектроскопия конденсированных сред : сб. материалов XXVI Междунар. конф. / Министерство науки и высшего образования РФ, Кубанский государственный университет, Научный совет РАН по физике конденсированного состояния, Академия инженерных наук им. А. М. Прохорова. – 2020. – С. 316–317.

110 **Галуцкий, В. В.** Использование температурного ПИД-регулятора при выращивании концентрационно-профилированных кристаллов ниобата лития /

В. В. Галуцкий, Е. В. Строганова, А. Ю. Прытков. – Текст : непосредственный // Актуальные вопросы развития современной науки, техники и технологий: I Всероссийская научно-практическая (заочная) конференция (Москва, 15–31 декабря, 2009 г.). – Москва : НИИРРР, 2009. – С. 44–46.

111 Исследования профилированных монокристаллов, выращенных методом Чохральского с управляемым реактором / **В. В. Галуцкий**, Е. В. Строганова, Б. В. Игнатъев [и др.]. – Текст : непосредственный // Тезисы докладов XIII семинара-совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, 30 сентября – 6 октября 2007 г.). – Краснодар : Кубанский гос. ун-т, 2007. – С. 75–77.

112 Патент № 2402646 Российская Федерация, МПК С30В 15/20 (2006.01), С30В 15/02 (2006.01), С30В 15/12 (2006.01). Способ выращивания монокристаллов с заданным распределением примесей по его длине : № 2009108748/05 : заявл. 10.03.2009 : опубл. 20.09.2010 / **Галуцкий В. В.**, Строганова Е. В. – 7 с.: ил. – Текст : непосредственный.

113 Патент № 2591253 С1 Российская Федерация, МПК H01S 3/16 (2006.01), С30В 29/28 (2006.01). Монокристаллический материал с неоднородным распределением оптических примесей для активного лазерного элемента : № 2015116782/28 : заявл. 30.04.2015 : опубл. 20.07.2016 / Строганова Е. В., **Галуцкий В. В.**, Налбантов Н. Н., Цема А. А., Яковенко Н. А. – 7 с.: ил. – Текст : непосредственный.

114 Патент № 2591257 С1 Российская Федерация, МПК H01S 3/16 (2006.01), С30В 29/28 (2006.01). Монокристаллический материал для дискового лазера : № 2015116783/28 : заявл. 30.04.2015 : опубл. 20.07.2016 / Строганова Е. В., **Галуцкий В. В.**, Ткачев Д. С., Яковенко Н. А. – 7 с.: ил. – Текст : непосредственный.

115 User manual ADAM 4000 Series Data Acquisition Modules. Advantech Co., Ltd. 2022. – Text : electronic. URL: [https://advdownload.advantech.com/productfile/Downloadfile3/1-2AZ5E3C/ADAM-4000\\_Series\\_User\\_manual\\_Ed.8\\_FINAL.pdf](https://advdownload.advantech.com/productfile/Downloadfile3/1-2AZ5E3C/ADAM-4000_Series_User_manual_Ed.8_FINAL.pdf) (accessed: 28.01.2023).

116 Изучение оптических свойств стехиометрического ниобата лития : отчет о НИР [№ 01200609635, инв. № 02200606073] / Министерство образования и науки

РФ, Федеральное агентство по образованию Кубанский гос. ун-т ; науч. рук. В. А. Лебедев, исп. **В. В. Галуцкий**. – Краснодар, 2006. – 16 л. – Текст : непосредственный.

117 Концентрационная релаксация расплава при выращивании монокристаллов методом Чохральского с подпиткой : отчет о НИР [грант № 09-08-96515] / Кубанский гос. ун-т ; науч. рук. **В. В. Галуцкий**. – Краснодар, 2009. – 67 с. – Текст : непосредственный.

118 Chemical and thermal conditions for the formation of stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  / K. Polgar, A. Peter, L. Poppl [et al.]. – Text : direct // Journal of Crystal Growth. – 2002. – V. 237–239. – P. 682–686.

119 Growth and characterization of off-congruent  $\text{LiNbO}_3$  single crystals grown by the double crucible method / Y. Furukawa, M. Sato, K. Kitamura [et al.]. – Text : direct // Journal of Crystal Growth. – 1993. – V. 128. – P. 909–914.

120 Stoichiometric  $\text{LiTaO}_3$  single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system / Y. Furukawa, K. Kitamura, E. Suzuki [et al.]. – Text : direct // Journal of Crystal Growth. – 1999. – V. 197. – P. 889–895.

121 Growth of  $\text{Li}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  single crystals and their optical properties / G. I. Kim, S. Takekawa, Y. Furukawa [et al.]. – Text : direct // Journal of Crystal Growth. – 2001. – V. 229. – P. 243–247.

122 Stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system / K. Kitamura, J. K. Yamamoto, N. Iyi. – Text : direct // Journal of Crystal Growth. – 1992. – V. 116. – P. 327–332.

123 Controlled composition modulation in potassium lithium tantalate niobate crystals grown by off-centered TSSG method / C. E. M. de Oliveira, G. Orr, N. Axelrold [et al.]. – Text : direct // Journal of Crystal Growth. – 2004. – V. 273. – P. 203–206.

124 Temperature dependence of  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  kinetic spectra in the gradient crystals of lithium niobite / I. D. Babenko, **V. V. Galutskiy**, E. V. Stroganova [et al.]. – Text : direct // Optical Materials. – 2020. – V. 102. – P. 109818.

125 Stroganova, E. V. Optical properties of  $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$  ceramics on  $\text{Yb,Er}:\text{LiNbO}_3$  substrate / E. V. Stroganova, **V. V. Galutskiy**, M. V. Kuplevich. – Text : direct // Journal of Physics : Conference Series. – 2021. – V. 2131(4). – P. 042051.

126 **Galutskiy, V. V.** A comparative analysis of ytterbium-erbium media for 1.5  $\mu\text{m}$  lasers / V. V. Galutskiy, E. V. Stroganova, N. A. Yakovenko. – Text : direct // Advanced Materials Research. – 2013. – V. 660. – P. 40–46.

127 Spectroscopic properties and generation parameters of  $\text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$  laser crystals / A. N. Gavrilenko, I. V. Voroshilov, **V. V. Galutskiy** // XI Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions. – Kazan : KSU, 2001. – C. 122.

128 Nalbantov, N. N. Quantum efficiency of energy transfers in non-uniformly doped crystals of  $\text{Er,Yb}:\text{LiNbO}_3$  / N. N. Nalbantov, E. V. Stroganova, **V. V. Galutskiy**. – Text : direct // Journal of Physics : Conference Series. – 2016. – V. 737. – P. 012017.

129 A study of quantum efficiency multichannel relaxation in  $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$  crystals / E. V. Stroganova, N. N. Nalbantov, **V. V. Galutskiy** [et al.]. – Text : direct // Optics and Spectroscopy. – 2016. – V. 121. – № 6. – P. 856–861.

130 Increasing pumping efficiency by using gradient-doped laser crystals / E. V. Stroganova, **V. V. Galutskiy**, D. S. Tkachev [et al.]. – Text : direct // Optics and Spectroscopy. – 2014. – V. 117. – № 6. – P. 984–989.

131 Stroganova, E. V. Spectral separation of  $\text{Cr}^{3+}$  optical centers in stoichiometric magnesium-doped lithium niobate crystals / E. V. Stroganova, **V. V. Galutskiy**, N. A. Yakovenko. – Text : direct // Optics and Spectroscopy. – Condensed Matter Spectroscopy. – 2011. – V. 110. – № 3. – P. 401–407.

132 Spectral-luminescent properties of gradient-activated  $\text{LiNbO}_3$  crystals with concentration profiles of  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  ions / E. V. Stroganova, **V. V. Galutskiy**, N. N. Nalbantov [et al.]. – Text : direct // Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing. – 2017. – V. 53. – Is. 1. – P. 77–81.

133 Determination of the center composition of gradient-activated lithium niobate crystals doped with magnesium and chromium / E. V. Stroganova, **V. V. Galutskii**, N. A. Yakovenko [et al.]. – Text : direct // Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing. – 2016. – V. 52. – № 2. – P. 1–7.

134 Structure of the  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Cr}$  crystal and its properties at visible and terahertz wavelengths / **V. V. Galutskiy**, E. V. Stroganova, N. A. Yakovenko [et al.]. –

Text : direct // Journal of Optical Technology (A Translation of Opticheskiy Zhurnal). – 2018. – V. 85. – Is. 4. – P. 193–196.

135 Spectroscopy of Yb<sup>3+</sup>:LiNbO<sub>3</sub> single crystals / I. V. Voroshilov, **V. V. Galutsky**, V. A. Lebedev [et al.]. – Text : direct // IV Reunión iberoamericana de óptica (RIO) y VII Encuentro latinoamericano de óptica, láseres y aplicaciones (OPTILAS) / G. H. Kaufmann, H. Guillermo, Proceedings. – Bellingham, Wash., 2001. – С. 11–12.

136 Тушение люминесценции хрома в стехиометрических кристаллах Cr<sup>3+</sup>:LiNbO<sub>3</sub> / А. Г. Аванесов, **В. В. Галуцкий**, Е. В. Строганова [и др.]. – Текст : непосредственный // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2005. – № 4. – С. 59–64.

137 Широкополосная люминесценция хрома в стехиометрических кристаллах Cr<sup>3+</sup>:LiNbO<sub>3</sub> (Cr:SLN) / А. Г. Аванесов, **В. В. Галуцкий**, Б. В. Игнатъев, В. А. Лебедев, А. Л. Михайленко, Е. В. Строганова. – Текст : непосредственный // Тезисы докладов XI семинара-совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, 18–23 сентября 2005 г.). – Краснодар : Кубанский гос. ун-т, 2005. – С. 73–75.

138 Оптические методы изучения дефектной структуры градиентно-активированного ниобата лития / **В. В. Галуцкий**, М. Б. Куксенко, А. С. Крейзо, К. В. Судариков, Е. В. Строганова. – Текст : непосредственный // Материалы XXIV Международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» / под науч. ред. В. А. Исаева, А. В. Лебедева. – Краснодар : Кубанский гос. ун-т, 2018. – С. 232–236.

139 **Галуцкий, В. В.** Люминесцентные свойства доминирующих центров ионов хрома в кристаллах ниобата лития с магнием / В. В. Галуцкий, Е. В. Строганова. – Текст : непосредственный // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2008. – № 3. – С. 58–62.

140 Пороговый эффект в формировании центров Cr<sup>3+</sup> в кристаллах SLN с магнием / **В. В. Галуцкий**, Б. В. Игнатъев, В. А. Лебедев, Е. В. Строганова [и др.]. – Текст : непосредственный // Тезисы докладов XI семинара-совещания

«Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, 18–23 сентября 2005 г.). – Краснодар : Кубанский гос. ун-т, 2005. – С. 82–83.

141 **Галуцкий, В. В.** Спектральное разделение оптических центров  $\text{Cr}^{3+}$  в стехиометрических кристаллах ниобата лития с магнием / В. В. Галуцкий, Е. В. Строганова, Н. А. Яковенко. – Текст : непосредственный // Оптика и спектроскопия. – 2011. – Т. 110. – № 6. – С. 436–442.

142 Сравнительные генерационные характеристики 1,5 мкм излучения в кристаллах  $\text{Er, Yb:LiNbO}_3$  / **В. В. Галуцкий**, Е. В. Строганова, Н. Н. Налбантов [и др.]. – Текст : непосредственный // Материалы XXII Международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». – Краснодар : Кубанский гос. ун-т, 2016. – С. 243–250.

143 Структура кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg, Cr}$  и его свойства в видимом и терагерцовом диапазоне длин волн / **В. В. Галуцкий**, Е. В. Строганова, Н. А. Яковенко [и др.]. – Текст : непосредственный // Оптический журнал. – 2018. – Т. 85. – № 4. – С. 75–80.

144 Структурные, спектроскопические и люминесцентные исследования концентрационно профилированных кристаллов стехиометрического ниобата лития / **В. В. Галуцкий**, Е. В. Строганова, Б. В. Игнатъев [и др.]. – Текст : непосредственный // Тезисы докладов XII семинара-совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, 1–7 октября 2006 г.). – Краснодар : Кубанский гос. ун-т, 2006. – С. 106.

145 **Галуцкий, В. В.** Широкополосная люминесценция ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах ниобата лития : специальность 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / Галуцкий Валерий Викторович. – Краснодар, 2006. – 27 с. – Текст : непосредственный.

146 **Галуцкий, В. В.** Температурные дисперсии показателей преломления и коэффициентов поглощения кристаллов ниобата калия и лития в терагерцовом диапазоне / В. В. Галуцкий, С. С. Ивашко. – Текст : непосредственный // Оптический журнал. – 2020. – № 1. – С. 62–68.

147 Изучение люминесцентно-кинетических свойств различных оптических материалов, легированных редкоземельными элементами Yb и Er / А. А. Гринёв, **В. В. Галуцкий**, В. Ф. Шульгин [и др.]. – Текст : непосредственный // Ученые записки физического факультета Московского университета. – 2019. – № 1. – С. 1910402.

148 Налбантов, Н. Н. Пороговые энергетические характеристики 1,5 мкм лазерной генерации в градиентных кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Er},\text{Yb}$  / Н. Н. Налбантов, Е. В. Строганова, **В. В. Галуцкий**. – Текст : непосредственный // VI Международная конференция по фотонике и информационной оптике : сб. науч. тр. – Москва : Национальный исследовательский ядерный ун-т «МИФИ», 2017. – С. 42–43.

149 Спектроскопические исследования концентрационно-профилированных монокристаллов ниобата лития с хромом / Е. В. Строганова, **В. В. Галуцкий**, Н. Н. Овчаренко [и др.]. – Текст : непосредственный // Вклад фундаментальных исследований в развитие современной инновационной экономики Краснодарского края : тез. докладов конф. грантодержателей регионального конкурса Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Краснодарского края «Юг России». – Краснодар : Просвещение-ЮГ, 2008. – С. 23–24.

150 Изучение влияния концентрационного профиля доноров и акцепторов на генерационные параметры твердотельных эрбиевых лазеров / Е. В. Строганова, **В. В. Галуцкий**, А. А. Цема [и др.]. – Текст : непосредственный // Современные проблемы физики, биофизики и информационных технологий : материалы всерос. заочной науч.-практ. конф. – Краснодар : Краснодарский ЦНТИ, 2010. – С. 147–157.

151 Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012618765 Российская Федерация. Интерактивный комплекс расчета тепловых и генерационных параметров в градиентных лазерных кристаллах : № 2012616623 : заявл. 03.08.2012 : опубл. 26.09.2012 / **Галуцкий В. В.**, Яковенко Н. А., Строганова Е. В., Ткачев Д. С. – 7 с.: ил. – Текст : непосредственный.

152 Исследование квантовой эффективности многоканальной релаксации в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Er}$  / Е. В. Строганова, Н. Н. Налбантов, **В. В. Галуцкий** [и

др.]. – Текст : непосредственный // Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т. 121. – № 6. – С. 922–928.

153 Исследование фоторефракции градиентных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  на длине волны 1053 нм / К. В. Судариков, Е. В. Строганова, **В. В. Галуцкий** [и др.]. – Текст : непосредственный // IV Международная конференция по фотонике и информационной оптике : сб. науч. тр. – Москва : Национальный исследовательский ядерный ун-т «МИФИ», 2015. – С. 54–55.

154 Квантовая эффективность продольной накачки в градиентных лазерных кристаллах / Е. В. Строганова, **В. В. Галуцкий**, Н. А. Яковенко [и др.]. – Текст : непосредственный // Всероссийская конференция по фотонике и информационной оптике : сб. науч. тр. – Москва : Национальный исследовательский ядерный ун-т «МИФИ», 2012. – С. 96–97.

155 Лазерные кристаллы с заданным распределением оптической примеси / Е. В. Строганова, **В. В. Галуцкий**, В. А. Чернявский [и др.]. – Текст : непосредственный // Научно-техническая конференция-семинар по фотонике и информационной оптике НИЯУ МИФИ : сб. науч. тр. – Москва : Национальный исследовательский ядерный ун-т «МИФИ», 2011. – С. 124–125.

156 Моделирование тепловых полей в градиентных кристаллах для продольной накачки / Е. В. Строганова, **В. В. Галуцкий**, Д. С. Ткачев [и др.]. – Текст : непосредственный // Современные проблемы преобразования энергии и инфокоммуникационных технологий : материалы всерос. заочной науч.-практ. конф. – Краснодар : Краснодарский ЦНТИ, 2011. – С. 66–73.

157 Определение центрального состава градиентно-активированных кристаллов ниобата лития с примесью магния и хрома / Е. В. Строганова, **В. В. Галуцкий**, К. В. Судариков [и др.]. – Текст : непосредственный // Автометрия. – 2016. – Т. 52. – № 2. – С. 73–80.

158 Строганова, Е. В. Распределение электромагнитного поля продольной накачки в градиентном лазерном кристалле с двойным легированием ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  / Е. В. Строганова, Н. Н. Налбантов, **В. В. Галуцкий**. – Текст : непосредственный // III Всероссийская конференция по фотонике и информационной оптике :



сб. науч. тр. – Москва : Национальный исследовательский ядерный ун-т «МИФИ», 2014. – С. 97–98.

159 Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2013617063 Российская Федерация. Расчет спектрально-кинетических параметров оптических центров с сильным пересечением полос люминесценции : № 2013613636 : заявл. 30.04.2013 : опубл. 20.09.2013 / Строганова Е. В., Яковенко Н. А., **Галуцкий В. В.**, Судариков К. В., Цема А. А. – 7 с.: ил. – Текст : непосредственный.

160 Спектрально-люминесцентные характеристики градиентно-активированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  с концентрационными профилями ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  / Е. В. Строганова, **В. В. Галуцкий**, Н. Н. Налбантов [и др.]. – Текст : непосредственный // Автометрия. – 2017. – Т. 53. – № 1. – С. 94–99.

161 Спектрально-люминесцентные характеристики градиентно-активированных кристаллов ниобата лития с концентрационными профилями ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  / Е. В. Строганова, **В. В. Галуцкий**, Н. Н. Налбантов [и др.]. – Текст : непосредственный // XII Международный научный конгресс «Интерэкспо ГЕО-Сибирь – 2016» : сб. материалов. – Новосибирск : Сибирский гос. ун-т геосистем и технологий, 2016. – С. 9–14.

162 Увеличение эффективности накачки при использовании градиентно-сенсibilизированных лазерных кристаллов / Е. В. Строганова, **В. В. Галуцкий**, Д. С. Ткачев [и др.]. – Текст : непосредственный // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 117. – № 6. – С. 1012–1017.

163 Терагерцовые спектры коэффициента преломления градиентного ниобата лития / С. А. Харченко, **В. В. Галуцкий**, В. Ф. Кузора, Е. В. Строганова, Н. А. Яковенко. – Текст : непосредственный // III Всероссийская конференция по фотонике и информационной оптике : сб. науч. тр. – Москва : Национальный исследовательский ядерный ун-т «МИФИ», 2014. – С. 123–124.

164 Polarization and temperature studies of the spectral luminescent properties of  $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$  ceramics on Yb substrate,  $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$  / **V. V. Galutskiy**, K. V. Puzanovskiy,

E. V. Stroganova [et al.]. – Text : direct // Optics Communications. – 2021. – V. 501. – P. 127386.

165 Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017616964 Российская Федерация. Расчет пространственно-временных характеристик люминесценции в кристаллах  $\text{Yb:Er:LiNbO}_3$  : № 2017614011 : заявл. 28.04.2017 : опубл. 21.06.2017 / Налбантов Н. Н., **Галуцкий В. В.**, Строганова Е. В. – 7 с.: ил. – Текст : непосредственный.

166 Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022619761 Российская Федерация. Программа для измерений спектров поглощения и отражения на терагерцовом спектрографе : № 2022618835 : заявл. 18.05.2022 : опубл. 26.05.2022 / Репин Р. Л., Пузановский К. В., Строганова Е. В., **Галуцкий В. В.** – 7 с.: ил. – Текст : непосредственный.

167 JANA2000 Institute of Physics: Structure Determination Software Programs / developers V. Petricek, M. Dusek. – Praha : Czech Republic, 2000. – Text : direct.

168 Temperature dependence of the absorption and refraction of Mg-doped congruent and stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  in the THz range / L. Pálfalvi, J. Hebling, J. Kuhl [et al.]. – Text : direct // Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 97. – P. 123505.

169 Бобрева, Л. А. Физико-химические основы технологий оптически высоко совершенных номинально чистых и легированных нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции : специальность 05.17.01 «Технология неорганических веществ» : автореф. ... канд. техн. наук. – Апатиты, 2020. – 24 с. – Текст : непосредственный.

170 Оптические свойства и дефекты конгруэнтных кристаллов ниобата лития двойного легирования / Н. В. Сидоров, Л. А. Бобрева, Н. А. Теплякова, М. Н. Палатников. – Текст : непосредственный // Журнал прикладной спектроскопии. – 2018. – Т. 85. – № 5. – С. 843–849.

171 Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров, Т. Р. Волк, Б. Н. Маврин [и др.]. – Москва : Наука, 2003. – 250 с. – Текст : непосредственный.

172 Efficient Nd:Ti:LiNbO<sub>3</sub> ridge waveguide lasers emitting around 1085 nm / D. Brüske, S. Suntsov, Ch. E. Rüter [et al.]. – Text : direct // Optics Express. – 2019. – V. 27. – P. 8884–8889.

173 Yb<sup>3+</sup> to Er<sup>3+</sup> energy transfer in LiNbO<sub>3</sub> / E. Cantelar, J. A. Munoz, J. A. Sanz-Garcia [et al.]. – Text : direct // Journal of Physics : Condensed Matter. – 1998. – V. 10. – P. 8893–8903.

174 Lv, J. Green up-conversion and near-infrared luminescence of femtosecond-laser-written waveguides in Er<sup>3+</sup>, MgO co-doped nearly stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> crystal / Jinman Lv, Xiaotao Hao, Feng Chen. – Text : direct // Optics Express. – 2016. – V. 24. – P. 25482–25490.

175 Waveguiding Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>:LiNbO<sub>3</sub> films prepared by a sol–gel method using polyvinylpyrrolidone / K. Rubešová, D. Mikolášová, T. Hlásek [et al.]. – Text : direct // Journal of Luminescence. – 2016. – V. 176. – P. 260–265.

176 Shi, L. Concentration-dependent upconversion emission in Er-doped and Er/Yb-codoped LiTaO<sub>3</sub> polycrystals / L. Shi, Q. Shen, Zh. Qiu. – Text : direct // Journal of Luminescence. – 2014. – V. 148. – P. 94–97.

177 Yang, W.-S. Segregation and laser properties of Er/Mg co-doped LiNbO<sub>3</sub> single crystal / W.-S. Yang, H.-Y. Lee, D.-H. Yoon. – Text : direct // Journal of Crystal Growth. – 2002. – V. 244. – P. 49–52.

178 Zhang, D.-L. Emission characteristics of Er<sup>3+</sup> in vapor-transport-equilibrated Er/Zn-codoped LiNbO<sub>3</sub> crystals / D.-L. Zhang, P.-R. Hua, E. Y. B. Pun. – Text : direct // Journal of Luminescence. – 2008. – V. 128. – P. 1709–1718.

179 Zhang, P. Efficient enhanced 1.54 μm emission in Er/Yb:LiNbO<sub>3</sub> crystal codoped with Mg<sup>2+</sup> ions / P. Zhang, J. Yin, L. H. Zhang [et al.]. – Text : direct // Optical Materials. – 2014. – V. 36. – P. 1986–1990.

180 Строганова, Е. В. Исследование, синтез и выращивание оптических градиентно-активированных кристаллов на основе ниобата лития : специальность 01.04.05 «Оптика» : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / Строганова Елена Валерьевна ; Кубанский государственный университет. – Краснодар, 2017. – 279 с. – Текст : непосредственный.

181 Efficiency of population of the  $^4I_{13/2}$  level of the  $Er^{3+}$  ion and the possibility of lasing at 1.5  $\mu m$  in Yb,Er:YAG at high temperatures / B. I. Galagan, B. I. Denker, V. V. Osiko [et al.]. – Text : direct // Quantum Electronics. – 2007. – V. 37. – P. 971–973.

182 Spectral and kinetic properties of  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ :  $Yb_3Al_5O_{12}$  crystals at high temperatures / B. I. Galagan, B. I. Denker, V. V. Osiko [et al.]. – Text : direct // Quantum Electronics. – 2006. – V. 36. – P. 595–600.

183 Denker, B.  $Yb^{3+}, Er^{3+}$ :YAG at high temperatures: Energy transfer and spectroscopic properties / B. Denker, B. Galagan, V. Osiko. – Text : direct // Optics Commu-nications. – 2007. – V. 271. – P. 142–147.

184 Qian, Y. Optical spectroscopy and laser parameters of  $Zn^{2+}/Er^{3+}/Yb^{3+}$ -tridoped  $LiNbO_3$  crystal / Y. Qian, R. Wang, Ch. Xu. – Text : direct // Journal of Luminescence. – 2012. – V. 132. – P. 1976–1981.

185 Tsuboi, T. Spectral properties of  $Yb^{3+}$  ions in  $LiNbO_3$  single crystals: influences of other rare-earth ions, OH-ions, and  $\gamma$ -irradiation / T. Tsuboi, S. Kaczmarek, G. Boulon. – Text : direct // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – V. 380. – P. 196–200.

186 The structural changes and optical properties of  $LiNbO_3$  after Er implantation using high ion fluencies / A. Macková, P. Malinský, H. Pupíková [et al.]. – Text : direct // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2014. – V. 332. – P. 74–79.

187 Kaczmarek, S. M. Low symmetry centers in  $LiNbO_3$  doped with Yb and Er / S. M. Kaczmarek, T. Bodziony. – Text : direct // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2008. – V. 354. – P. 4202–4210.

188 Theory of terahertz generation by optical rectification using tilted-pulse-fronts / K. Ravi, W. R. Huang, S. Carbajo [et al.]. – Text : direct // Optics Express. – 2015. – V. 23. – Is. 4. – P. 5253–5276.

189 On-chip plasmon-induced transparency in THz metamaterial on a  $LiNbO_3$  subwavelength planar waveguide / Zhao Wenjuan, Qi Jiwei, Lu Yao [et al.]. – Text : direct // Optics Express. – 2019. – V. 27. – Is. 5. – P. 7373–7383.

190 Дубинов, А. А. Генерация терагерцового излучения на разностной частоте в лазере на основе  $HgCdTe$  / А. А. Дубинов, В. Я. Алешкин, С. В. Морозов. – Текст : непосредственный // Квантовая электроника. – 2019. – Т. 49. – № 7. – С. 689–692.

191 Light propagation in double-periodic nonlinear photonic lattices in lithium niobate / E. Smirnov, C. E. Rüter, D. Kip [et al.]. – Text : direct // Applied Physics B: Lasers and Optics. – 2007. – V. 88. – Is. 3. – P. 359–362.

192 Взаимосвязь оптической и радиационной стойкости и зависимость радиационной стойкости от пороговых эффектов в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ , легированных  $\text{ZnO}$  / М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, О. В. Макарова [и др.]. – Текст : непосредственный // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54. – № 1. – С. 59–65.

193 Investigation of Stimulated Polariton Scattering from the  $B_1$ -symmetry Modes of the  $\text{KNbO}_3$  Crystal / Zhongyang Li, Mengtao Wang, Silei Wang [et al.]. – Text : direct // Current Optics and Photonics. – 2018. – V. 2. – № 1. – P. 90–95.

194 Nonlinear coefficient and temperature dependence of the refractive index of lithium niobate crystals in the terahertz regime / R. Sowade, I. Breunig, C. Tulea [et al.]. – Text : direct // Applied Physics B. – 2010. – V. 99. – P. 63–66.

195 Measurement of refractive index and absorption coefficient of congruent and stoichiometric lithium niobate in the terahertz range / M. Unferdorben, Z. Szaller, I. Hajdara [et al.]. – Text : direct // Journal of Infrared, Millimeter and Terahertz Waves. – 2015. – V. 36. – P. 1203–1209.

196 Temperature dependent refractive index and absorption coefficient of congruent lithium niobate crystals in the terahertz range / Xiaojun Wu, Chun Zhou, Wenqian Ronny Huang [et al.]. – Text : direct // Optics Express. – 2015. – V. 23. – Is. 23. – P. 29729–29737.

197 Исследование кластерообразования в кристаллах ниобата лития методом компьютерного моделирования / В. М. Воскресенский, О. Р. Стародуб, Н. В. Сидоров [и др.]. – Текст : непосредственный // Кристаллография. – 2017. – Т. 62. – № 2. – С. 213–217.

198 Моделирование коэрцитивного поля в градиентном кристалле ниобата лития / И. Д. Бабенко, Ю. А. Барбанакова, **В. В. Галуцкий**, Е. В. Строганова, Н. А. Яковенко. – Текст : непосредственный // V Международная конференция по фотонике и информационной оптике : сб. науч. тр. – Москва : Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 2016. – С. 378–379.

199 Влияние скважности фотошаблона на формирование градиентного RPLN / **В. В. Галуцкий**, Е. В. Строганова, В. Ф. Кузора [и др.]. – Текст : непосредственный // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2016. – № 3. – С. 18–22.

200 Исследование параметров формирования доменной структуры в градиентном ниобате лития / **В. В. Галуцкий**, Е. В. Строганова, С. А. Шмаргилов [и др.]. – Текст : непосредственный // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2015. – № 4. – С. 37–42.

201 Прытков, А. Ю. Исследование градиентных периодически-поляризованных кристаллов ниобата лития на возможность генерации терагерцового излучения / А. Ю. Прытков, Н. А. Яковенко, **В. В. Галуцкий**. – Текст : непосредственный // Наука Кубани. – 2012. – № 4. – С. 4–10.

202 Evaluation of applicability of lithium niobate crystals Z-cut with predetermined impurity distribution for manufacturing of proton-exchanged waveguides / А. В. Соунов, Р. С. Пономарев, **В. В. Галуцкий** [и др.]. – Текст : непосредственный // Вестник Пермского университета. Физика. – 2017. – Т. 36. – № 2. – С. 69–73.

203 Патент № 167908 U1 Российская Федерация, МПК H01S 3/06 (2006.01). Устройство преобразования оптического излучения : № 2016126905 : заявл. 04.07.2016 : опубл. 11.01.2017 / **Галуцкий В. В.**, Кузора В. Ф., Строганова Е. В., Шмаргилов С. А., Яковенко Н. А. – 7 с.: ил. – Текст : непосредственный.

204 Патент № 2614199 C1 Российская Федерация, МПК H01S 3/109 (2006.01). Градиентный периодически поляризованный ниобат лития : № 2015154223 : заявл. 16.12.2015 : опубл. 23.03.2017 / Строганова Е. В., **Галуцкий В. В.**, Шмаргилов С. А., Кузора В. Ф. – 7 с.: ил. – Текст : непосредственный.

205 Дмитриев, В. Г. Прикладная нелинейная оптика / В. Г. Дмитриев, Л. В. Тарасов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Физматлит, 2004. – 512 с. – Текст : непосредственный.

206 Колкер, Д. Б. Лазерные синтезаторы оптических частот на основе параметрических генераторов света : специальность 01.04.05 «Оптика» : дис. ... д-ра

физ.-мат. наук / Колкер Дмитрий Борисович. – Новосибирск, 2011. – 276 с. – Текст : непосредственный.

207 Параметрический генератор света на основе периодических структур ниобата лития с плавной перестройкой длины волны излучения / Д. Б. Колкер, А. А. Бойко, Н. Ю. Духовникова [и др.]. – Текст : непосредственный // Приборы и техника эксперимента. – 2014. – № 1. – С. 85–89.

208 Observation of the photoinduced conductivity in a regular domain structure with tilted walls in MgO:LiNbO<sub>3</sub> at a Wavelength of 632.8 nm at bragg diffraction / E. N. Savchenkov, S. M. Shandarov, V. Y. Shur [et al.]. – Text : direct // JETP Letters. – 2020. – V. 112 (10). – P. 602–606.

209 Каскадный режим генерации частот в оптическом параметрическом генераторе / Д. Б. Колкер, А. К. Дмитриев, П. Горелик [и др.]. – Текст : непосредственный // Квантовая электроника. – 2009. – Т. 39. – № 5. – С. 431–434.

210 Perturbations of a dielectric tensor induced by domain walls of periodic domain structures in ferroelectric crystals: contribution to the Bragg diffraction of light waves / S. M. Shandarov, A. R. Akhmatkhanov, V. Y. Shur [et al.]. – Text : direct // Laser Physics. – 2020. – V. 30. – P. 025401.

211 Esin, A. A. Superfast domain wall motion in lithium niobate single crystals. analogy with crystal growth / A. A. Esin, A. R. Akhmatkhanov, V. Y. Shur. – Text : direct // Applied Physics Letters. – 2019. – V. 114. – P. 192902.

212 Патент EP 2263290 B1, МПК H01S 1/02 (2015.01), EP 2263290 A2 20101222 (DE). Laser-based terahertz and millimeter wave source : EP 20090776407 : заявл. 03.03.2009 : опубл. 14.04.2014 / Fallahi M., Moloney J. V., Koch St. W. [et al.]. – 35 p. – Text : direct.

213 Powers, P. E. Continuous tuning of a continuous-wave periodically poled lithium niobate optical parametric oscillator by use of a fan-out grating design / P. E. Powers, T. J. Kulp, S. E. Bisson. – Text : direct // Optics Letters. – 1998. – V. 23. – P. 159–161.

214 Hsu, Ch.-W. Broadband infrared generation with noncollinear optical parametric processes on periodically poled LiNbO<sub>3</sub> / Ch.-W. Hsu, C. C. Yang. – Text : direct // Optics Letters. – 2001. – V. 26. – P. 1412–1414.

215 Diffraction of light on a regular domain structure with inclined walls in MgO:LiNbO<sub>3</sub> / E. N. Savchenkov, S. M. Shandarov, V. Y. Shur [et al.]. – Text : direct // JETP Letters. – 2019. – V. 110 (3). – P. 178–182.

216 Schlarb, U. A generalized sellmeier equation for the refractive indices of lithium niobate / U. Schlarb, K. Betzler. – Text : direct // Ferroelectrics. – 1994. – V. 156. – P. 99–104.

217 Frequency conversion in compositionally graded PPLN crystals / **V. V. Galutskiy**, E. V. Stroganova, S. A. Shmargilov [et al.]. – Text : direct // Quantum Electronics. – 2014. – V. 44. – № 1. – P. 30–33.

218 Спектроскопические исследования концентрационно-профилированных монокристаллов ниобата лития с хромом : отчет о НИР № 01200702285 / Кубанский гос. ун-т ; науч. рук. **Галуцкий В. В.** – Краснодар, 2008. – 21 с. – Текст : непосредственный.

219 ГСИ Р 50.2.021-2002. Эталонные растворы удельной электрической проводимости жидкостей. Методика приготовления и первичной поверки : утв. и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 04.03.2002 г. № 84-ст : дата введения 2002-07-01. – Москва, 2022. – 10 с. – Текст : непосредственный.

220 Investigation of the feature of the influence of the refractive index gradient on the transmission coefficient in the 1.5 microns range in an electro-optical converter based on lithium niobate / S. A. Shmargilov, **V. V. Galutskiy**, K. V. Puzanovskiy, E. V. Stroganova. – Text : direct // St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. – 2023. – V. 16 (1.1). – P. 102–108.

221 Formation of channel proton-exchange waveguides in YB<sup>3+</sup>, ER<sup>3+</sup>:PPLN / **V. V. Galutskiy**, I. G. Ponetaeva, K. V. Puzanovskiy, E. V. Stroganova. – Text : direct // Applied Nanoscience. – 2022. – V. 12. – P. 3417–3420.

222 **Galutskiy, V. V.** Phase sensitive amplification in a periodically poled gradient lithium niobate waveguide / V. V. Galutskiy, S. S. Ivashko, E. V. Stroganova. – Text : direct // Journal of Physics : Conference Series. – 2020. – V. 1697. – P. 012164.

223 Physical and mathematical modeling and formation of the optical signal transducer on the basis of gradient lithium niobite / **V. V. Galutskiy**, V. F. Kuzora,



S. A. Shmargilov [et al.]. – Text : direct // Journal of Physics : Conference Series. – 2020. – V. 1697. – P. 012144.

224 Моделирование логических элементов на основе PPLN-преобразователей из градиентно-концентрированных кристаллов ниобата лития DSPA / **В. В. Галуцкий**, А. С. Васяев, А. Ю. Прытков, А. А. Фешин. – Текст : непосредственный // Вопросы применения цифровой обработки сигналов. – 2011. – Т. 1. – № 4. – С. 258–260.

225 **Галуцкий, В. В.** Моделирование градиентного PPLN:Yb<sup>3+</sup> усилителя оптических сигналов / В. В. Галуцкий, Е. М. Гурская, Н. А. Яковенко. – Текст : непосредственный // VII Международная конференция по фотонике и информационной оптике : сб. науч. тр. – Москва : Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 2018. – С. 310–311.

226 Функциональные элементы на основе градиентного PPLN / **В. В. Галуцкий**, Е. В. Строганова, В. Ф. Кузора [и др.]. – Текст : непосредственный // Международный конгресс «Интерэкспо Гео-Сибирь». – Новосибирск : Сибирский гос. ун-т геосистем и технологий, 2015. – Т. 1. – С. 95–100.

227 **Галуцкий, В. В.** Использование градиентного PPLN:Er<sup>3+</sup> для усиления оптических сигналов / В. В. Галуцкий, В. Ф. Кузора, Е. В. Строганова. – Текст : непосредственный // VI Международная конференция по фотонике и информационной оптике : сб. науч. тр. – Москва : Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 2017. – С. 316–317.

228 Сравнительный анализ эффективности преобразователя из ниобата лития с градиентом состава и с градиентом периода / **В. В. Галуцкий**, Е. В. Строганова, С. А. Шмаргилов, Н. А. Яковенко. – Текст : непосредственный // III Всероссийская конференция по фотонике и информационной оптике : сб. науч. тр. – Москва : Национальный исследовательский ядерный ун-т «МИФИ», 2014. – С. 255–256.

229 Эффективность ГВГ в PPLN с градиентом периода / **В. В. Галуцкий**, Е. В. Строганова, С. А. Шмаргилов, Н. А. Яковенко. – Текст : непосредственный // Оптика и спектроскопия конденсированных сред : материалы XXII Международной научной конференции. – Краснодар : Кубанский гос. ун-т, 2016. – С. 168–173.

230 Q-фактор в градиентных кристаллах / **В. В. Галуцкий**, Е. В. Строганова, Н. А. Яковенко [и др.]. – Текст : непосредственный // Сборник научных трудов научно-технической конференции-семинара по фотонике и информационной оптике НИЯУ МИФИ. – Москва : Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 2011. – С. 155–156.

231 Модель оптических логических элементов на основе PPLN-преобразователя из градиентного ниобата лития / **В. В. Галуцкий**, Е. В. Строганова, В. Ф. Кузора [и др.]. – Текст : непосредственный // Наука и мир. – 2014. – Т. 1. – № 4. – Вып. 8. – С. 18–22.

232 Особенности преобразования частоты в градиентных кристаллах PPLN / **В. В. Галуцкий**, Е. В. Строганова, С. А. Шмаргилов [и др.]. – Текст : непосредственный // Квантовая электроника. – 2014. – Т. 44. – № 1. – С. 30–33.

233 Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021660180 Российская Федерация. Расчет угла фазового синхронизма в градиентных двухосных нелинейно-оптических кристаллах : № 2021619010 : заявл. 09.06.2021 : опубл. 22.06.2021 / **Галуцкий В. В.**, Пузановский К. В., Строганова Е. В. – 7 с.: ил. – Текст : непосредственный.

234 Исследование мультифункциональных логических элементов на градиентных PPLN : отчет о НИР (заключительный) № АААА-Б18-21802209017-0 / рук. проекта Н. А. Яковенко ; исп. **В. В. Галуцкий** ; Министерство образования и науки РФ ; Федеральное гос. бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет» (ФГБОУ ВО «КубГУ»). – Краснодар, 2018. – 21 с. : ил. – Текст : непосредственный.

235 Исследование режима формирования оптических волноводов и доменных структур в градиентном ниобате лития / **В. В. Галуцкий**, В. А. Никитин, Е. В. Строганова, С. А. Шмаргилов. – Текст : непосредственный // Материалы XXIV Международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» / под науч. ред. В. А. Исаева, А. В. Лебедева. – Краснодар : Кубанский гос. ун-т, 2018. – С. 350–356.

236 Phase-sensitive amplification based on gradient Er:PPLN / V. V. Galutskiy, S. A. Shmargilov, E. V. Stroganova [et al.]. – Text : direct // Journal of Physics : Conference Series. – 2021. – V. 2103. – P. 012183.

237 Thermal inhibition of high-power second-harmonic generation in periodically poled LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> crystals / O. A. Louchev, Nan Ei Yu, Sunao Kurimura [et al.]. – Text : direct // Applied Physics Letters. – 2005. – V. 87. – Is. 13. – P. 131101.

238 Generation of green second harmonic with 60 % conversion efficiency from a Q-switched microchip laser in MgO:PPLN crystal / H. Zhao, K. Sukhoy, Jr. I. T. Lima [et al.]. – Text : direct // Laser Physics Letters. – 2012. – V. 9. – P. 355–358.

239 Self-frequency doubling in Yb<sup>3+</sup> doped periodically poled LiNbO<sub>3</sub>:MgO bulk crystal / J. Capmany, E. Montoya, V. Bermudez [et al.]. – Text : direct // Applied Physics Letters. – 2000. – V. 76. – P. 1374–1376.

240 Fukuchi, Y. Characteristics of all-optical 3R regenerators using cascaded second-order nonlinear effect in quasi-phase matched lithium niobate devices / Y. Fukuchi, T. Kimura, K. Hirata. – Text : direct // Optical and Quantum Electronics. – 2017. – V. 49. – P. 297.

241 Error-free DWDM transmission and crosstalk analysis for a silicon photonics transmitter / M. A. Seyedi, Ch.-H. Chen, M. Fiorentino [et al.]. – Text : direct // Optics Express. – 2015. – V. 23. – P. 32968–32976.

242 Phase sensitive amplification based on quadratic cascading in a periodically poled lithium niobate waveguide / K. J. Lee, F. Parmigiani, S. Liu [et al.]. – Text : direct // Optics Express. – 2009. – V. 17. – P. 20393–20400.

243 Wang, J. Single-PPLN-based simultaneous half-adder, half-subtractor, and OR logic gate: proposal and simulation / J. Wang, J. Sun, Q. Sun. – Text : direct // Optics Express. – 2007. – V. 15. – P. 1690–1699.

244 Патент № 2089928 С1. Российская Федерация, МПК G02В 6/13 (1995.01). Способ создания оптических канальных волноводов в ниобате лития : № 94037128 : заявл. 28.09.1994 / Гладкий В. П., Розенсон А. Э., Яковенко Н. А. – 7 с.: ил. – Текст : непосредственный.

245 Kolobkova, E. Ag/Na ion exchange in fluorophosphate glasses and formation of ag nanoparticles in the bulk and on the surface of the glass / E. Kolobkova, M. Kuznetsova, N. Nikonorov. – Text : direct // ACS Applied Nano Materials. – 2019. – V. 2. – P. 6928–6938.

246 Korkishko, Y. N. Structural phase diagram of  $H_x/Li_{1-x}NbO_3$  waveguides: The correlation between optical and structural properties / Y. N. Korkishko, V. A. Fedorov. – Text : direct // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. – 1996. – V. 2. – Is. 2. – P. 187–196.

247 Characterization of  $\alpha$ -phase soft proton-exchanged  $LiNbO_3$  optical waveguides / Y. N. Korkishko, V. Fedorov, E. A. Baranov [et al.]. – Text : direct // Journal of the Optical Society of America A. – 2001. – V. 18. – Is. 5. – P. 1186–1191.

248 Bazzan, M. Optical waveguides in lithium niobate: Recent developments and applications / M. Bazzan, C. Sada. – Text : direct // Applied Physics Reviews. – 2015. – V. 2. – P. 040603.

249 Proton-exchanged optical waveguides fabricated by glutaric acid / L. Wei Jun, Ch. Xianfeng, Ch. Fucheng [et al.]. – Text : direct // Optics & Laser Technology. – 2004. – V. 36. – P. 603–606.