МОНОКРИСТАЛЛЫ НИОБАТА И ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ РАЗНОГО СОСТАВА И ГЕНЕЗИСА

Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников,
Н.А. Теплякова, И.В. Бирюкова, Р.А. Титов,
О.В. Макарова, С.М. Маслобоева

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Кольский научный центр Российской Академии Наук»

Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В. Тананаева
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)

300 лет
Российская Академия Наук

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Кольский научный центр Российской Академии Наук»

**Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В. Тананаева**
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)

Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников,
Н.А. Теплякова, И.В. Бирюкова, Р.А. Титов,
О.В. Макарова, С.М. Маслобоева

МОНОКРИСТАЛЛЫ НИОБАТА И ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ РАЗНОГО СОСТАВА И ГЕНЕЗИСА

**Москва
2022**

УДК 548.55
ББК 22.372
М77

Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников,
Н.А. Теплякова, И.В. Бирюкова, Р.А. Титов, О.В. Макарова, С.М. Маслобоева

Рецензенты:
доктор физико-математических наук, профессор Криштоп Виктор Владимирович
доктор физико-математических наук, доцент Строганова Елена Валерьевна

М77 Монокристаллы ниобата и танталата лития разного состава и генезиса / Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, Н. А. Теплякова [и др.] ; Минобрнауки России, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской Академии Наук», Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева (ИХТРЭМС КНЦ РАН). – Москва : РАН, 2022. – 288 с.
ISBN 978-5-907366-92-3

В монографии обобщены результаты комплексных исследований авторов в области технологий монокристаллов ниобата и танталата лития, посвященные анализу влияния различных структурных и технологических факторов на практически значимые физические характеристики монокристаллов. Значительное внимание уделено модифицированию и улучшению свойств монокристаллов путем легирования металлическими и неметаллическими элементами, оказывающими влияние на поляризуемость кислородно-октаэдрических кластеров, определяющих нелинейно-оптические и сегнетоэлектрические свойства кристалла. В настоящее время такие исследования ввиду высокой практической значимости монокристаллов очень обширны и стремительно развиваются. Основная задача, которая ставилась при написании книги, – систематизировать научные результаты, полученные на протяжении многих лет в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН так, чтобы они стали отправной точкой для проведения новых более качественных исследований уникальных монокристаллов ниобата и танталата лития с целью создания новых и модифицированных материалов электронной техники на их основе.

Книга предназначена для научных сотрудников, аспирантов, преподавателей и специалистов в области физического материаловедения, синтеза и исследования строения монокристаллических сегнетоэлектрических материалов электронной техники.

УДК 548.55
ББК 22.372

ISBN 978-5-907366-92-3

© Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников,
Н.А. Теплякова, И.В. Бирюкова,
Р.А. Титов, О.В. Макарова,
С.М. Маслобоева, 2022

Оглавление

Введение 6

Глава 1. ПОЛУЧЕНИЕ, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВА НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ С РАЗНЫМ ОТНОШЕНИЕМ Li/Nb 9

1.1. Фазовая диаграмма двойной системы Li_2O-Nb_2O_5 и особенности вторичной структуры номинально чистых и легированных кристаллов $LiNbO_3$ с разным отношением Li/Nb 9

1.2. Методы синтеза шихты ниобата лития 12

1.3. Выращивание номинально чистых конгруэнтных и легированных монокристаллов $LiNbO_3$. 13

1.4. Выращивание стехиометрических кристаллов ниобата лития 20

1.5. Фазовая диаграмма тройной системы Li_2O-Nb_2O_5-K_2O 23

1.6. Выращивание стехиометрических кристаллов $LiNbO_3$ методом HTTSSG 26

1.7. Особенности дефектной структуры и люминесцентные свойства конгруэнтных и близких к стехиометрическому составу кристаллов $LiNbO_3$, полученных по разным технологиям 28

1.8. Влияние легирования на особенности вторичной структуры конгруэнтных кристаллов $LiNbO_3$ 38

1.9. Сверхструктуры в нестехиометрических кристаллах $LiNbO_3$ 43

Глава 2. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ $LiNbO_3$, БЛИЗКИХ К СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМУ СОСТАВУ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЛЮСА K_2O 51

Глава 3. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ КРИСТАЛЛОВ $LiNbO_3$. 61

3.1. Особенности вторичной структуры и эффект фоторефракции номинально чистых стехиометрического и конгруэнтного кристаллов $LiNbO_3$ 61

3.2. Регистрация картин фотоиндуцированного рассеяния света в кристаллах $LiNbO_3$ 74

3.3. Фотоиндуцированное рассеяние света в кристаллах $LiNbO_3$ стехиометрического состава разного генезиса 75

3.4. Асимметрия индикатрисы рассеянного света в номинально чистых кристаллах $LiNbO_3$ стехиометрического состава 78

3.5. Теория фотоиндуцированного рассеяния света в кристалле $LiNbO_3$. 80

3.6. Определение электрических полей в кристалле $LiNbO_3$ по параметрам индикатрисы фотоиндуцированного рассеяния света 84
3.7. Экспериментальная установка для регистрации параметров индикатрисы ФИРС и картин ФИРС кристаллов $LiNbO_3$ 86
3.8. Определение края оптического поглощения и величины запрещенной зоны кристаллов $LiNbO_3$ 87
3.9. Фотоиндуцированное рассеяние света и расчет значений напряженностей фотоэлектрических полей в кристаллах $LiNbO_3$:Zn 96
3.10. Фотоиндуцированное рассеяние света и фотоэлектрические поля в кристаллах $LiNbO_3$ разного состава 104

Глава 4. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ШИХТЫ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННОЙ БОРОМ 110
4.1. Твердофазный синтез шихты $LiNbO_3$:B и анализ условий выращивания из нее монокристаллов методом Чохральского 110
4.2. Синтез и исследования шихты $LiNbO_3$:B, полученной методом гомогенного легирования 112
4.4. Получение прекурсоров Nb_2O_5:Me:B и шихты $LiNbO_3$:Me:B и исследования их химического и фазового составов 120
4.4.1. Прекурсор Nb_2O_5:Gd:B и шихта $LiNbO_3$:Gd:B 120
4.4.2. Прекурсор Nb_2O_5:Zn:B и шихта $LiNbO_3$:Zn:B 123
4.4.3. Прекурсор Nb_2O_5:Mg:B, шихта и кристаллы $LiNbO_3$:Mg:B 125
4.5. Жидкофазный метод получения легированной цинком и бором шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов и синтеза керамики 128
4.5.1. Синтез шихты $LiNbO_3$:Zn:B 128
4.5.2. Получение керамики из шихты $LiNbO_3$:Zn:B различного состава и изучение ее люминесцентных свойств 130

Глава 5. ПОЛУЧЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ $LiNbO_3$, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ ШИХТЫ, ЛЕГИРОВАННОЙ БОРОМ 134
5.1. Получение номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$ из шихты, легированной бором 134
5.2. Фазовая диаграмма тройной системы Li_2O–B_2O_3–Nb_2O_5 и особенности вторичной структуры номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$, выращенных из шихты, легированной бором . . 141
5.3. Расчет изобарно-изотермического потенциала образования боратов регламентируемых металлических примесей в расплаве ниобата лития конгруэнтного состава с присутствием флюса B_2O_3 . . 147

5.4 Моделирование локализации катионов бора в структуре монокристаллов $LiNbO_3$:B. 151
5.5. Спектры комбинационного рассеяния света номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$, выращенных из шихты, легированной бором. . 155
5.6. Коноскопические картины и картины ФИРС номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$, выращенных из шихты, легированной бором. . 163
5.7. Проявление двулучепреломления в кристалле $LiNbO_3$ в фотоиндуцированном и комбинационном рассеянии света 165
5.8. Фотоэлектрические свойства номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$, выращенных из шихты, легированной бором 172
5.9. Водородные связи в кристаллах $LiNbO_3$, выращенных из шихты, легированной бором 173
5.10. Стехиометрия, микро- и макродефекты, край оптического поглощения кристаллов $LiNbO_3$, выращенных из шихты, легированной бором 178
5.11. Влияние электронного строения легирующей примеси на физические свойства, дефектную структуру и особенности технологии номинально чистых и легированных кристаллов $LiNbO_3$ 182

Глава 6. ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ 191
6.1.Сравнительная характеристика условий получения номинально чистых монокристаллов ниобата и танталата лития. 191
6.2. Твердофазный синтез танталата лития 199
6.3. Получение гранулированной шихты танталата лития 208
6.4. Электрические характеристики кристаллов $LiTaO_3$ танталата лития. 212
6.4.1. Диэлектрическая нелинейность, спектральные характеристики и процессы монодоменизации полидоменных монокристаллов $LiTaO_3$ 212
6.4.2. Сравнительные исследования электрических свойств восстановленных и невосстановленных монокристаллов $LiTaO_3$. . 219
6.4.3. Анизотропия электрической проводимости и диэлектрических свойств кристаллов $LiTaO_3$ в интервале температур 290 – 900 К. . 231
6.5. Система твердых растворов $LiTaO_3$-$LiNbO_3$ 241

Список литературы 252

ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы ниобата и танталата лития ($LiNbO_3$ и $LiTaO_3$) обладают рядом уникальных физических характеристик и являются важными и подробно изученными современными функциональными материалами для акусто- и оптоэлектроники, интегральной, лазерной и нелинейной оптики. В частности, диапазон практических приложений нелинейно-оптического монокристалла ниобата лития чрезвычайно широк: преобразователи частоты лазерного и широкополосного излучения, параметрические генераторы света, оптические сенсоры, амплитудно-фазовые и фазовые модуляторы световых пучков, дефлекторы и т. д. Наиболее важной сферой практического применения нелинейно-оптических свойств кристалла $LiNbO_3$ является использование электрооптического эффекта в модуляторах оптического излучения. В связи с интенсивным развитием непрерывных волоконных лазеров в настоящее время актуальна разработка оптических элементов из кристалла ниобата лития, работающих в режиме квазисинхронизма. Монокристалл танталата лития широко используется в качестве функционального материала в электрооптических и акустооптических устройствах, таких как ПАВ-фильтры, фильтры на объемных акустических волнах (BAW), пьезоэлектрические сенсоры. Разработка все новых оптических устройств и серьезная конкуренция на мировом рынке постоянно стимулируют фундаментальные исследования, направленные на модифицирование монокристаллов $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$.

Как и все соединения переменного состава, отличающиеся широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме, монокристаллы ниобата и танталата лития характеризуются широко развитой дефектной (вторичной) структурой, состояние которой зависит от многих трудно контролируемых структурных, физико-химических и технологических факторов. В монографии систематизированы многолетние комплексные исследования авторов в области технологий монокристаллов ниобата и танталата лития, посвященные анализу влияния различных структурных и технологических факторов на практически значимые физические характеристики монокристаллов. Значительное внимание уделено модифицированию и улучшению свойств монокристаллов путем легирования металлическими и неметаллическими элементами, оказывающими влияние на поляризуемость кислородно-октаэдрических кластеров, определяющих нелинейно-оптические и сегнетоэлектрические свойства кристалла. Легирование металлическими элементами (особенно при высоких уровнях легирования, близких к пороговым) приводит, кроме того, к существенному изменению состояния дефектности катионной подрешетки кристалла, к появлению в нем микрообластей, кластеров и других пространственных дефектов, заметно влияющих на качество оптических материалов. Легирование неметаллами влияет прежде всего на длины O-O связей в кластере $Nb(Ta)O_6$. В этой связи актуальной задачей является обнаружение изменений структуры, возникающих при изменении отношения Li/Nb(Ta) и легировании, изменений состояния дефектности и композиционной однородности кристаллов $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ разного генезиса.

Книга состоит из шести глав. В главе 1 описаны получение, особенности строения и свойства номинально чистых монокристаллов ниобата лития с разным отношением Li/Nb. Изложены методы синтеза шихты ниобата лития, особенности фазовой диаграммы и выращивания монокристаллов. Значительное внимание уделено получению и описанию свойств монокристаллов стехиометрического состава. В главе 2 изложены электрические свойства монокристаллов ниобата лития, близких к стехиометрическому составу, выращенных с использованием флюса K_2O. Глава 3 посвящена описанию фотоэлектрических свойств номинально чистых и легированных цинком монокристаллов ниобата лития. Здесь изложены особенности вторичной структуры кристаллов и ее влияние на эффект фоторефракции. Описаны исследования фотоиндуцированного рассеяния света в кристаллах разного состава и определение фотоэлектрических полей по параметрам индикатрисы фотоиндуцированного рассеяния света. Глава 4 посвящена изложению современных методов синтеза шихты ниобата лития. Описаны высокотемпературный твердофазный синтез шихты, жидкофазный синтез и новый метод гомогенного легирования (развиваемый авторами в последние годы) с получением прекурсоров Nb_2O_5:B (B – легирующий элемент). Один из разделов посвящен получению керамики на основе легированного ниобата лития и описанию ее люминесцентных свойств. В главе 5 описаны особенности получения и особенности строения номинально чистых монокристаллов ниобата лития, выращенных из шихты, легированной бором. Анализируются фазовая диаграмма Li_2O-B_2O-Nb_2O_5 и особенности дефектной структуры кристаллов $LiNbO_3$:B. Выполнены расчеты изобарно-изотермического потенциала образования боратов в расплаве ниобата лития в присутствии флюса B_2O_3 и модельные расчёты локализации катиона B^{3+} в структуре кристалла ниобата лития. Подробно описаны фотоэлектрические свойства, оптическое поглощение, спектры комбинационного рассеяния света, коноскопические картины и картины фотоиндуцированного рассеяния света монокристаллов $LiNbO_3$:B, а также особенности проявления двулучепреломления в монокристаллах $LiNbO_3$:B в фотоиндуцированном и комбинационном рассеянии света. Значительное внимание уделено описанию влияния электронного строения легирующей добавки на физические свойства, дефектную структуру и особенности технологии монокристаллов ниобата лития. Глава 6 посвящена получению и физическим свойствам монокристалла танталата лития. В ней изложены сравнительные характеристики условий получения номинально чистых монокристаллов ниобата и танталата лития, описаны особенности твердофазного синтеза танталата лития, получение гранулированной шихты. Подробное внимание уделено электрическим характеристикам кристалла танталата лития. Последний раздел главы 6 посвящен исследованиям свойств керамических ниобат-танталатных твердых растворов – системы $Li_xTa_yNb_{1-y}O_3$.

Авторы ни в коей мере не претендуют на полноту изложения исследований в области технологий и физических свойств монокристаллов ниобата и танталата лития. В настоящее время такие исследования ввиду высокой практической значимости монокристаллов очень обширны и стремительно развиваются, особенно в странах Юго-Восточной Азии, являющихся

лидерами в области современных материалов микроэлектроники. Основная задача, которая ставилась при написании книги, – систематизировать научные результаты, полученные на протяжении многих лет в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН, так, чтобы они стали отправной точкой для проведения новых, более качественных исследований уникальных монокристаллов ниобата и танталата лития с целью создания новых и модифицированных материалов электронной техники на их основе.

Авторы выражают благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований, при финансовой поддержке которого были проведены многие исследования, представленные в монографии.

Глава 1

ПОЛУЧЕНИЕ, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВА НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ С РАЗНЫМ ОТНОШЕНИЕМ Li/Nb

1.1. Фазовая диаграмма двойной системы Li_2O-Nb_2O_5 и особенности вторичной структуры номинально чистых и легированных кристаллов $LiNbO_3$ с разным отношением Li/Nb

Ниобат лития обладает широкой областью гомогенности (область твердых растворов) на фазовой диаграмме и является фазой переменного состава [1-9]. Фазовая диаграмма двойной системы Li_2O-Nb_2O_5 и ее фрагмент приведены на рис. 1.1.

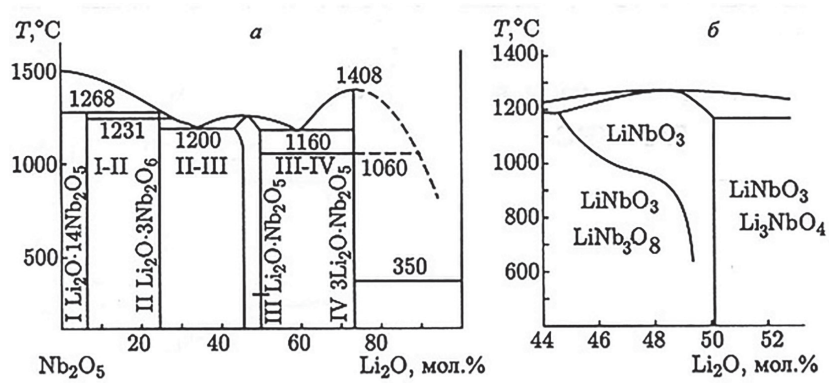


Рисунок 1.1. Фазовая диаграмма системы Li_2O-Nb_2O_5 (а) и ее фрагмент (б) [1]

Кристаллические структуры даже сравнительно простых фаз переменного химического состава, как правило, отличаются значительной пространственной неоднородностью и сложным спектром различного рода дефектов, создающих в реальном кристалле сложный трудномоделируемый беспорядок [5, 9–18]. И в этом плане гетеродесмический кристалл ниобата лития не является исключением. Наличие достаточно большой области гомогенности (от 44.5 до 50.5 мол. % Li_2O при 1460 К и от 49.5 до 50.5 мол. % Li_2O при 293 К [1]) позволяет, используя различные технологии шихты и монокристаллов, получать номинально чистые и легированные монокристаллы ниобата лития с разной величиной R = Li/Nb из расплавов различного химического состава, номинально чистых и легированных. При этом

особенности строения и физические характеристики как расплавов, так и кристаллов $LiNbO_3$ различного состава и генезиса могут существенно различаться. Уникальные особенности строения кристалла ниобата лития как гетеродесмической кислородно-октаэдрической фазы переменного состава дают возможность в кристалле формировать специфическую дефектную структуру (вторичная структура), связанную с особенностями распределения ионов Li^+ и Nb^{5+} по кислородным октаэдрам O_6 и с изменением размеров кислородных октаэдров вследствие изменения длин O-O связей [5-9, 11–18]. Важно отметить, что при изменении вторичной структуры происходит изменение поляризуемости кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 (Me = Li, Nb), определяющих многие практически значимые нелинейно-оптические и сегнетоэлектрические свойства кристалла. При изменении состава кристалла $LiNbO_3$ в пределах области гомогенности путем изменения стехиометрии (величины R = Li/Nb) и легирования пространственная группа симметрии R3c (C_{3V}^6), характеризующая элементарную ячейку кристалла, не изменяется, но при этом параметры элементарной ячейки колеблются в небольших пределах, вследствие изменения длин O-O связей и расстояний между катионами. При этом вторичная структура, оптическая однородность кристалла, многие особенности физических характеристик изменяются весьма существенно. В результате сложного перераспределения катионов по октаэдрам при изменении величины R в пределах области гомогенности заметно изменяются такие физические свойства кристалла $LiNbO_3$ как плотность [19, 20], параметры элементарной ячейки [9, 14, 19, 21, 22], коэффициенты термического расширения [23], электрооптические коэффициенты [24, 25], температура Кюри [21, 26, 27], показатели преломления [19, 26, 28], эффект фоторефракции [9, 29], величина коэрцитивного поля [30], колебательный спектр кристалла [9, 31-34].

По особенностям фазовой диаграммы ниобат лития является конгруэнтно плавящейся нестехиометрической фазой переменного состава. Важной особенностью фазовой диаграммы системы Li_2O-Nb_2O_5 является то, что кривая ликвидус-солидус имеет сильно размытый максимум не при 50 мол. % Li_2O (R = Li/Nb = 1, стехиометрический состав), а вблизи 48.65 мол. % Li_2O ($R \approx 0.946$), рис. 1.1 [1]. Состав с $R \approx 0.946$ является конгруэнтно плавящимся составом. Только при таком соотношении компонент шихты состав растущего кристалла в процессе кристаллизации соответствует составу расплава. Конгруэнтно плавящийся состав ниобата лития существенно обеднен по литию. По этой причине конгруэнтные кристаллы $LiNbO_3$ обладают развитой дефектной структурой катионной подрешетки, в которой основными структурными точечными дефектами являются избыточные катионы ниобия, занимающие позиции катионов лития (дефекты Nb_{Li}) и возникающие в рамках зарядовой компенсации вакансии в литиевых позициях (V_{Li}). Подобные структурные точечные дефекты, а также связанные с ними более сложные комплексные дефекты, обусловленные наличием водородных связей в структуре кристалла, оказывают существенное влияние на многие практически значимые свойства кристалла $LiNbO_3$ [5–9, 11–35]. В таблице 1.1 представлены основные структурные характеристики конгруэнтного и стехиометрического кристаллов $LiNbO_3$.

Монокристалл конгруэнтного состава обладает постоянным значением величины R и, следовательно, обладает постоянным значением двулучепреломления вдоль оси роста. Во всех других случаях состав расплава и состав кристалла в процессе роста постоянно изменяются, а выросший кристалл получается неоднородным вдоль оси роста. В частности, состав шихты перестает быть составом конгруэнтного плавления после введения в нее, даже в малом количестве, легирующего компонента. При этом примесный состав кристалла и локализация следовых количеств неконтролируемых примесей могут измениться.

Таблица 1.1. Межатомные расстояния (Å), ионные радиусы (Å), параметры элементарной ячейки (Å) и другие физические характеристики конгруэнтного и стехиометрического кристаллов $LiNbO_3$.

Характеристика		Конгруэнтный Li/Nb = 0,946	Стехиометрический Li/Nb ≈ 1
Ионный радиус	O^{2-}	1.32	1.30
	Li^{+}	0.68	0.68
	Nb^{5+}	0.69	0.70
Межатомные расстояния	Nb-Nb	3.765	3.721
	Li-Li	3.765	3.713
	Nb-Li	3.028	3.040
		3.058	3.241
		3.372	3.473
	Nb-O	1.876	1.870
		2.130	2.113
	Li-O	2.063	2.058
		2.245	2.250
		3.449	3.473
Параметры гексагональной элементарной ячейки	a=b	5.1582	5.1541
	c	13.8815	13.8773
	объем V	319.82	319.24
Электрооптические коэффициенты (пм/В), λ = 632.8 нм		r_{33}=31.5 r_{13}=10.0	r_{33}=32.3 r_{13}=10.0
Нелинейно-оптические коэффициенты (пм/В), λ = 632.8 нм		d_{33}=34.1 d_{13}=5.1	d_{33}=44.3 d_{13}=6.3
Показатель преломления, λ = 1064 нм		n_o=2.2868 n_e=2.2028	n_o=2.2865 n_e=2.1898
Температура Кюри °C		1142	1206
Температура плавления °C		1253	1164

1.2. Методы синтеза шихты ниобата лития

Существеннейшее влияние на состояние дефектной структуры кристалла $LiNbO_3$ любого состава и особенности его физических характеристик оказывают методы синтеза прекурсоров для шихты, методы синтеза шихты, способы выращивания и легирования кристаллов. В литературе решению физико-химических задач синтеза исходных продуктов (прекурсоров) и шихты ниобата лития высокой степени гомогенности уделено значительное внимание. Результаты исследований систематизированы в работах [6, 11, 35–43]. К сожалению, большинство результатов в области синтеза шихты ниобата лития, выполненных за рубежом, запатентованы и недоступны анализу. При этом большинство отечественных базовых исследований было выполнено еще более 35 лет назад при обработке технологий монокристалла $LiNbO_3$ для приложений в акустооптике [43–53]. В работах [11, 38, 53–57] было обращено внимание на влияние особенностей приготовления и особенностей строения исходного Nb_2O_5 на композиционную однородность и структурное совершенство конгруэнтных кристаллов $LiNbO_3$. На основе исследований механизмов высокотемпературного твердофазного взаимодействия в реакционной смеси Nb_2O_5 – Li_2CO_3, выполненных в работах [38, 58], в работе [36] были разработаны условия получения гранулированной шихты ниобата лития.

Существует несколько методов синтеза шихты ниобата лития [11, 35, 37]:

1. Твердофазный синтез при высоких температурах.
2. Синтез из водных перекисных или оксалатных растворов, или из алкоголятов или фенолятов ниобия и лития.
3. Синтез ниобатов щелочных металлов в водных растворах электролитов, жидкофазный синтез.

Наиболее распространен высокотемпературный твердофазный синтез, при котором происходит взаимодействие пентаоксида ниобия (Nb_2O_5) с карбонатом лития (Li_2CO_3) при нагревании в интервале температур 700–1100 °C и выше, а также спекание смеси порошков пентаоксидов ниобия с перекисными соединениями щелочных металлов и ряд других [11, 35, 37]. Недостаток твердофазного синтеза заключается в сложности получения монофазного конечного продукта с воспроизводимым отношением Li/Nb. Полнота протекания реакции, степень однофазности и состав конечного продукта при этом зависят от величины зерен, однородности смеси, пассивации тех или иных частиц продуктами реакции. При твердофазном синтезе, даже при использовании исходных компонентов высокой степени чистоты, может иметь место неконтролируемое изменение отношения Li/Nb в конечном продукте, что обусловлено как неконтролируемой нестехиометрией пентаоксида ниобия по кислороду [53-55], так и потерей компонентов реакционной твердофазной смеси в процессе длительного высокотемпературного синтеза. Поэтому при синтезе шихты ниобата лития необходимо учитывать генезис исходного Nb_2O_5 и стремиться вести синтез при минимально возможных температурах [35, 36, 38].

Другие известные способы получения ниобатов щелочных металлов (обзор исследований дан в работах [11, 37]) далеко не всегда позволяют устра-

нить недостатки высокотемпературного твердофазного синтеза. В частности, при синтезе из водных перекисных или оксалатных растворов, или из алкоголятов или фенолятов ниобия и лития остаются трудности получения высокочистого продукта, характеризующегося строго заданным соотношением Li/Nb и отсутствием примесных фаз [37]. К тому же использование органических растворителей ведет к повышенному содержанию углерода в продуктах синтеза, значительно удорожает процесс, делает его экологически небезопасным, особенно при массовом производстве. Метод синтеза ниобата лития в водных растворах электролитов позволяет получить шихту достаточно высокой степени однородности и структурного совершенства, но также не гарантирует строго заданного соотношения основных компонентов в шихте [37]. Метод жидкофазного синтеза монофазной шихты $LiNbO_3$, а также шихты легированной в небольших концентрациях редкоземельными элементами (TR = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er), предложенный в работе [59], позволяет получить шихту из высокочистых растворов (реэкстрактов) в процессе экстракционной переработки ниобийсодержащего сырья. Подробно методы синтеза номинально чистых и легированных прекурсоров и шихты ниобата лития изложены в работах [11, 36–40, 46, 58–60].

1.3. Выращивание номинально чистых конгруэнтных и легированных монокристаллов $LiNbO_3$

Кристаллы $LiNbO_3$ можно выращивать методом Степанова, Стокбаргера и Чохральского [6, 8, 62]. Однако кристаллы, полученные методом Чохральского, по сравнению с кристаллами, выращенными другими методами, имеют более совершенную структуру, композиционную однородность и отличаются высоким оптическим качеством. Технологические основы получения шихты и номинально чистых монокристаллов $LiNbO_3$ методом Чохральского в настоящее время достаточно полно представлены в литературе [8, 11, 33, 38–40, 51, 58–62]. Метод Чохральского удобен и для выращивания композиционно однородных сильнолегированных кристаллов [11, 63].

В связи с возрастающими требованиями производителей приборов и устройств на основе ниобата лития к оптическому качеству монокристаллов в современном массовом производстве необходим комплексный подход, включающий совершенствование ростового и отжигового оборудования, методов получения номинально чистой и легированной шихты, оптимизацию технологических процессов выращивания, отжига и последующей высокотемпературной термоэлектрообработки (ВТЭДО). Качество материала является результатом суммарного воздействия на монокристалл каждой из стадий его получения [11, 60–68].

При выращивании монокристаллов ниобата лития методом Чохральского на установках индукционного типа ключевую роль в формировании тепловых условий (температурных градиентов в расплаве и над расплавом) играют конструкция индуктора и теплового узла. Высокая склонность ниобата лития к растрескиванию вследствие возникающих механических напряжений в кристалле при изменении температуры из-за крайне низкой

теплопроводности [66-68] во многом определяет принципы формирования тепловых условий выращивания. Индуктор имеет дополнительные витки, обеспечивающие подогрев платинового экрана, расположенного над расплавом, тем самым способствует созданию минимально возможных осевых температурных градиентов в зоне послеростового отжига монокристалла. Конструкция теплового узла обеспечивает необходимый осевой и радиальный градиент температуры в объеме расплава, на границе «расплав-кристалл» и в зоне послеростового отжига монокристалла, а также определяет его инерционность [60].

Классический подход к формированию тепловых условий при выращивании монокристаллов методом Чохральского предполагает, что для обеспечения устойчивого процесса роста требуется высокий осевой температурный градиент на границе раздела фаз [63, 69, 70]. Выращивание номинально чистых и легированных монокристаллов ниобата лития, таких как $LiNbO_3$: РЗЭ; $LiNbO_3$:Zn; $LiNbO_3$:Mg, в условиях малого осевого температурного градиента на границе «расплав-кристалл» подробно рассмотрены в работах [11, 60]. Исследования проводились при выращивании монокристаллов на ростовых установках «Кристалл 2», «НИКА», «Гранат». Конструкции тепловых узлов обеспечивали оптимальное сочетание протяженной изотермической области в зоне послеростового отжига монокристалла при различных значениях температурного градиента над расплавом: 1.4 град/см, 1 град/см, 2 град/мм, 3 град/мм [11, 60, 64, 71, 72]. Выращивание легированных монокристаллов ниобата лития $\varnothing < 45$ мм возможно при величине постоянного осевого температурного градиента – 1 град/мм [11, 65].

Целью исследования процессов выращивания монокристаллов $LiNbO_3$ является создание технологических основ для воспроизводимого получения номинально чистых и легированных кристаллов с равномерным распределением основного, примесного состава и легирующего компонента во всем объеме були. Возникающие в процессе роста неоднородности в объеме кристалла обусловлены как природой самого ниобата лития, являющегося твердым раствором с достаточно широкой областью гомогенности (от 44.5 до 50.5 мол. % Li_2O), когда незначительные отклонения состава жидкой фазы от конгруэнтного могут привести к колебанию состава основных компонентов в кристалле [54, 55, 73], так и случайными флуктуациями примесного состава монокристалла в продольном и поперечном сечении. Причиной появления различного рода неоднородностей могут быть колебания скорости роста в процессе выращивания вследствие несовершенства используемого оборудования или нестабильности процесса, а также при искажении симметрии теплового поля в процессе кристаллизации [11, 60].

Малый температурный градиент на границе «расплав-кристалл» обуславливает выбор, соответственно, малой скорости роста кристалла. Подобное сочетание снижает вероятность резких колебаний примесного состава кристалла, однако продолжительность ростового цикла во много раз увеличивается. Как правило, экспериментально подбирается максимально возможное значение скорости роста для каждого теплового узла индивидуально, позволяющее гарантированно избежать условий образования концентрационного переохлаждения и, как следствие, ячеистой структуры кристалла

и обеспечить стабильность кристаллизации даже в условиях неконтролируемого уменьшения осевого температурного градиента. Подобный эффект возникает вследствие дополнительной экранировки расплава стенками тигля из-за снижения уровня последнего.

Условия роста номинально чистых монокристаллов ниобата лития отличаются от условий роста легированных кристаллов прежде всего потому, что введение примеси в расплав изменяет его физико-химические свойства, например, температуру плавления, вязкость, плотность, а также влияет на формирование электрохимических комплексов в расплаве. Распределение легирующей примеси в объеме кристалла носит фундаментальный характер и связано с закономерными изменениями состава и физических характеристик растущего кристалла в зависимости от величины эффективного коэффициента распределения $K_{эф}$ легирующей добавки.

Условия образования в сильно легированных монокристаллах таких дефектов как ячеистая структура, ростовые каналы первого и второго рода, ротационная и конвективная неоднородности подробно изложены в работах [70, 74].

Ключевыми технологическими операциями выращивания монокристаллов методом Чохральского из расплава является подготовка расплава перед затравливанием и непосредственно затравливание. Следует отметить, что контроль за степенью гомогенизации расплава, моментом соприкосновения затравочного монокристалла и расплава, а также начало роста кристалла осуществляется визуально через узкое смотровое окно [11, 60].

Продолжительная экспозиция расплава при температуре, превышающей температуру затравливания, является необходимым условием выращивания однородных качественных монокристаллов. Авторы [75], исследуя свойства расплава ниобата лития, предположили существование кластеров, состоящих из молекул пентаоксида ниобия и оксида лития в интервале температур от 1253°С до 1280°С. Кристаллизация подобных ассоциаций является причиной образования субзерен в монокристаллах. При температуре свыше 1280°С кластеров практически не остается и расплав состоит из одиночных молекул. Подобный прием применяется и при выращивании легированных монокристаллов, продолжительность и величина перегрева расплава зависит от состава расплава, т. е. от типа и концентрации введенной примеси, характера ее влияния на свойства расплава [11, 60], а также от степени компактирования шихты и ее генезиса, объема расплава, определяемого габаритными размерами тигля, и может составлять от 2 до 10 час при перегреве от 100 до 250°С [60, 63]. Длительная выдержка расплава в перегретом состоянии способствует также освобождению от газовых включений и стабилизации его свойств.

Формирование в процессе выращивания монокристаллов морфологически устойчивой, плоской границы раздела фаз, так называемой формы фронта кристаллизации, является одним из главных условий получения композиционно однородных монокристаллов. Форма фронта кристаллизации зависит от соотношения гидродинамических потоков свободной и вынужденной конвекции. При заданных тепловых условиях, соотношении диаметров растущего монокристалла и тигля плоская граница раздела фаз

обеспечивается выбором технологических режимов выращивания – скоростью перемещения и вращения монокристалла, которые определяются экспериментально [11, 60, 70, 76–79].

При выращивании крупногабаритных легированных монокристаллов ниобата лития, как правило, операция отрыва кристалла от расплава происходит после формирования обратного конуса путем медленного уменьшения диаметра растущего монокристалла при повышении мощности ВЧ нагревателя. Отрыв номинально чистого ниобата лития может проводиться путем быстрого перемещения вверх на 10–15 мм.

Послеростовой отжиг монокристаллов ниобата лития является важным этапом технологии выращивания. Длительная выдержка кристалла в изотермической зоне при температуре выше температуры Кюри способствует гомогенизации состава $LiNbO_3$ благодаря интенсивной диффузии ионов и рассасыванию скоплений примесных и собственных дефектов. Охлаждение со скоростью 50 град/час до момента отключения ростовой установки позволяет избежать образования трещин в объеме кристалла вследствие возникновения термоупругих напряжений.

Существует несколько методов легирования кристаллов $LiNbO_3$, позволяющих получить кристаллы с высокой степенью структурного совершенства и оптической однородности [11, 59, 60, 63].

Прямое легирование расплава основано на непосредственном добавлении соответствующего оксида металла к шихте при загрузке тигля перед процессом наплавления. Данный способ внесения примеси эффективно используется при разработке технологии выращивания легированных монокристаллов, индивидуальном подборе оптимальных тепловых условий и технологических режимов для каждой конкретной легирующей примеси в широком диапазоне ее концентраций в исходном расплаве.

Экспресс оценка системы расплав-примесь-кристалл позволяет получить концентрационные зависимости $C_{кр} = f(C_р)$, $K_{эфф} = f(C_р)$ [11, 60, 65,78] и является основой для выращивания методом Чохральского легированных монокристаллов заданной концентрации с высокой степенью химической однородности. Методика исследования подробно представлена в [60, 64, 65, 78, 79], использовалась при получении серий монокристаллов $LiNbO_3$: РЗЭ (Er, Tb, Pr, Dy, Tm, Sm, Gd, Lu), $LiNbO_3$:Me (Zn, Mg) в широком диапазоне концентраций легирующей примеси в расплаве.

Метод твердофазного легирования позволяет получить легированную шихту с заданной концентрацией примеси, при этом легирующий компонент вводится на стадии подготовки смеси для синтеза-грануляции шихты из пентаоксида ниобия, карбоната лития конгруэнтного состава (мольное отношение R=Li/Nb=0.946) и оксида металла.

Процесс синтеза-грануляции гомогенизированной смеси проводят при высоких температурах в области предплавления легированного ниобата лития. В результате протекания твердофазных реакций, грануляции получается однофазная легированная шихта с высокой степенью однородности состава, использование которой при выращивании монокристаллов способствует более равномерному распределению примеси в объеме расплава.

Метод гомогенного легирования, разработанный в ИХТРЭМС КНЦ РАН [11, 37, 40, 59, 79], также позволяет получать шихту с заданным содержанием примеси высокой степени гомогенности. При этом легирующие катионы вводятся непосредственно в структуру пентаоксида ниобия на стадии его выделения из высокочистых ниобийсодержащих растворов. Полученный при этом легированный пентаоксид ниобия (Nb_2O_5:Me) используется как прекурсор при синтезе-грануляции шихты $LiNbO_3$.

При выращивании монокристаллов ниобата лития, легированных двумя компонентами (двойное легирование), с успехом применяется гомогенно легированная шихта [80] или используется сочетание методов твердофазного синтеза легированной шихты и прямого легирования. При этом, как правило, компонент с меньшей концентрацией вводится в состав шихты на стадии синтеза-грануляции, второй добавляется в виде оксида перед процессом выращивания.

Современный подход к формированию и модификации свойств сегнетоэлектрических материалов на основе монокристаллов ниобата лития, выращенных методом Чохральского из расплава, предполагает расширение ряда легирующих компонентов, которые аналогично Zn^{2+}, Mg^{2+}, РЗЭ оказывают влияние на степень структурного упорядочения сегнетоэлектрика. Ионы металлов встраиваются в кислородные октаэдры кристаллической решетки ниобата лития. При этом степень изменения свойств монокристаллов напрямую зависит от их концентрации в кристалле и, как показали исследования системы $LiNbO_3$:Zn, от концентрационного участка расплава, из которого выращен кристалл [65, 78, 79].

Принципиально иной механизм опосредованного воздействия на дефектную структуру ниобата лития и его свойства оказывают неметаллические ионы бора, введенные в расплав ниобата лития, содержащего как минимум четыре основных ионных комплекса: Li^+, LiO^-, $Nb_2O_4V^{2+}$, O^{2-} [75]. В боросодержащих расплавах происходит комплексообразование путем присоединения ниобиевых комплексов $Nb_2O_4V^{2+}$ к BO_3^{3-}, а преимущество при кристаллизации получают Li-содержащие кластеры с максимальной электрохимической активностью [81]. Бор является типичным представителем примесей, управляющих составом выращенных кристаллов по основным компонентам через физико-химические свойства расплава. Выращенные из подобного расплава монокристаллы ниобата лития по своим свойствам приближаются к стехиометрическим: уменьшается количество точечных дефектов Nb_{Li}, являющихся глубокими ловушками электронов, повышается температура Кюри сегнетоэлектрика [82]. При этом бор практически полностью остается в расплаве ($K_{эфф} = 3 \cdot 10^{-5}$) [71, 83, 84, 85]. Концентрация элемента бора в кристалле находится на уровне следовых количеств многих металлических примесей. Кроме того, бор, как сильный кислотный комплексообразователь, влияет на сложный ионный состав реальных расплавов с суммарным содержанием Ме-примесей менее $1 \cdot 10^{-3}$ вес. % – ионные комплексы укрупняются, а их количество снижается.

Монокристаллы ниобата лития, выращенные из боросодержащих расплавов при сочетании определенных условий, таких как исходная концентрация бора в расплаве, тепловые условия и технологические режимы

выращивания, могут отличаться высокой оптической чистотой материала. Отклонение от оптимальных условий приводит к возникновению принципиально иного типа дефектов. К ним относятся дефекты, представляющие собой полые каналы вдоль оси роста, и девиация оптической плотности [71, 84], а также снижение прозрачности и появление желто-зеленого оттенка були. Вышеперечисленные особенности боросодержащих расплавов ниобата лития требуют реализации принципиально иных подходов как при выборе способа доставки катионов бора в исходный расплав, так и в оптимизации процесса выращивания монокристаллов $LiNbO_3$:B методом Чохральского в сравнении с условиями получения номинально чистого или легированного металлическими примесями ниобата лития. Так, например, применение метода прямого легирования, т. е. добавление оксида бора к шихте ниобата лития непосредственно перед наплавлением расплава, не позволяет достичь необходимой степени однородности расплава в объеме тигля, а образующаяся на поверхности пленка с повышенным содержанием бора значительно осложняет процесс затравливания.

Использование шихты, полученной методом твердофазного синтеза, способствует более высокой степени однородности расплава. Однако и в этом случае использование оксида бора в составе исходной смеси для синтеза-грануляции не представляется возможным вследствие его высокой твердости и высокой гигроскопичности в измельченном состоянии. В качестве поставщика катионов B^{3+} для смеси в процессе синтеза-грануляции шихты успешно применяется борная кислота H_3BO_3 [71]. Применение гомогенно легированной шихты $LiNbO_3$:B позволяет максимально увеличить однородность расплава и выращиваемых из него монокристаллов [85]. Исследования условий получения легированных бором монокристаллов ниобата лития выявили ярко выраженную зависимость между характером распределения легирующей примеси в системе расплав-кристалл, степенью химической неоднородности кристаллов, их мезо- и микроструктуры, количеством дефектов и исходной концентрацией бора в расплаве, тепловыми условиями и технологическими режимами выращивания и послеростового отжига.

Влияние тепловых условий выращивания, непосредственно температурного градиента над расплавом (1 град/мм, <2 град/мм, 2 град/мм, 3 град/мм), на концентрацию примеси в конусной и торцевой частях кристалла можно ярко проиллюстрировать на примере монокристаллов, выращенных из расплава с исходной концентрацией бора 0.18 масс. % из шихты, полученной методом синтеза-грануляции [71]. При прочих равных технологических режимах выращивания отклонение температурного градиента в сторону уменьшения от 2 град/мм приводит к увеличению концентрации бора в конусной части кристалла в 11 раз, в торцевой части – в 20 раз и практически вдвое возрастают плотность и размеры дефектов. Получить булю $LiNbO_3$:B, сохраняющую монокристаллическую однородность при температурном градиенте 1 град/мм, т. е. в тепловых условиях, используемых при выращивании монокристаллов ниобата лития, легированных цинком, магнием, не представляется возможным.

Влияние скорости роста монокристаллов, полученных в одинаковых тепловых условиях (температурный градиент 2 град/мм), на концентрацию

примеси в кристалле не менее значимо. Так, монокристаллы, выращенные с постоянной скоростью роста 0.82 мм/час имеют в 4.7 раза и 5.8 раз большую концентрацию бора, соответственно, в конусной и торцевой частях були, нежели выращенные при скорости роста 0.78 мм/час. Скорость роста монокристаллов наряду с тепловыми условиями выращивания является активным технологическим параметром, позволяющим управлять составом кристаллов, легированных бором. Для выращивания монокристаллов, легированных бором, оптимальным является тепловой узел, сочетающий температурный градиент на границе раздела фаз 3 град/мм и протяженную изотермическую область в зоне послеростового отжига монокристалла [71].

Исследования показывают, что при указанных тепловых условиях и содержании бора в исходной шихте 0.18 масс. % для получения свободных от характерных для $LiNbO_3$:B дефектов максимальная скорость роста не должна превышать 0.61 мм/час, а доля закристаллизовавшегося расплава должна составлять не более 8 %. В этом случае содержание бора в кристаллах составляет $<1\cdot10^{-4}$ –$1\cdot10^{-5}$ масс. %, что способствует снижению дефектности и улучшению оптических свойств ниобата лития. Напротив, при сочетании негативных факторов, а именно – вследствие снижения температурного градиента на границе расплав-кристалл, увеличения скорости роста происходят потеря прозрачности, изменение цвета на желто-зеленый и появление макродефектов в кристаллах независимо от генезиса используемой шихты. Вероятно, в этом случае в расплаве создаются условия для кристаллизации крупных ионных боросодержащих комплексов, приводящих к увеличению содержания бора в кристаллах ($>1\cdot10^{-4}$ масс. %). Поэтому использование шихты с содержанием бора <0.18 масс. % является приоритетным направлением в развитии ростовой технологии, позволяющей в данных тепловых условиях получать монокристаллы $LiNbO_3$:B высокого оптического качества, со свойствами, аналогичными стехиометрическому ниобату лития.

С целью определения минимальной концентрации бора в расплаве, обеспечивающей влияние примеси на свойства $LiNbO_3$, для выращивания монокристаллов в работе [85] была использована гомогенно легированная шихта с содержанием бора на уровне 0.0034 масс. %. Процесс проводили в тепловых условиях, определенных ранее в работе [71]. Снижение концентрации бора в используемой при выращивании $LiNbO_3$:B шихте до уровня микропримеси способствовало оптимизации технологических параметров процесса: по сравнению с данными [71] оптимальная скорость роста монокристалла увеличилась более чем в 2 раза, что способствовало снижению продолжительности ростового цикла; в 2.5 раза возросли габариты монокристалла; возможная доля закристаллизовавшегося расплава составила 18 %. Концентрация бора $[B]<1\cdot10^{-4}$ в выращенных монокристаллах (концентрация бора в конусной и торцевой частях були составляла $8\cdot10^{-5}$ масс. % и $9\cdot10^{-5}$ масс. %, соответственно), обеспечила высокую степень химической и оптической однородности.

Номинально чистые и легированные монокристаллы $LiNbO_3$ относятся к классу сегнетоэлектриков. Для их перевода из полидоменного состояния в монодоменное после выращивания используют дополнительный высокотемпературный отжиг в печах сопротивления и высокотемпературную

тэрмоэлектрообработку (ВТЭДО). Качество монокристаллов является результатом суммарного воздействия всех последовательно применяемых технологических операций [11, 60, 64].

1.4. Выращивание стехиометрических кристаллов ниобата лития

Получение композиционно однородных оптически высокосовершенных монокристаллов $LiNbO_3$ стехиометрического состава (R = Li/Nb = 1), характеризующихся низкими эффектом фоторефракции и фотолюминесценции, представляет существенный прикладной интерес для создания материалов для преобразования лазерного излучения на периодически поляризованных доменах [41, 86]. Монокристалл $LiNbO_3$ стехиометрического состава характеризуется гораздо более упорядоченной катионной подрешеткой и отсутствием дефектов Nb_{Li}, являющихся наиболее глубокими ловушками электронов в номинально чистых кристаллах $LiNbO_3$. Кристаллы $LiNbO_3$, близкие по составу к кристаллам стехиометрического состава ($R \approx 1$), обладают более низкой величиной коэрцитивного поля[1] и более высоким электрооптическим коэффициентом r_{33}, чем конгруэнтные кристаллы (R = 0.946) [7, 9, 25, 26, 41, 42, 86]. Эти качества делают кристаллы $LiNbO_3$ с $R \approx 1$ привлекательными в технологии материалов для преобразования лазерного излучения на периодически поляризованных доменных структурах микронных и субмикронных размеров.

Выращивание высокосовершенных монокристаллов стехиометрического состава вследствие особенностей фазовой диаграммы ниобата лития представляет собой достаточно сложную физико-химическую и технологическую задачу [41, 42, 62.] Из фазовой диаграммы (рис. 1.1.) видно, что стехиометрический состав находится на границе области гомогенности. То есть стехиометрические кристаллы при комнатной температуре находятся фактически в метастабильном состоянии. Кроме того, вследствие особенностей фазовой диаграммы при выращивании из стехиометрического расплава может происходить значительное изменение состава кристалла за счет температурных флуктуаций на границе соприкосновения расплав – кристалл. По этой причине невозможно выращивание стехиометрических монокристаллов из стехиометрического расплава. Для кристаллов, выращенных из конгруэнтного расплава, величина флуктуаций состава за счет изменения температурных флуктуаций является минимальной. Это обусловлено более существенным испарением легколетучего элемента лития с поверхности стехиометрического расплава [41, 42, 62]. По этой причине большинство методов выращивания стехиометрического ниобата лития направлено на поддержание постоянного состава на фронте кристаллизации

[1] Величина коэрцитивного поля в конгруэнтном кристалле $LiNbO_{3конг}$ составляет ≈22-23 кВ/мм. В стехиометрическом ≈ 3 кВ/мм.

с сохранением основного преимущества метода Чохральского – вытягивание монокристалла вверх со свободной поверхности расплава.

Получение кристаллов $LiNbO_3$ стехиометрического состава методом Чохральского в настоящее время возможно несколькими способами.

1. Выращивание монокристаллов из расплава с 58.6 мол. % Li_2O, обогащенного по литию [9, 19]. Однако способ выращивания из расплава с 58.6 мол. % Li_2O позволяет получать монокристаллы стехиометрического состава только малых размеров, отличающихся к тому же неоднородным показателем преломления вдоль оси роста. Такие стехиометрические кристаллы в настоящее время непригодны для практических применений. При этом в стехиометрическом кристалле, выращенном из расплава с 58.6 мол. % Li_2O, наблюдаются пока необъяснимые явления, например прерывистая структура лазерного луча, которая может найти практическое применение (см. раздел 3.1).

2. Выращивание монокристаллов методом HTTSSG (High temperature top seeded solution growth) из конгруэнтного расплава с добавлением щелочного флюса K_2O, Na_2O, Rb_2O, Cs_2O [41, 42, 62, 87, 88]. Выращивание монокристаллов $LiNbO_3$ из расплавов тройных систем X_2O-Li_2O-Nb_2O_5 (где X = Na_2O, Rb_2O, Cs_2O, K_2O) в настоящее время является одним из наиболее эффективных способов получения стехиометрических кристаллов $LiNbO_3$. Флюсы на основе оксидов щелочных металлов снижают температуру кристаллизации во время роста кристаллов. При этом ионы щелочных металлов, обладающие большими ионными радиусами, практически не входят в кристаллическую решетку $LiNbO_3$, за исключением ионов Na_2O (коэффициент распределения ~ 0.2) [41, 42]. С конца 1970-х годов был предпринят ряд попыток получения номинально чистых стехиометрических кристаллов $LiNbO_3$ методом HTTSSG из конгруэнтных расплавов [48, 52–55, 87, 94, 95], используя флюсы (Na_2O, Rb_2O, Cs_2O, K_2O, V_2O_5, WO_3, B_2O_3) для снижения температуры кристаллизации и предотвращения летучести элемента Li.

3. Получение номинально чистых стехиометрических кристаллов $LiNbO_3$ из кристаллов, в которых R = Li/Nb < 1, путем их длительного прокаливания при высокой температуре в атмосфере, обогащенной по литию (Vapor transport equilibration, метод VTE). Обогащение кристаллов $LiNbO_3$ литием происходит в этом случае через паровую фазу с помощью процесса диффузии. Этот метод эффективен для тонких пластин, поскольку дает возможность получить состав образца достаточно близкий к стехиометрическому (49.95 мол. % Li_2O). Основной недостаток метода в том, что для пластин с большой толщиной процесс диффузии достаточно длителен по времени и наблюдается отклонение от стехиометрии, наиболее сильное в центре пластины [89]. Кроме того, при таком способе получения кристаллов, близких к стехиометрическому составу, кристаллы характеризуются высокой дефектностью и композиционной неоднородностью.

4. Метод двойного тигля. Этот метод выращивания монокристаллов $LiNbO_3$ подробно описан в работах [62, 90–93]. Схема ростовой установки для выращивания кристаллов методом двойного тигля изображена на рис. 1.2. Модификацией метода двойного тигля является метод зонной плавки в системе двойных тиглей по Чохральскому. В методе двойного тигля

в качестве исходных материалов используются Li_2CO_3 и Nb_2O_5, которые гомогенно смешиваются в определенной пропорции в виде гранул. Гранулы затем обжигаются и прессуются при температуре от 1000°С до 1150°С. В начале ростового процесса первым идет процесс плавления обогащенной литием шихты в реакторе, уровень расплава в котором не изменяется до тех пор, пока не расплавится вся шихта во внешнем тигле. Платиновая перегородка, разделяющая внешний тигель и реактор, убирается в тот момент, когда вся шихта во внешнем тигле полностью расплавляется.

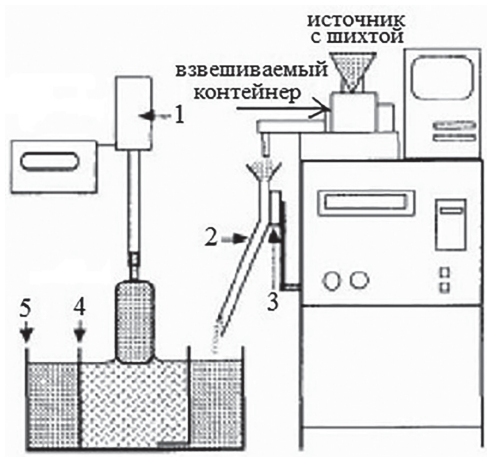


Рисунок 1.2. Блок-схема ростовой установки метода двойного тигля с подпиткой твердой фазой по Чохральскому [62]: 1 – загрузочная клетка, соединенная с системой взвешивания, 2 – платиновая трубка, 3 – пьезовибратор, 4 – реактор, 5 – внешний тигель

Недостатки метода двойного тигля: сложная аппаратная часть для двойного тигля с подпиткой твердой фазой (автоматическое устройство подачи шихты (шнек)); сложность технологического исполнения начальной загрузки компонента шихты в систему тиглей; наличие возможности диффузионных потоков расплава, обогащенного литием, из реактора в тигель в отсутствие платиновой перегородки (заслонки).

Более совершенным является метод двойного тигля с подпиткой расплавом по Чохральскому. В этом методе вместо шнекового механизма подачи шихты применяется специальный аппарат роста, в котором расплав непрерывно подается из тигля с расплавленной шихтой в реактор. Система двойных тиглей состоит из тигля с расплавом, из которого осуществляется подпитка (внешний тигель, вторичный тигель), и тигля, из которого производится рост кристалла (реактор). Два тигля сообщаются благодаря нескольким отверстиям. Система непрерывного снабжения включает платиновый поршень и механизм для его перемещения по вертикали. Во время роста кристалла поршень опускается и давит на расплав во вторичном тигле, проталкивая его в реактор. Скорость снижения поршня регулируется независимым механизмом снижения. Скорость регулируется и рассчитывается в реальном времени в соответствии со скоростью изменения веса кристалла.

В методе зонной плавки в системе двойных тиглей по Чохральскому [62] отсутствует платиновый поршень, что значительно удешевляет ростовую установку. Во время вытягивания кристалла из расплава происходит непрерывная подпитка расплава за счет расплавления твердой, уплотненной стехиометрической шихты, находящейся снизу. Расплавление происходит благодаря подъему внешнего тигля. В случае с подпиткой из твердой фазы, естественно, происходит образование пузырьков в расплаве. Для их исключения используется реактор с отверстиями в дне.

Более подробно способы выращивания стехиометрических кристаллов методом Чохральского изложены в работах [62, 90–93].

1.5. Фазовая диаграмма тройной системы Li_2O-Nb_2O_5-K_2O

В литературе многократно предпринимались попытки создания тройных систем для выращивания из конгруэнтного расплава (R = 0.946) номинально чистых стехиометрических (R = 1) кристаллов $LiNbO_3$, в которых один из компонентов не входит в кристаллическую решетку и играет роль флюса. Эти исследования потребовали изучения фазовых диаграмм соответствующих систем и, прежде всего, областей кристаллизации. В работах [41, 42, 94-102] были исследованы области кристаллизации в тройных системах V_2O_5–Li_2O–Nb_2O_5, WO_3–Li_2O–Nb_2O_5 и B_2O_3–Li_2O–Nb_2O_5. Однако для систем V_2O_5–Li_2O–Nb_2O_5 и WO_3–Li_2O–Nb_2O_5, несмотря на более низкую критическую температуру кристаллизации (ниже 1170°C), исследования не дали положительных результатов. Оказалось, что элементы V и W, несмотря на больший ионный радиус (0.78 Å и 0.80 Å, соответственно) по сравнению с радиусами ионов Nb и Li внедряются в структуру кристалла $LiNbO_3$, то есть являются легирующими элементами. В то же время результаты исследований для систем B_2O_3–Li_2O–Nb_2O_5 и K_2O–Li_2O–Nb_2O_5 оказались очень информативными. В работах [103-112] было показано, что неметаллический элемент B, имеющий ионные радиусы 15 и 25 пм (для $B^{(III)3+}$ и $B^{(IV)4+}$, соответственно), характеризуется очень низким коэффициентом вхождения (K_p<<1) в структуру кристалла $LiNbO_3$. При содержании около 1–2 мол. % B_2O_3 в расплаве в кристалле будет присутствовать всего лишь ~ $4\cdot10^{-4}$ мол. % B_2O_3, что соответствует концентрации многочисленных посторонних следовых примесей: Zn, Mo, Ca, Fe, Ti, Si и др. в структуре кристалла $LiNbO_3$ (см. главу 2, табл. 2.1.). В работах [103-112] было также показано, что введение бора в шихту позволяет путем направленного структурирования расплава получить номинально чистые монокристаллы $LiNbO_3$, по упорядочению структурных единиц катионной подрешетки и концентрации дефектов Nb_{Li} приближающиеся к кристаллу стехиометрического состава. Получение с использованием тройной системы B_2O_3–Li_2O–Nb_2O_5 номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$ с разным отношением Li/Nb и их исследования обсуждаются в Главе 4.

Фазовая диаграмма системы Li_2O–Nb_2O_5–K_2O была исследована в работах [41, 42, 98–102], рис. 1.3. При этом авторами работ [99, 100] в ходе

исследований были получены новые соединения $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ и $K_3LiNb_6O_{17}$. В работе [102] исследование системы Li_2O–K_2O–Nb_2O_5 выполнено по линии g_1, которой соответствует область $LiNbO_3$–K_2O, g_2 – область $LiNbO_3$ и область тройной эвтектической жидкости (E: 45.0 ± 1,5 мол. % Nb_2O_5, 26.0 ± 1,5 мол. % K_2O и 29.0 ± 1.5 мол. % Li_2O), а также по линии g_3, которой соответствует область $LiNbO_3$ – $KNbO_3$, рис. 1.3. Кристаллы стехиометрического состава, выращенные методом HTTSSG, с использованием флюса K_2O, возможно получить в серой области фазовой диаграммы, рис. 1.3. Авторы работы [99–102] считают, что рост кристаллов $LiNbO_3$ из расплавов с добавлением флюса K_2O приводит также и к улучшению кристаллической структуры $LiNbO_3$ путем «заживления», нестехиометрических точечных дефектов Nb_{Li}, V_{Li}. При этом ионы K^+ практически не входят в кристаллическую решетку $LiNbO_3$ вследствие существенного различия ионных радиусов Li^+ и K^+ (0.68 Å и 1.38 Å, соответственно). Но в то же время содержания калия в расплаве достаточно, чтобы он стал катализатором в электрохимической реакции роста кристаллов $LiNbO_3$.

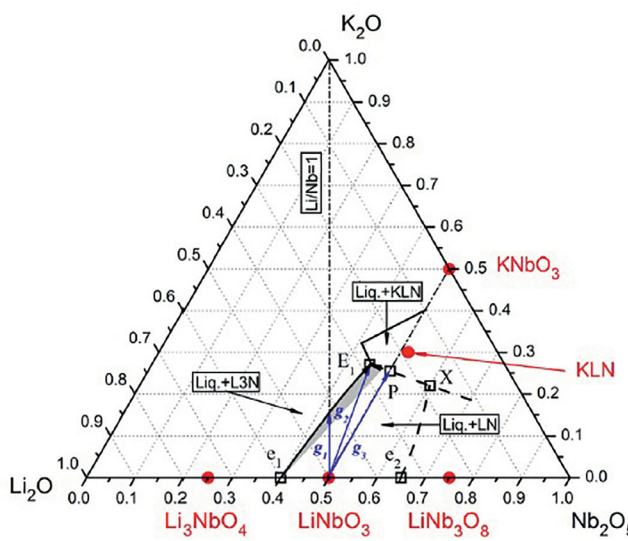


Рисунок 1.3. Составы тройной системы Li_2O–K_2O–Nb_2O_5 [102]

В работах [95, 102] была достаточно подробно исследована часть фазовой диаграммы Li_2O–Nb_2O_5 в диапазоне концентраций Li_2O 48.6 – 59 мол. % с применением метода ДТА. В результате построены уточненные линии ликвидуса и солидуса в этой области системы Li_2O–Nb_2O_5. Уточненная фазовая диаграмма (рис. 1.4) подтверждает, что кристаллы стехиометрического состава (Li/Nb = 1) могут быть выращены из расплава, содержащего ~ 58 – 58.6 мол. % Li_2O [95]. В работе [102] было детально исследовано также политермическое сечение системы $LiNbO_3$–K_2O фазовой диаграммы Li_2O–K_2O–Nb_2O_5. Исследовано 14 составов с содержанием от 0 до 10 мас. % K_2O с концентрационным шагом 0.3 – 1 мас. %. Температура тройной эвтектики, равная 960°C, установленная в работе [102], хорошо согласуется с данными

работы [100]. Установлена область первичной кристаллизации метаниобата лития стехиометрического состава. На рис. 1.4 показано, что оптимальный расплав для выращивания монокристаллов ниобата лития стехиометрического состава должен соответствовать составу конгруэнтного плавления (48.6 мол. % Li_2O) с добавлением 6 вес % K_2O. При увеличении содержания оксида калия в расплаве происходит кристаллизация двух фаз $LiNbO_3$ и Li_3NbO_4. Области первичной кристаллизации ниобата лития, вторичной и третичной кристаллизации определены методом ДТА. Фазы диагностированы с использованием РФА закаленных образцов [102] (рис. 1.5).

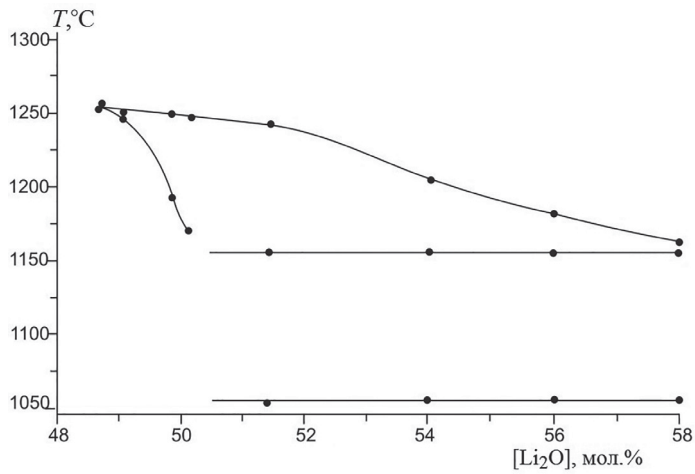


Рисунок 1.4 Уточненная часть фазовой диаграммы в системе Li_2O–Nb_2O_5 [102]

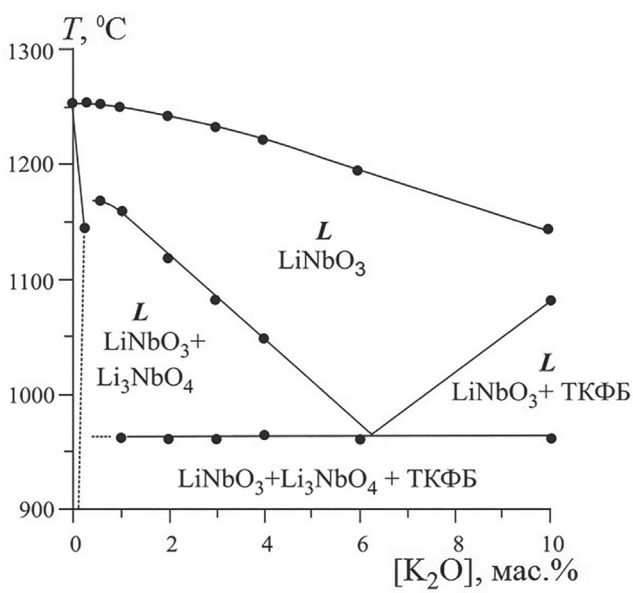


Рисунок 1.5. Политермическое сечение системы $LiNbO_3$–K_2O фазовой диаграммы K_2O–Li_2O–Nb_2O_5 [102]

Таким образом, кристаллизацию стехиометрического ниобата лития в системе K_2O–Li_2O–Nb_2O_5 можно объяснить следующими факторами.

1. По стерическим соображениям большие по размерам ионы калия не могут входить в кислородные октаэдры структуры кристалла ниобата лития.

2. По-видимому, в расплаве часть оксида ниобия связана в комплексы с оксидом калия, что определяет кристаллизацию фазы, обогащенной по литию. Характерно также, что при пересчете весовых процентов оксида калия (имеется в виду ~6 вес. % K_2O) на мольные общее количество щелочного компонента (K_2O+Li_2O) в системе K_2O–Li_2O–Nb_2O_5 соответствует ~58.2 мол. %, т. е. примерно такое же, как в системе Li_2O–Nb_2O_5, в которой выращивались кристаллы стехиометрического состава. Более определенные объяснения могли бы дать тщательные исследования расплавов в системе K_2O–Li_2O–Nb_2O_5 различными физическими методами. При этом, согласно особенностям фазовой диаграммы Li_2O–Nb_2O_5 [1, 8], при кристаллизации из расплава любого состава содержание Li_2O в кристалле не может сколь-нибудь существенно превышать 50 мол. %.

Об уникальности системы Nb_2O_5–Li_2O–K_2O, отличающей ее от систем с другими растворителями, свидетельствуют, например, такие факты, как практически одинаковые кривые ликвидуса для расплавов в системе Nb_2O_5–Li_2O с концентрациями Li_2O от 48.6 до 58.0 мол. % и конгруэнтных расплавов с концентрациями K_2O в пределах 0-6 вес. %. Особенно важно совпадение температур плавления расплавов в системе Nb_2O_5–Li_2O с 58 моль. % Li_2O и 6 % мас. K_2O [35, 95].

1.6. Выращивание стехиометрических кристаллов $LiNbO_3$ методом HTTSSG

Технологически выращивание кристаллов методом (HTTSSG) похоже на выращивание обычным методом Чохральского, но есть существенные различия. В методе HTTSSG температура растущей границы раздела фаз уменьшается во время роста кристалла. В то время как в процессе роста по обычному методу Чохральского температура растущей границы раздела фаз постоянна в точке плавления [94]. Выбор оптимальных параметров для роста кристаллов методом HTTSSG связан с использованием высокочастотного или резистивного нагрева расплава. Вертикальные температурные градиенты при этом методе выращивания должны быть чуть выше поверхности расплава в пределах 0.5–7°C/мм, скорость вытягивания кристалла на затравку должна быть малой, в диапазоне 0.1–0.2 мм/ч, скорость вращения затравки от 4 до 45 оборотов в минуту (об/мин) [41, 42, 95, 117]. Необходимо также отметить, что повышенная вязкость расплава ограничивает смешивание и перенос массы, затрудняет получение равномерного пресыщения и эффективной конвекция к межфазным границам роста [88].

Метод HTTSSG в настоящее время является наиболее подходящим для выращивания кристаллов с содержанием Li_2O ~50 мол. %, характеризующихся высокой однородностью показателя преломления вдоль оси роста, пригодных для промышленного изготовления высокосовершенных опти-

ческих элементов [41, 87]. Данный метод позволяет понизить температуру кристаллизации. Существенно отметить то, что присутствие в расплаве щелочного флюса позволяет выращивать крупногабаритные кристаллы ниобата лития стехиометрического состава из расплава конгруэнтного состава [41, 42]. Стехиометрические и близкие к стехиометрическим образцы, выращенные методом HTTSSG, практически не уступают по композиционной однородности и оптическим характеристикам конгруэнтным кристаллам $LiNbO_3$, поскольку они выращиваются из конгруэнтного расплава. При этом содержание примеси щелочного металла в выращенном кристалле не превышает 0.01–0.02 вес. %. Выбор подходящего растворителя очень важен для технологии HTTSSG [115, 116]. Обычно в качестве флюса при выращивании кристаллов $LiNbO_3$ используют K_2O [41, 42, 87, 94, 95, 117]. Главные критерии выбора флюса: флюс не должен реагировать с кристаллом $LiNbO_3$, не должен входить в кристаллическую решетку $LiNbO_3$ в качестве легирующей примеси, но должен значительно снизить температуру кристаллизации и температурную зависимость растворимости растворенного вещества в расплаве. Общие закономерности получения кристаллов методом HTTSSG ясны из особенностей фазовой диаграммы тройной системы Li_2O–Nb_2O_5–K_2O, рис. 1.3 – рис. 1.5.

Выращивание кристалла по методу HTTSSG – длительный процесс, который может длиться несколько недель, что намного дольше, чем при выращивании кристаллов обычным методом Чохральского. Коэффициент распределения K_2O в $LiNbO_3$ составляет менее 0.004 [41, 117]. Ионы K^+ обладают большим ионным радиусом (1.38 Å) и поэтому практически не входят в кристаллическую решетку кристалла. Таким образом, обеспечиваются структурная однородность кристаллов и наиболее близкое к единице отношение Li/Nb [116, 119], приводящее к улучшению его композиционной однородности и нелинейно-оптических свойств [41, 42, 94, 95, 114, 117].

Среди отличительных особенностей флюса K_2O в сравнении с другими видами флюса (Na_2O, Rb_2O, Cs_2O), как уже упоминалось, обращают на себя внимание практически одинаковые кривые ликвидуса для расплавов ниобата лития, содержащих от 48.6 до 58 мол. % Li_2O и конгруэнтных расплавов, содержащих 0–6 мас. % K_2O, что составляет в пересчете около 9.3 мол. %. Такое совпадение оказывается неслучайным, поскольку в этом случае мы имеем почти 58 %-е суммарное содержание в расплаве родственных щелочных компонентов (48.6 мол. % Li_2O + 9.3 мол. % K_2O = 57.9 мол. %), определяющее, на наш взгляд, химическую природу и структуру расплава. То есть при выращивании кристаллов ниобата лития с добавлением щелочного флюса K_2O из расплавов, в которых отношение Li/Nb соответствует составу конгруэнтного плавления, кристалл с Li/Nb = 1 может быть получен, если содержание K_2O в расплаве составляет ~6 вес. %. При большем содержании K_2O происходит кристаллизация двух фаз, а при меньшем – кристаллизуется $LiNbO_3$, дефицитный по литию по отношению к стехиометрическому ($0.946 < Li/Nb < 1$), то есть получается монокристалл промежуточного состава между конгруэнтным и стехиометрическим. Отсутствие же калия в кристаллах, выращенных таким способом, становится очевидным из сравнения ионных радиусов Li^+ и K^+ (0.68 и 1.38 Å, соответственно), поскольку

при столь значительном (более чем в два раза) различии ионных радиусов изоморфное замещение родственных элементов щелочной группы (лития калием) в катионной подрешетке кристалла представляется маловероятным.

В работах [41, 42, 87, 94, 95, 115, 116, 122] было подробно исследовано получение стехиометрических кристаллов $LiNbO_3$ из конгруэнтного расплава R = 0.946 с примесью K_2O. В расплав $LiNbO_3$ добавлялось такое количество K_2CO_3, чтобы примесь в расплаве в пересчете на K_2O менялась от 0.1 до 6 мол. %. При этом авторами работ [41, 42] были получены строго стехиометрические кристаллы, а авторами работ [87, 95, 116, 122] – кристаллы, близкие к стехиометрическому составу. В работе [41] методом HTTSSG были выращены и исследованы стехиометрические монокристаллы очень высокого оптического качества при гораздо больших концентрациях флюса K_2O – 13–16 мол. %. В высокосовершенных стехиометрических кристаллах, выращенных в работе [41], в структуре существует только одна позиция для атома водорода. Для всех остальных кристаллов, полученных другими авторами, существуют три и более позиции атомов водорода в структуре. Соответственно, в ИК-спектре поглощения в области валентных колебаний OH-групп проявляются одна узкая (S < 3 см$^{-1}$, стехиометрический кристалл высокой степени совершенства) или несколько более широких линий (нестехиометрический кристалл) [41, 123, 124]. Как правило, в спектре нестехиометрических (номинально чистых и легированных) проявляются три линии, соответствующие трем позициям атомов водорода в структуре кристалла [123-126]. Например, в ИК-спектре поглощения стехиометрического кристалла, выращенного из расплава с 58.6 мол. % Li_2O проявляются три широкие линии с частотами 3465, 3480, 3488 см$^{-1}$ [124]. Такие кристаллы близки к кристаллам стехиометрического состава. Для таких кристаллов, даже при строгом отношении R = Li/Nb = 1, подрешетка атомов водорода разупорядочена и в структуре присутствуют дефекты в виде рядом расположенных одноименных катионов и вакансий.

1.7. Особенности дефектной структуры и люминесцентные свойства конгруэнтных и близких к стехиометрическому составу кристаллов $LiNbO_3$, полученных по разным технологиям

Особенности люминесцентных свойств кристаллов определяются состоянием их дефектной (вторичной) структуры. Первичная кристаллическая структура $LiNbO_3$ подробно изучена методами рентгеноструктурного анализа и рассеяния нейтронов [2–4]. Параметры элементарной ячейки в гексагональном представлении (пространственная группа R_3c (C_{3V}^6): a = 5.150 Å, c = 13.816 Å и c/a = 2.69, в ромбоэдрическом представлении – a = 5.482 Å, α =56°02′. Исследования температурной зависимости параметров гексагональной ячейки по данным работ [2, 127–129] обнаружили 11 структурных перестроек вторичной структуры кристалла, происходящие без изменения симметрии элементарной ячейки. Первичная структура кристалла $LiNbO_3$ состоит из плоских слоев атомов кислорода в искаженной гексагональной плотнейшей упаковке [2–4]. Октаэдрические пустоты в структуре идеально стехиометрического кристалла заселены на 1/3 ниобием, на 1/3 лити-

ем, треть октаэдров остается вакантной. При отклонении от стехиометрии (R < 1) избыточные ионы Nb^{5+} начинают замещать ионы Li^{+} в их позициях. Поэтому развернутая химическая формула кристалла имеет вид $(Li_{1-5x}Nb_x\}V_{4x})NbO_3$. Формула конгруэнтного кристалла $(Li_{0.1155}Nb_{0.015}\}V_{0.060})NbO_3$. При этом литиевый октаэдр в структуре кристалла имеет размер больше, чем ниобиевый. Ион Li^{+} размещен в своем октаэдре практически свободно и связан с ионами кислорода только электростатическим взаимодействием. В то время ион Nb^{5+} и легирующие металлические ионы жестко зафиксированы ковалентными связями [2–4]. При этом одна из связей Nb–O (вдоль полярной оси) является электростатической. Таким образом, в октаэдрах, занятых ионами Li^{+} и Nb^{5+} и легирующими ионами, вдоль оси Z (полярная ось) имеются два разных расстояния металл-кислород 1.879 и 2.126 Å, что обеспечивает большую анизотропию кристаллического поля в направлении полярной оси (спонтанную поляризацию) и наличие сегнетоэлектричества. Ионы O^{2-} лежат в слоях, перпендикулярных полярной оси, и располагаются друг от друга на одну шестую периода решетки вдоль полярной оси.

Поскольку кристалл $LiNbO_3$ является нестехиометрическим соединением с дефицитом Li в конгруэнтном составе (R = 0.946), то основными точечными дефектами катионной подрешетки при $R \neq 1$ являются катионы Nb, расположенные в позициях катионов Li идеальной структуры (Nb_{Li}) и вакансии в позициях катионов Li (V_{Li}). Число собственных дефектов Nb_{Li} уменьшается при увеличении отношения R = Li/Nb или при введении в структуру легирующей добавки [9, 11]. Расчеты минимальной энергии кристаллической решетки $LiNbO_3$ выявили энергетически выгодные варианты вхождения легирующих нефоторефрактивных примесей в позиции Nb_{Li} и V_{Li} [130, 131]. В идеальной структуре стехиометрического состава (R = 1) дефекты Nb_{Li} отсутствуют. При этом большинство легирующих добавок при малых концентрациях вытесняют дефекты Nb_{Li} и занимают позиции ионов Li идеальной структуры [9].

Важной особенностью монокристаллов $LiNbO_3$, выращенных в воздушной атмосфере, является наличие гидроксильных групп (OH-) в структуре кристалла [29, 41, 42, 123, 124, 131–142]. Гидроксильные группы образуют с основными и легирующими катионами многочисленные комплексные дефекты типа V_{Li}–OH, Nb_{Li}–OH, $Me1_{Nb}$–OH–$Me2_{Li}$ и др. (Me1 и Me2 – основные и легирующие катионы). Механизм включения атомов водорода в кристаллическую решетку кристалла $LiNbO_3$ не совсем понятен, считается, что он входит в решетку из воздушной атмосферы во время или после процесса роста кристалла $LiNbO_3$ [29]. Необходимо отметить, что в идеальной структуре кристалла $LiNbO_3$ строго стехиометрического состава (R = 1, в которой отсутствуют полностью дефекты Nb_{Li}) размещение ионов водорода невозможно [41]. На рис. 1.6 показаны возможные варианты расположения атомов водорода в структуре кристалла $LiNbO_3$.

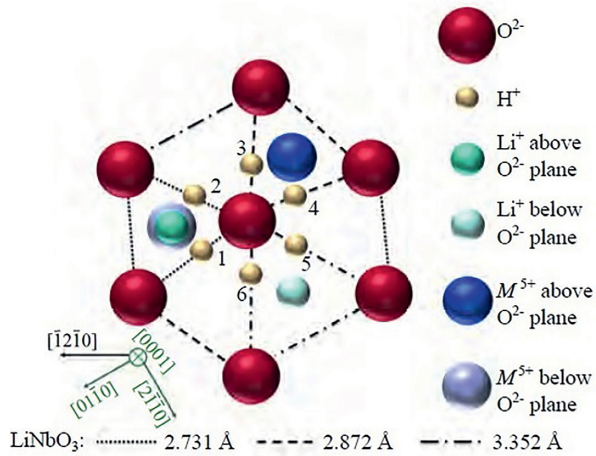


Рисунок 1.6. Проекция структуры кристалла $LiNbO_3$ на кислородную плоскость, с указанием предположительных вариантов расположения атомов водорода [136]

В искаженной кислородной плоскости конгруэнтного кристалла $LiNbO_3$ существуют три различные длины O-O связи (272, 288 и 336 пм), на которых может расположиться атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью (рисунок 1.6) [132–135]. В работах [41, 132] предполагается, что OH-группы можно рассматривать как анионные (отрицательно заряженные) дефекты. При этом атомы водорода располагаются в кислородной плоскости на расстоянии около 1 Å от атома кислорода в кислородном треугольнике, что меньше радиуса иона кислорода (1.2 или 1.4 Å). Положение атомов водорода, связанных с атомом кислорода водородной связью в структуре нестехиометрических кристаллов, меняется в зависимости от величины R, вида и концентрации легирующей примеси [132–142].

Разнообразие дефектов (точечных и комплексных) в структуре сегнетоэлектрического кристалла $LiNbO_3$, обладающего к тому же эффектом фоторефракции (optical damage), приводит к появлению множества локализованных уровней энергий в запрещенной зоне, расположение которых зависит от величины R. Ширина запрещенной зоны для номинально чистого конгруэнтного кристалла $LiNbO_3$ составляет 3.72 эВ. Для стехиометрического – 3.38 эВ [143], что близко к значению для широкозонных полупроводников. Переход возбужденного электрона между уровнями энергий в запрещенной зоне может приводить как к передаче энергии фононам решетки, так и к появлению излучения с определенной длиной волны. Особенности таких переходов определяют люминесцентные характеристики оптических материалов на основе кристалла $LiNbO_3$.

Информация о люминесцентных свойствах кристаллов $LiNbO_3$, состав которых близок к стехиометрическому составу, т. е. R ~1, представляет особый интерес. Близкие к стехиометрическому составу монокристаллы $LiNbO_3$ обладают существенно меньшей величиной напряженности коэрцитивного поля (~3 кВ/мм) по сравнению с конгруэнтными кристаллами (~22 кВ/мм), что делает их привлекательными для разработки материалов

для преобразования лазерного излучения на периодически поляризованных доменах субмикронных размеров [86]. Фотолюминесценция – серьезный лимитирующий фактор при преобразовании нелинейно-оптическим кристаллом $LiNbO_3$ лазерного излучения. Фотолюминесцентные свойства номинально чистого конгруэнтного кристалла ($LiNbO_{3конг}$), а также кристаллов, состав которых близок к стехиометрическому, полученных по двум технологиям – из расплава с 58.6 мол. % Li_2O ($LiNbO_{3стех}$) и по технологии HTTSSG (High temperature top seeded solution growth) из конгруэнтного расплава с добавлением флюса 6.0 вес. % K_2O ($LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O)), – исследованы в работах [145, 146]. Кристаллы $LiNbO_{3стех}$, в отличие от кристаллов $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O) отличаются неоднородным показателем преломления вдоль оси роста [9], что делает их непригодными для изготовления оптических элементов для преобразования лазерного излучения. По этой причине кристаллы $LiNbO_{3стех}$ в промышленности в настоящее время не используются. Важное промышленное применение для разработки преобразователей лазерного излучения на периодически поляризованных доменах субмикронных размеров [86] могут найти кристаллы $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O), отличающиеся низким коэрцитивным полем и высокой однородностью показателя преломления вдоль оси роста, близкой к таковой для номинально чистого конгруэнтного кристалла. Этот факт обуславливает актуальность проведения сравнительных исследований люминесцентных и других свойств полученных по разным технологиям кристаллов $LiNbO_3$, состав которых близок к стехиометрическому.

Спектры фотолюминесценции кристаллов $LiNbO_{3стех}$, $LiNbO_{3стех}$ (6.0 вес. % K_2O) и $LiNbO_{3конг}$, полученные с объема образца, приведены на рис. 1.7. Видно, что в спектре каждого кристалла в области от 380 до 650 нм наблюдается гало, а также общий подъем интенсивности люминесценции в длинноволновой области (> 700 нм), наиболее значительный для кристалла $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O). В табл. 1.2 приведены основные характеристики полос люминесценции после разложения их на составляющие. Из рис. 1.7 и табл. 1.2 видно, что гало является сложным и содержит широкую полосу с главным максимумом при 527 нм ($LiNbO_{3стех}$), 613 нм ($LiNbO_{3конг}$) и 612 нм $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O) и несколькими побочными максимумами при 402-423, 510-511, 650-667 и 698-701 нм. Интегральная интенсивность спектра фотолюминесценции кристаллов $LiNbO_{3стех}$ и $LiNbO_{3стех}$ (6.0 вес. % K_2O), соответственно, на 71 % и 42 % меньше интегральной интенсивности спектра кристалла $LiNbO_{3конг}$, что свидетельствует о наиболее высокой излучательной способности кристалла $LiNbO_{3конг}$ в ряду исследованных кристаллов. Этому можно дать следующее объяснение.

В идеальном строго стехиометрическом (R = Li/Nb = 1) кристалле $LiNbO_3$, в котором отсутствуют точечные дефекты Nb_{Li}, и который характеризуется идеальным порядком расположения катионов вдоль полярной оси (Li, Nb, вакантный октаэдр [9]), может быть только один центр люминесценции, обусловленный наличием катионов Nb, находящихся в своих позициях и являющихся глубокими электронными ловушками. В реальных высокосовершенных стехиометрических кристаллах $LiNbO_3$, даже при условии $R = 1$, всегда присутствуют немногочисленные собственные точечные

дефекты Nb_{Li}, V_{Li} (катионы Nb, вакансии, расположенные в позициях катионов Li) и др. [9, 95]. Кроме того, присутствуют следовые количества многочисленных трудно контролируемых примесей металлов, являющихся глубокими и мелкими ловушками электронов. Для исследованных нами кристаллов концентрация каждой следовой примеси составляет 10^{-4} – 10^{-3} вес. %. Таким образом, в реальных кристаллах даже с $R \sim 1$ может быть множество центров люминесценции различной интенсивности. При этом обязательным условием является сохранение зарядового состояния катионной подрешетки в целом. Количество собственных катионов Nb и Li и вакантных октаэдров V в кристалле $LiNbO_3$, а также примесных катионов, расположенных не в своих позициях (центров свечения – дефектов Nb_{Li}, V_{Li}, V_{Nb} и др.), возрастает с уменьшением величины R. При этом возрастает разупорядочение структурных единиц катионной подрешетки в целом [9]. Соответственно, должна возрастать интенсивность полос люминесценции, отвечающих этим дефектным центрам.

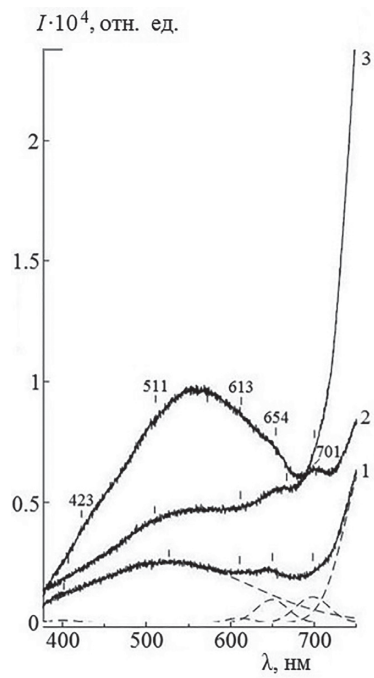


Рисунок 1.7. Спектры фотолюминесценции монокристаллов $LiNbO_{3стех}$ (1), $LiNbO_{3конг}$ (2) и $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O) (3). Ширина щели монохроматора 1 мм

Центрам свечения в виде дефектов Nb_{Li} в легированных кристаллах $LiNbO_3$ и номинально чистых кристаллах ниобата лития разного генезиса соответствуют максимумы полос люминесценции при 510-520 нм [145-150]. Из табл. 1.2 видно, что интенсивность полос люминесценции с максимумами при 510–527 нм увеличивается в ряду кристаллов $LiNbO_{3стех}$, $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O), $LiNbO_{3конгр}$, что свидетельствует о последовательном увеличении количества точечных дефектов Nb_{Li} в этом ряду кристаллов. При этом вследствие сохранения зарядовой нейтральности катионной под-

решетки в целом возрастает количество вакантных кислородных октаэдров [8, 9, 29] и происходят изменения в строении комплексных дефектов, обусловленных наличием гидроксильных групп OH в структуре кристалла. В кристалле $LiNbO_{3конг}$ (R = 0.946) количество дефектов Nb_{Li} составляет ~6 вес. % [9], что намного больше, чем в кристаллах $LiNbO_{3стех}$ и $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O). Локализация атомов водорода в каждом из этих кристаллов также имеет свои особенности [123, 124].

Таблица 1.2. Количественные характеристики спектров фотолюминесценции монокристаллов $LiNbO_3$.

Полоса излучения		1	2	3	4	5
$LiNbO_{3стех}$	$I_{отн.ед.}$	97	2519	187	959	1073
	w, нм	47.2	230.4	36.1	44.6	47.2
	λ, нм	402	527	611	650	698
$LiNbO_{3конг}$	$I_{отн.ед.}$	1176	5028	6976	451	1229
	w, нм	75.9	157.5	199.1	38.5	33.3
	λ, нм	423	511	613	654	701
$LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O)	$I_{отн.ед.}$	1319	3746	3755	3014	1758
	w, нм	95.5	128.0	117.4	63.1	35.2
	λ, нм	407	510	612	667	700

Концентрацию точечных дефектов Nb_{Li} и V_{Li} в кристаллической решетке беспримесных кристаллов $LiNbO_3$, согласно модели компенсации Li-вакансий [9, 29], можно рассчитать по формулам [135, 151]:

$$C(V_{Li}) = \left(\frac{4 - 4 \times Li/Nb}{5 + Li/Nb}\right) \times 100 \quad (1.1)$$

$$C(Nb_{Li}) = \frac{C(V_{Li})}{4} \quad (1.2)$$

Величину R = Li/Nb в кристаллах ниобата лития разного состава можно оценить двумя независимыми методами: по интенсивности полос в спектре ИК-поглощения, соответствующих валентным колебаниям OH-групп, согласно методике, предложенной в [151], и используя данные о крае фундаментального оптического поглощения по формуле:

$$\frac{Li}{Nb} = 1 - \left(\frac{\lambda_{20} - 301.5}{81.29}\right)^2 \quad (1.3)$$

где λ_{20} – край фундаментального оптического поглощения, табл. 1.3. Результаты расчетов величины R = Li/Nb и концентрации точечных дефектов Nb_{Li}^{4+} и V_{Li}- в исследованных кристаллах приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3. Край фундаментального оптического поглощения (λ_{20}), отношение Li/Nb (определенное по краю фундаментального поглощения – Li/Nb* и по ИК-спектру поглощения – Li/Nb**), концентрация OH-групп (C_{OH^-}) и точечных дефектов Nb_{Li}^{4+} и V_{Li^-} в кристаллах ниобата лития при t = 25 °C

Кристалл	λ_{20}, нм	Li/Nb*	Li/Nb**	$C(Nb_{Li})$, мол. %	$C(V_{Li^-})$, мол. %	C_{OH^-}, см$^{-3}$
$LiNbO_{3конг}$	319.9	0.949	0.942	0.98	3.90	$3.26\cdot10^{17}$
$LiNbO_{3стех}$	311.0	0.986	0.988	0.20	0.80	$1.58\cdot10^{17}$
$LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O)	310.0	0.989	0.991	0.15	0.60	$2.49\cdot10^{17}$

Из табл. 1.3 видно, что количество дефектов Nb_{Li} минимально в кристалле $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O). В то же время интенсивность полосы фотолюминесценции при 510 нм, соответствующей дефектам Nb_{Li}, не минимальна в спектре кристалла $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O). Причина этого несоответствия может заключаться в следующем. Из рис. 1.7 видно, что в спектрах фотолюминесценции исследованных кристаллов присутствует полоса с максимумом при 611-613 нм. Причем интенсивность максимума при 612 нм в кристалле $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O) в 20 раз больше интенсивности соответствующего максимума при 611 нм в кристалле $LiNbO_{3стех}$, табл. 1.2. Столь большие различия в интенсивности максимума при 611-613 нм для исследованных кристаллов можно объяснить с точки зрения наличия люминесценции комплексного дефекта в виде биполярона Nb_{Nb}^{4+}–Nb_{Li}^{4+}. Одно из теоретически рассчитанных значений оптических переходов у биполярона (Nb_{Li}^{4+}–Nb_{Nb}^{4+}) равно 2.0 эВ (620 нм) [149, 152]. Этот факт позволяет предположить, что если интенсивность излучения отдельного центра свечения в первом приближении зависит только от концентрации отдельного вида дефектов, то количество центров свечения данного и других дефектов увеличивается по мере уменьшения величины R: оно максимально для кристалла $LiNbO_{3конг}$ и минимально для $LiNbO_{3стех}$, табл. 1.2. Однако этот результат также не согласуется с рассчитанным отношением Li/Nb в исследованных кристаллах, табл. 1.3. Отношение Li/Nb в кристалле $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O) даже незначительно выше, чем в кристалле $LiNbO_{3стех}$, табл. 1.3. Причем расчеты отношения Li/Nb для исследованных кристаллов были проведены по данным о крае фундаментального поглощения и по данным ИК-спектров поглощения в области валентных колебаний OH-групп, результаты которых согласуются между собой, табл. 1.3. Следовательно, можно предположить, что в исследованных кристаллах наблюдается перенос поглощенной энергии между центрами свечения, что обуславливает различия с экспериментальными данными, полученными при исследовании ИК-спектров и края фундаментального поглощения.

Из рис. 1.7 и табл. 1.2 видно, что максимум при 527 нм полосы люминесценции, обусловленный точечными дефектами Nb_{Li}, для кристалла $LiNbO_{3стех}$ смещен по сравнению с аналогичными максимумами для кристаллов $LiNbO_{3конг}$ (511 нм) и $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O) (510 нм) в длинноволновую сторону, что может быть связано с высокой неоднородностью показателя преломления кристалла $LiNbO_{3стех}$ вдоль оси роста. Это под-

тверждается различным поведением оптического поглощения кристаллов в области края фундаментального поглощения, рис. 1.8. Спектры оптического поглощения для исследования оптической неоднородности кристаллов были получены для образцов размерами ~ 8·7·6 мм^3. Видно, что край фундаментального оптического поглощения кристаллов $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O) и $LiNbO_{3конг}$ смещен в коротковолновую область и является более крутым по сравнению с краем оптического поглощения кристалла $LiNbO_{3стех}$. Этот факт указывает на более высокую однородность показателя преломления в кристаллах $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O) и $LiNbO_{3конг}$ по сравнению с кристаллом $LiNbO_{3стех}$. Худшая оптическая однородность кристалла $LiNbO_{3стех}$ по сравнению с кристаллами $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O) и $LiNbO_{3конг}$ подтверждается также данными лазерной коноскопии [123, 153].

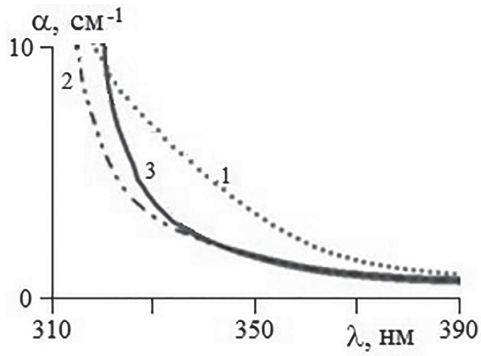


Рисунок 1.8. Спектры оптического поглощения кристаллов: 1 – $LiNbO_{3стех}$, 2 – $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O), 3 – $LiNbO_{3конг}$.

При освещении кристалла ниобата лития лазерным излучением имеют место два конкурирующих процесса. С одной стороны, при увеличении упорядочения структурных единиц катионной подрешетки при $R \to 1$ в кристалле $LiNbO_3$ уменьшается количество заряженных точечных дефектов и связанных с ними глубоких уровней захвата в запрещенной зоне. Одновременно увеличивается количество мелких ловушек («уровней прилипания» в запрещенной зоне [154]) и, соответственно, увеличивается вероятность излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей. Основная часть фотоэлектронов захватывается имеющимися глубокими ловушками. Следовательно, больше становятся нескомпенсированные внутренние электрические поля, влияющие на показатель преломления и определяющие фоторефрактивные свойства кристалла. Этим, по-видимому, и объясняется больший эффект фоторефракции в более структурно совершенных кристаллах $LiNbO_{3стех}$ по сравнению с кристаллом $LiNbO_{3конг}$. Однако в данном объяснении не учитываются изменения, происходящие в комплексных дефектах, чувствительных к изменению кристаллического поля, к изменению величины R.

На оптические и электрические свойства кристаллов ниобата лития сильно влияет присутствие в структуре гидроксильных групп OH, которые занимают места ионов кислорода [29, 41, 124–126, 134, 155–157]. Образование водородной связи приводит не только к кардинальному изменению

волновых функций внешних электронных орбиталей иона кислорода и параметров его электронной поляризуемости, но и к сильному искажению всего октаэдра MeO_6 (Me – основные (Li, Nb) или примесные катионы), не исключая образования полярона Nb^{4+} [152, 155]. При этом атомы водорода могут локализоваться в структуре номинально чистого кристалла в трех различных позициях в составе комплексных дефектов Me–OH и Me–OH–Me(V_{Li}) (Me – примесный или основной катион) [134, 155]. Наличие таких комплексных дефектов, содержащих в себе несколько центров свечения, может приводить к люминесценции в видимой и ближней ИК-области спектра, а также к передаче энергии между центрами свечения, к изменению положения энергетических уровней, локализованных в запрещенной зоне.

В работах [41, 42] для высокосовершенного стехиометрического кристалла $LiNbO_3$, выращенного методом HTTSSG, в котором существует только одна позиция атома водорода, авторы наблюдали только одну интенсивную широкую полосу люминесценции с максимумом при 443 нм. По мнению авторов [156], механизм излучения данной полосы связан с электронно-дырочной рекомбинацией между Nb^{4+}–O^{-}. При этом катион Nb^{5+} находится в своем октаэдре. В то же время для стехиометрического кристалла $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O), также полученного методом HTTSSG, как и для кристалла $LiNbO_{3стех}$, мы наблюдали 5 полос люминесценции с максимумами при 402–407, 510–527, 611–612, 650–667 и 698–700 нм, рис. 1.7, табл. 1.2. Отличие данных работы [156] и наших данных может быть обусловлено тем, что в исследованных нами кристаллах $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O) и $LiNbO_{3стех}$, как и в кристалле $LiNbO_{3конг}$, атомы водорода занимают большее количество позиций [124], что приводит к большему числу активных центров свечения.

На рис. 1.9 приведены спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний водородных связей монокристаллов $LiNbO_{3стех}$, $LiNbO_{3конг}$ и $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O). В спектрах всех исследованных кристаллов в области 3420-3540 см$^{-1}$ проявляются три интенсивные полосы поглощения с частотами 3465-3470 (ν_1), 3480-3483 (ν_2), 3486-3488 (ν_3) см$^{-1}$, что свидетельствует о наличии трех позиций атомов водорода в структуре кристалла. Различия в частотах полос поглощения для всех кристаллов незначительные, что свидетельствует о практически одинаковых значениях квазиупругих постоянных связей O–H. Однако интенсивности и ширины полос поглощения для кристалла $LiNbO_{3конг}$ значительно отличаются от таковых для кристаллов $LiNbO_{3стех}$ и $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O), рис. 1.9, что указывает на разную концентрацию OH-групп в разных позициях в структуре исследованных кристаллов, а также на разную степень упорядочения OH-связей. Более узкие полосы поглощения в ИК-спектре кристаллов $LiNbO_{3стех}$ и $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O), рис. 1.9, указывают на больший порядок в расположении соответствующих OH-групп в структуре кристаллов по сравнению с кристаллом $LiNbO_{3конг}$. Концентрация OH-групп в исследованных кристаллах была рассчитана из спектра ИК-поглощения по методу Клавира [157]. Результаты расчета представлены в табл. 1.3. Полученные результаты показывают, что в кристалле $LiNbO_{3конг}$ концентрация OH-групп максимальная, а количество OH-групп в кристал-

ле $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O) является промежуточным между кристаллами $LiNbO_{3конг}$ и $LiNbO_{3стех}$, табл. 1.3.

Природа малоинтенсивных центров свечения в областях при λ ~380-400 и >650 нм, рис. 1.7, табл. 1.2, остается пока неясной. Возможно, в объеме кристалла могут активироваться центры свечения, связанные с вакансиями по литию и ниобию, либо может происходить нарушение анионной подрешетки с образованием кислородных вакансий. Максимум вблизи ~650 нм, табл. 1.2, может быть обусловлен генерацией второй гармоники лазерного излучения в фотолюминесцентных спектрах исследуемых образцов.

Таким образом, исследования спектров фотолюминесценции кристаллов $LiNbO_{3конг}$, $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O) и $LiNbO_{3стех}$, полученных при возбуждении линией 325 нм с объема кристалла, показывают, что фотолюминесценция неоднозначно зависит от стехиометрии и технологии получения кристалла. В кристалле $LiNbO_{3конг}$ доминирующими центрами свечения с максимумами при 511 и 613 нм являются центры в виде дефектов Nb_{Li}, являющихся наиболее глубокими электронными ловушками. В кристаллах $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O) и $LiNbO_{3стех}$ практически отсутствуют точечные дефекты Nb_{Li}, но люминесценция соответствующих центров свечения с максимумами при 510-527 нм достаточно интенсивная, особенно для кристалла $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O). Согласно проведенным расчетам, в структуре кристалла $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O) наблюдается повышенное содержание OH-групп по сравнению с кристаллом $LiNbO_{3стех}$. Этот факт позволяет сделать предположение, что вклад в люминесценцию могут вносить не только основные типы центров свечения в виде точечных дефектов (когда основные и примесные катионы расположены не в своих позициях), но центры свечения в виде комплексных дефектов с участием атомов водорода. В длинноволновой области спектра вследствие рассеяния энергии на колебаниях кристаллической решетки имеет место более сильное тушение всех центров люминесценции в кристалле $LiNbO_{3конг}$ по сравнению с кристаллами $LiNbO_{3стех}$ и $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K_2O).

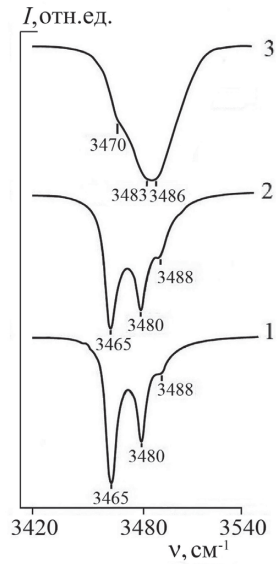


Рисунок 1.9. ИК-спектры поглощения в области валентных колебаний ОН-групп номинально чистых монокристаллов ниобата лития разного состава: 1 – $LiNbO_{3стех}$, 2 – $LiNbO_{3стех}$(6.0 вес. % K2O), 3 – $LiNbO_{3конг}$.

1.8. Влияние легирования на особенности вторичной структуры конгруэнтных кристаллов $LiNbO_3$

Легирующая добавка, как правило, повышает разупорядочение структурных единиц кристалла и понижает его температуру плавления[2]. То есть в идеальном случае (когда отсутствует комплексообразование в расплаве) процесс кристаллизации легированного расплава (переход через линию солидуса на фазовой диаграмме), как более разупорядоченной системы по сравнению с чистым расплавом, должен протекать при более низких температурах, чем нелегированного расплава [11, 35, 158–161]. Однако для реальных кристаллов, расплавы которых отличаются разнообразием ионно-молекулярных комплексов (каким является гетеродесмический молекулярно-ионный кристалл $LiNbO_3$), обладающих к тому же различной химической активностью, легирующая добавка может как понижать, так и повышать разупорядочение структурных единиц кристалла и – следовательно – понижать или повышать температуру плавления [11, 158]. Это зависит от особенностей химически активных комплексов, существующих в расплаве, их взаимодействия в расплаве и их эволюции при понижении температуры рас-

[2] В легированных кристаллах $LiNbO_3$ существуют концентрационные области, в которых упорядочение структурных единиц катионной подрешетки повышено [11].

плава [11, 158–160]. При легировании расплава ниобата лития происходят заметные изменения в его структуре, в разнообразии и химической активности ионных комплексов, существующих в расплаве, сопровождающиеся изменениями термодинамических характеристик расплава [11]. При этом изменяется вязкость расплава. Изменения наиболее значительные в узкой области температур вблизи фронта кристаллизации, в которой структура расплава начинает приближаться к структуре кристалла. Причем особенности разупорядочения структуры расплава тесно связаны с особенностями комплексообразования в расплаве и определяются характером взаимодействий атомов примеси и основного вещества в расплаве. В зависимости от особенностей этого взаимодействия температура кристаллизации может как понижаться (более разупорядоченная система), так и повышаться (более упорядоченная система).

В идеальных условиях термодинамического равновесия системы расплав-кристалл, когда скорость кристаллизации практически равна нулю, распределение легирующей примеси может характеризоваться с помощью равновесного коэффициента распределения $K_o = C_S/C_L$, где C_S и C_L, соответственно, концентрации примеси в твердой и жидкой фазах [11]. Коэффициент распределения K_o отражает состав фаз на диаграмме состояния. Если примесь повышает температуру плавления кристалла, то $K_o > 1$ и касательная к линии ликвидус-солидус направлена вверх, рис. 1.10. И наоборот, если примесь понижает температуру плавления кристалла, то касательная к линии ликвидус-солидус направлена вниз и $K_o < 1$.

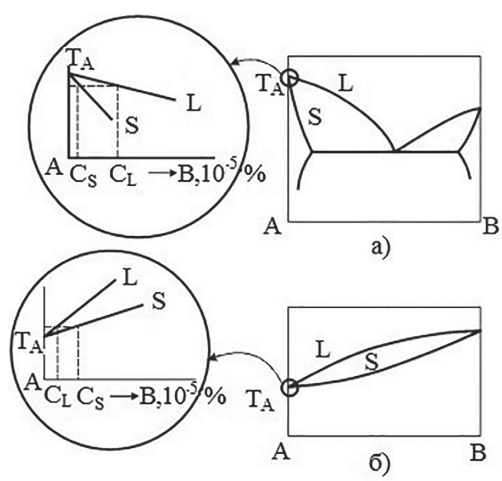


Рисунок 1.10. Представление участков фазовых диаграмм двух типов вблизи точки плавления основного компонента: а) – примесь, понижающая температуру плавления; б) – примесь, повышающая температуру плавления

В реальных системах ситуация существенно сложнее. Для описания особенностей кристаллизации реальных систем необходимо использовать моделирование, опирающееся на экспериментально измеряемые параметры систем. В настоящее время существуют только сравнительно простые модели, не учитывающие особенности строения кристалла и расплава, но

позволяющие с использованием эффективного коэффициента распределения $K_{эфф}$ лишь достаточно приближенно описывать перераспределение легирующей примеси на границе кристалл-расплав и только строго в направлении роста кристалла [159–164]. В основном такой подход используется при моделировании процессов глубокой очистки методом зонной плавки, когда концентрации примесей малы. При этом считается, что на поверхности раздела величина коэффициента распределения Ко постоянна. Коэффициент диффузии D легирующей примеси в расплаве также постоянен. В этом приближении скорость перемещения примеси постоянна и явления теплопереноса учитываются неявно. При диффузном характере переноса легирующей примеси в узкой области температур вблизи фронта кристаллизации связь между эффективным и равновесным коэффициентами распределения имеет вид [159–164].

$$K_{эфф} = C_S/C_L = K_0/[K_0 + (1 - K_0)\cdot E^{\Delta}], \quad (1.4)$$

где $\Delta = V_p\cdot\delta/D$ – приведенная скорость кристаллизации, V_p – скорость роста кристалла, δ – толщина диффузионного слоя, D – коэффициент диффузии.

Из последней формулы (1.4) следует, что при $K_{эфф} < 1$ температура плавления уменьшается, а концентрация примеси в кристалле должна возрастать по мере вытягивания кристалла из расплава от конуса к торцу. При выращивании реальных композиционно высокооднородных монокристаллов $LiNbO_3$ оба этих условия невыполнимы. Приблизить значение $K_{эфф}$ к K_0 возможно путем уменьшения скорости кристаллизации за счет снижения скорости перемещения кристалла или же в условиях интенсивного перемешивания. В этом случае отвод примеси осуществляется не за счет диффузии, а за счет конвекции, что изменяет эффективный коэффициент распределения, приближая его к равновесному. Все эти подходы практически нереализуемы при рассмотрении процессов промышленного выращивания легированных крупногабаритных монокристаллов ниобата лития из расплава. По своей сути $K_{эфф} = C_S/C_L$ является текущим параметром, постоянно изменяющимся при изменении факторов и технологических режимов, влияющих на процесс кристаллизации.

При выращивании монокристаллов методом Чохральского из расплава растущий кристалл перемещается вверх с конечной скоростью вытягивания $V_в$. При этом расплав опускается вниз со скоростью убывания расплава $V_{уб}$. Согласно закону сохранения массы, количество расплава (m_L), пошедшего на кристаллизацию в единицу времени (ΔT) равно массе (m_S) выросшего кристалла:

$$m_L = m_S \quad (1.5)$$

При этом скорость роста кристалла является суммой скоростей вытягивания и убывания расплава:

$$V_p = V_в + V_у \quad (1.6)$$

С учетом соотношений (1.2 и 1.3), геометрических размеров тигля ($Ø_T$ – диаметр тигля) и кристалла ($Ø_{КР}$ – диаметр кристалла), плотности жидкой и твердой фаз связь между скоростью роста и технологическими параметрами процесса имеет вид [163]:

$$V_p = V_в \rho_L R^2 / (\rho_L R^2 - \rho_s r^2) \quad (1.7)$$

где V_p – скорость роста, см/мин, $V_в$ – скорость вытягивания, см/мин, $V_у$ – скорость убывания расплава, см/мин, ρ_L – плотность расплава, г/см^3, ρ_S – плотность кристалла, г/см^3, R – радиус тигля, см, r – радиус кристалла, см.

Таким образом, скорость кристаллизации определяется многими взаимосвязанными параметрами: гидродинамическими потоками, температурными градиентами в расплаве, скоростью вращения кристалла, влияющими на толщину диффузионного слоя δ, скоростью перемещения кристалла, соотношением диаметров кристалла и тигля и др. Следовательно, значение $К_{эфф}$ не является строго постоянной величиной, а меняется при изменении всех этих условий в процессе кристаллизации. В том числе $К_{эфф}$ зависит и от концентрации примеси в расплаве.

Однако для реальных систем кристаллизация легированного расплава происходит значительно сложнее. Реальные кристаллы выращиваются в условиях значительно отличающихся от равновесных. При кристаллизации существенно изменяется (часто скачкообразно) состояние расплава по мере приближения его к точке кристаллизации. Исследования, выполненные в работах [158, 160, 162–169], показывают, что особенности кристаллизации расплава в значительной степени определяются не только перечисленными выше факторами (скоростью кристаллизации, размерами тигля и др.), но физико-химическими процессами, происходящими в расплаве. Условия кристаллизации легированных расплавов еще более далеки от неравновесных, чем нелегированных. Это связано, в частности, и с тем, что в процессе роста реального кристалла фронт кристаллизации движется, как правило, со скоростью большей, чем скорость диффузии легирующей примеси в расплаве. Поэтому перед фронтом кристаллизации образуется слой расплава, обогащенный легирующей примесью, если $К_о < 1$, и обедненный примесью, если $К_о > 1$. Необходимо также отметить, что из всего разнообразия ионных комплексов, существующих в расплаве, в первую очередь будет протекать кристаллизация тех комплексов, чья температура является солидусной [158, 169]. При этом если коэффициенты распределения $К_{эфф}$ компонентов отличны от единицы, то при уменьшении объема расплава в процессе кристаллизации изменяется и его состав, что приводит, в частности, к снижению содержания ионных комплексов, способных образовывать кристалл с неизменной концентрацией примеси. Таким образом, легированные кристаллы $LiNbO_3$ можно вырастить из расплава методом Чохральского с равномерным распределением легирующего компонента вдоль оси роста кристалла только при кристаллизации строго определенной части расплава, находящегося в тигле. При этом чем больше концентрация легирующей добавки, тем больше должен быть объем расплава для выращивания композиционно однородного кристалла.

Весьма существенное влияние на композиционную однородность и лазерную прочность кристалла ниобата лития может оказывать способ легирования. Легирование кристалла ниобата лития можно осуществлять несколькими способами. При традиционном (наиболее распространенном) прямом легировании расплава легирующую примесь в виде соответствующего оксида вводят непосредственно в шихту $LiNbO_3$ перед наплавлением тигля. В методе твердофазного легирования гранулированная шихта синтезируется при высокой температуре в процессе твердофазных реакций из гомогенизированной смеси Nb_2O_5, легирующего оксида и карбоната лития. В методе твердофазной лигатуры в шихту перед наплавлением добавляется специальная лигатура на основе $LiNbO_3$, существенно обогащенная по легирующему оксиду по сравнению с требуемой концентрацией. В методе гомогенного легирования легирующая примесь вводится в пентаоксид ниобия, выделяемый на стадии экстракционной переработки редкометального сырья. Полученный Nb_2O_5:Me (Me – легирующий металл) является прекурсором для синтеза гомогенно легированной шихты ниобата лития. Метод гомогенного легирования впервые был предложен в работах [37, 39, 170] и в дальнейшем развит в работах [40, 59, 79, 82–85, 104–112] сотрудников лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН, в том числе и для получения прекурсора Nb_2O_5:B для синтеза шихты ниобата лития, из которой в зависимости от концентрации бора в прекурсоре Nb_2O_5:B можно выращивать оптически высокосовершенные номинально чистые кристаллы $LiNbO_3$ с разным отношением Li/Nb, в том числе приближать состав кристалла к стехиометрическому. При исследовании оптической однородности этих номинально чистых монокристаллов с содержанием бора в шихте 0.08 и 0.12 мас. % по средней плотности микродефектов, визуализируемых в лазерном луче, было установлено их весьма высокое оптическое качество: микродефекты в монокристалле полностью отсутствовали. В то же время в серии монокристаллов с содержанием бора 0.09 и 0.12 мас.%, легированных путем добавления оксида бора в шихту перед наплавлением тигля, была обнаружена существенная оптическая неоднородность – количество микродефектов составляло 80–120 см$^{-3}$. Кроме того, согласно данным КРС [171], фоторефракция в монокристаллах при сравнительно больших мощностях возбуждающего лазерного излучения (100–250 мВт), легированных на стадии получения пентаоксида ниобия, отличающихся повышенным упорядочением структурных единиц, была существенно меньше, чем в номинально чистых монокристаллах конгруэнтного состава (выращенных в тех же условиях), а также в монокристаллах, полученных путем добавления оксида бора в шихту перед наплавлением. В последнем случае интенсивность линии с частотой 630 см$^{-1}$, используемой обычно в качестве аналитической при оценке эффекта фоторефракции по спектрам КРС, была существенно выше, чем у номинально чистого монокристалла конгруэнтного состава [9, 171].

1.9. Сверхструктуры в нестехиометрических кристаллах $LiNbO_3$

В ряде работ в спектрах КРС и на рентгенограммах нестехиометрических кристаллов $LiNbO_3$ обнаружены слабые сверхструктурные линии, запрещенные правилами отбора для пространственной группы симметрии C_{3V}^6 ($R3c$) элементарной ячейки [9, 31, 121, 172–178]. При этом сверхструктурные линии не являются отражениями второй фазы [176–178]. Распределение интенсивности и положения дополнительных отражений на рентгенограммах, частоты и интенсивности «лишних» линий в спектрах КРС практически не изменяются при изменении нестехиометричности, концентрации и вида легирующей примеси, способа легирования шихты. «Лишние» линии в спектре комбинационного рассеяния и на рентгенограммах могут быть результатом образования в кристаллической матрице упорядоченной сверхструктурной подрешетки кластерных дефектов [121, 176]. Локальные изменения симметрии внутри кластеров и микроструктур кристалла $LiNbO_3$ могут привести к нарушению правил отбора по волновому вектору и проявлению в спектре КРС линий, запрещенных правилами отбора для пространственной группы C_{3V}^6 ($R3c$) и для конкретной поляризационной геометрии рассеяния. Действительно, в спектрах КРС реальных кристаллов ниобата лития разного состава наблюдается существенно больше линий, чем разрешено правилами отбора [9, 31, 121, 172–179]. Помимо линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки и спектру второго порядка, в спектре КРС, как номинально чистых (с разным отношением Li/Nb), так и легированных кристаллов $LiNbO_3$, в разных геометриях рассеяния наблюдаются малоинтенсивные линии с частотами 85, 92, 100, 131, 120, 187, 200, 305, 311, 331, 412, 440, 477, 535, 605, 668, 694, 739, 743, 773, 825, 890 см$^{-1}$, получившие название «лишних» линий [9, 31, 121, 172–179]. Интерпретация «лишних» линий затруднена и интенсивно дискутируется в литературе [9, 31, 121, 144, 172–179]. Частоты «лишних» линий не совпадают с частотами фундаментальных колебаний, их интенсивность почти на два порядка меньше, а количество сопоставимо с количеством линий, соответствующих фундаментальным колебаниям кристаллической решетки.

В спектре КРС кристалла ниобата лития, согласно правилам отбора для пространственной группы симметрии C_{3V}^6 ($R3c$) с учетом LO-TO расщепления при значении волнового вектора $\mathbf{k} = 0$, должно проявляться 26 линий, соответствующих фундаментальным колебаниям A_1 и E типа симметрии. Кроме того, существуют 2 акустических (A_1+E) и $5A_2$ оптически неактивных фундаментальных колебаний, которые в спектрах КРС и ИК поглощения не должны проявляться. Колебания A_2, относящиеся к псевдоскалярному типу симметрии, запрещены в колебательном спектре при $\mathbf{k} = 0$, кроме того они не являются дипольно-активными и не испытывают LO-TO расщепление [9, 172, 179]. Однако колебания A_2 типа симметрии разрешены для процессов гиперкомбинационного рассеяния света [172].

На рис. 1.11 приведены спектры КРС в геометриях рассеяния $Y(ZZ)\bar{Y}$ и $Y(ZX)\bar{Y}$ монокристаллов ниобата лития номинально чистых ($LiNbO_{3стех}$ и $LiNbO_{3конг}$), а также легированных $LiNbO_3$:Zn(0.07, 5.84 мол. % ZnO)

и $LiNbO_3$:Er(2.67 мол. % Er_2O_3). В спектре КРС стехиометрического кристалла экспериментально обнаружены и надежно интерпретированы все 26 линий, соответствующие фундаментальным A_1 (TO, LO) и E (TO, LO) фононам [9, 31, 180], «лишние» линии отсутствуют, рис. 1.11 а. Линия, соответствующая фундаментальному колебанию 1E(TO), ν = 150 см$^{-1}$, проявляется в спектрах КРС вследствие погрешностей поляризационных измерений и эффекта фоторефракции. В спектрах КРС конгруэнтного и легированных кристаллов обнаружены «лишние» линии, на рис. 1.11 а отмечены стрелками.

Природа «лишней» линии с частотой 120 см$^{-1}$ обсуждается в работах [9, 31, 172–175, 181, 182]. Показано, что расщепление этой линии и ее интенсивность зависят от степени упорядочения катионной подрешетки: в спектре высокосовершенного стехиометрического кристалла линия с частотой 120 см$^{-1}$ отсутствует [9, 31, 182], в спектре высокоупорядоченных кристаллов $LiNbO_3$ конгруэнтного состава эта линия расщеплена на две линии с частотами 104 и 119 см$^{-1}$, рис. 1.11 б. В спектре большинства нестехиометрических кристаллов, например в спектре сильно легированного кристалла $LiNbO_3$:Zn(5.84 мол. % ZnO), максимумы 104 и 119 см$^{-1}$ сливаются в широкий максимум с частотой 120 см$^{-1}$, рис. 1.11 б, интенсивность которого возрастает как с увеличением беспорядка катионной подрешетки, так и с увеличением температуры [9, 181], что является подтверждением ангармонической природы проявления этих линий в спектре КРС. Кроме того, расчеты из первых принципов однозначно указывают на то, что экспериментально наблюдаемые малоинтенсивные «лишние» линии с частотами 104 и 119 см$^{-1}$ не могут соответствовать запрещенным колебаниям A_2 типа симметрии и наиболее вероятно относятся к двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю [121].

В геометрии рассеяния $Y(ZX)\bar{Y}$ линия с частотой 880 см$^{-1}$ надежно отнесена к запрещенным фундаментальным колебаниям A1(LO) типа симметрии – мостиковым валентным колебаниям (МВК) атомов кислорода Nb-O-Nb вдоль полярной оси. Однако эта линия проявляется и в других геометриях рассеяния, например в геометрии рассеяния $Y(ZZ)\bar{Y}$, рис. 1.11 а, в которых она является «лишней» линией. На рис. 1.11 в показана трансформация формы линии с частотой 880 см$^{-1}$ в спектре КРС при изменении состава кристалла ниобата лития. Из рис. 1.11 в видно, что эта линия имеет сложный контур. Анализ по программе разделения контуров показывает, что в спектре кристаллов стехиометрического и конгруэнтного составов, а также в спектре кристаллов $LiNbO_3$:Zn(0.07 мол. % ZnO), легированных сравнительно малыми количествами ионов Zn^{2+}, в области МВК наблюдается только одна линия, рис. 1.11 в, кривые 2–4. В спектре кристаллов конгруэнтного состава, легированных сравнительно большими количествами примесных ионов (в нашем случае Er), в области мостиковых валентных колебаний атомов кислорода отчетливо наблюдаются две линии с частотами 873 и ~900 см$^{-1}$, рис. 1.11 в, кривая 1 (на рисунке линия с частотой 900 см$^{-1}$ выделена отдельно пунктиром). Таким образом, номинально чистые и слабо легированные кристаллы ниобата лития в пределах области гомогенности обнаруживают одномодовое поведение. В случае сравнительно высоких

концентраций легирующих добавок кристалл ниобата лития обнаруживает признаки двухмодового поведения. Такая ситуация возможна при неодинаковом расположении одноименных катионов в кислородных октаэдрах вследствие кластеризации основных и примесных ионов в катионной подрешетке. Этот факт подтверждает существование в катионной подрешетке сверхструктурных упорядоченных подрешеток кластерообразных дефектов разных типов, в противном случае наблюдалось бы не расщепление, а только уширение соответствующей линии.

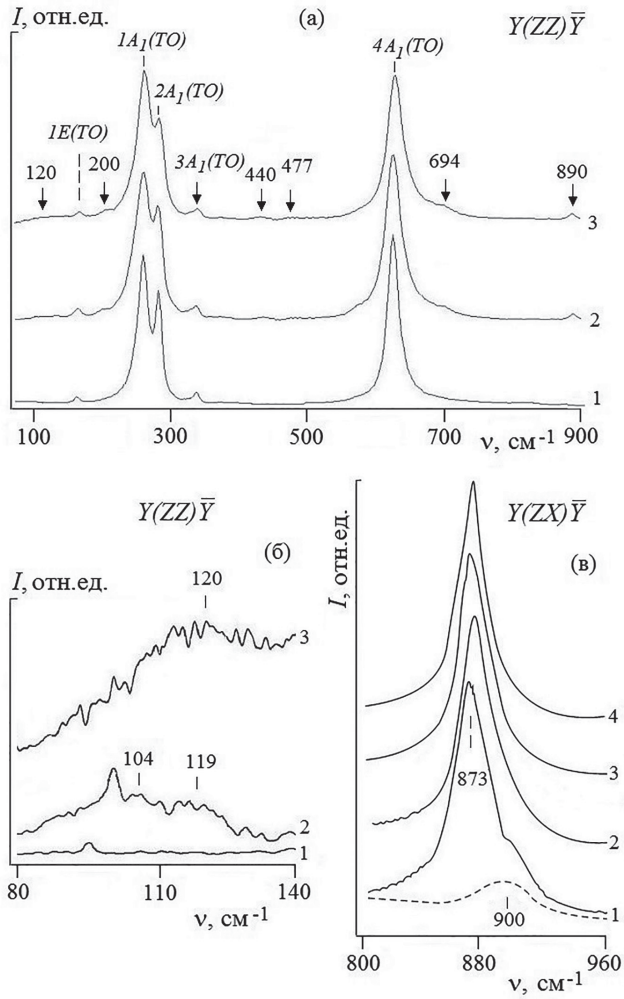


Рисунок 1.11. Спектры КРС монокристаллов ниобата лития в геометрии рассеяния *Y(ZZ)Ȳ*: а) общий вид спектров КРС: 1)- $LiNbO_{3стех}$; 2)- $LiNbO_{3конг}$; 3)- $LiNbO_3$:Zn(5.84 мол. % ZnO). «Лишние» линии отмечены стрелками. б) фрагменты спектра КРС кристаллов $LiNbO_3$ в увеличенном масштабе в области 80-140 см$^{-1}$: 1)- $LiNbO_{3стех}$; 2)- $LiNbO_{3конг}$; 3)- $LiNbO_3$:Zn(5.84 мол. % ZnO); в) фрагменты спектра КРС кристаллов $LiNbO_3$ в увеличенном масштабе в области частот валентных мостиковых колебаний Nb-O-Nb: 1)- $LiNbO_3$:Er(2.67 мол. % Er_2O_3); 2)- $LiNbO_3$:Zn(0.07 мол. % ZnO); 3)- $LiNbO_{3конг}$; 4)- $LiNbO_{3стех}$.

Частоты и интенсивности остальных «лишних» линий не зависят от состава нестехиометрического кристалла, рис. 1.11 а, что подтверждается литературными данными [9, 31, 121, 144, 181].

Причин проявления «лишних» линий в спектре КРС нестехиометрических (номинально чистых и легированных) кристаллов $LiNbO_3$ в литературе рассматривается несколько. Прежде всего это ошибки поляризационных измерений и эффект фоторефракции [9, 144]. Однако для исследованных кристаллов эффект фоторефракции имеет разную величину и максимален в кристалле стехиометрического состава [9, 144, 181], в спектре которого «лишних» линий не обнаружено, рис. 1.11.

В сильно легированных кристаллах может происходить сокристаллизация фаз других ниобатов лития в виде микроструктур. Однако ни одна из возможных фаз других ниобатов лития ($LiNb_3O_8$ или Li_3NbO_4), которые могут выпадать при кристаллизации метаниобата лития $LiNbO_3$ [9, 31], не имеет в своем спектре КРС линий с частотами близкими к частотам наблюдаемых «лишних» линий, рис. 1.11.

Расчеты , выполненные в работе [179, 180] из первых принципов и в приближении валентно-силового поля, не позволяют однозначно утверждать, что «лишние» линии могут соответствовать фундаментальным колебаниям A_2 типа симметрии, запрещенным правилами отбора для пространственной группы C_{3V}^6 (R3c). К сожалению, в приближении валентно-силового поля [180] невозможно вычислить запрещенные правилами отбора частоты колебаний A_2 типа симметрии.

Необходимо отметить, что в спектрах ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН-групп (3420–3550 см$^{-1}$) конгруэнтных и легированных кристаллов ниобата лития разного состава наблюдается несколько линий с разными частотами [29, 132–137], а в ИК-спектре стехиометрического кристалла высокой степени структурного совершенства – только одна линия с частотой 3465 см$^{-1}$ [41], что, как уже упоминалось ранее, указывает на то, что в стехиометрическом кристалле высокой степени структурного совершенства кислородные октаэдры практически эквивалентны, а порядок расположения катионов вдоль полярной оси близок к идеальному: Li^+, Nb^{5+}, вакантный октаэдр. Для такого высокоупорядоченного кристалла существует только одна позиция гидроксильной группы в структуре, характеризуемая одной квазиупругой постоянной связи О–Н, а количество точечных дефектов катионной подрешетки Nb_{Li}, V_{Li} (вакантные позиции катионов Li^+) Me–OH$^-$, Me–OH–Me [41] и др. столь мало, что их обнаружение методом ИК-спектроскопии находится за пределами погрешностей эксперимента.

Появление «лишних» линий в спектре КРС и дополнительных линий в ИК-спектре поглощения нестехиометрических кристаллов может быть обусловлено хаотическими нарушениями, многочисленными точечными и другими дефектами идеального упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси. Такие хаотические нарушения должны приводить, прежде всего, к дефазировке колебаний в кристалле [9, 179, 185–187]. При этом соответствующие атомы каждой элементарной ячейки кристалла перестают колебаться в фазе. При высоких концентрациях в структуре хаотически расположенных точечных дефектов возможно

«раскрытие» зоны Бриллюэна [181, 182]. Тогда наблюдению в спектре КРС с интенсивностью, пропорциональной концентрации дефектов, становятся доступными не только предельные ($\mathbf{k_p} = 0$) частоты оптических ветвей, но и другие частоты в зоне Бриллюэна, определяемые разбросом волнового вектора $|\Delta k| \sim 2\pi/l$ [181–183]. При малой дисперсии оптических ветвей [9], это может привести к возникновению в спектре кристалла $LiNbO_3$ достаточно узких дополнительных («лишних») линий, не предусмотренных правилами отбора для данной пространственной группы кристалла.

Таким образом, есть основания предположить, что наличие части «лишних» линий в спектре КРС может быть обусловлено формированием в структуре кристалла $LiNbO_3$ сверхструктурной упорядоченной подрешетки дефектов, дающей свой спектр КРС. Такое возможно в силу того, что ниобат лития является нестехиометрической фазой переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме и отличается широко развитой дефектной структурой [9, 14, 15]. В этой связи интересны данные прецизионных рентгеновских исследований структурного состояния кристаллов $LiNbO_3$ разного состава.

На рис. 1.12 представлены рентгенограммы кристаллов $LiNbO_{3конг}$, $LiNbO_3$:Er(0.062 мол. % Er_2O_3), $LiNbO_3$:Zn(6.52 мол. % ZnO), на которых отмечены области дополнительных отражений. Рентгенограммы всех исследованных кристаллов подобны. При этом первое отражение, соответствующее *R*3*c* фазе $LiNbO_3$, появляется на рентгенограммах под углом рассеяния 23.7°, являясь при этом наиболее интенсивным. На всех полученных рентгенограммах, помимо основных отражений фазы $LiNbO_3$, наблюдаются дополнительные линии в областях углов рассеяния с 11 до 22° и с 25.3 до 31°, при этом наиболее интенсивному максимуму соответствует угол рассеяния ~11.8°. В табл. 1.4 приведены результаты расчета углов рассеяния и межплоскостных расстояний для дополнительных линий на рентгенограммах исследованных кристаллов $LiNbO_{3конг}$, $LiNbO_3$:Er(0.062, 2.67 мол. % Er_2O_3). Из рис. 1.12 видно, что дополнительные линии возникают не только на рентгенограммах легированных кристаллов, характеризующихся наиболее разупорядоченной катионной подрешеткой, но и на рентгенограмме кристалла $LiNbO_{3конг}$. Этот факт свидетельствует о том, что данные отражения не являются следствием легирования. Необходимо отметить и то, что распределение интенсивности и положения дополнительных отражений практически не изменяется при увеличении концентрации легирующей примеси во всех исследуемых образцах.

Вся совокупность дополнительных отражений была использована для выполнения качественного фазового анализа на основе базы данных ICSD. Список фаз, данные для которых имеются в базе, представлен в табл. 1.5. Отражения, наблюдающиеся на рентгенограммах ни одной из указанных в табл. 1.5 фаз, не совпали по положениям с дополнительными линиями на рентгенограммах исследованных образцов.

Все вышесказанное позволило предположить, что указанные «лишние» линии не являются отражениями второй фазы и скорее могут быть результатом образования упорядоченной сверхструктуры в нестехиометрических образцах ниобата лития. С целью проверки этого предположения рентгенограммы были проиндицированы полностью вместе со всеми дополнительными лини-

ями. В процессе индицирования в гексагональной решетке с периодами a = 5.14941, c = 13.86186 Å (табл. 1.5) указанные выше дополнительные отражения не индицируются. Аналогичный результат имеет место при индицировании с периодами $a' = a$, $c' = 2c$. Следовательно, нет смещений атомов вдоль оси c, приводящих к удвоению периода c. В результате индицирования в гексагональной сингонии с вдвое увеличенным периодом a элементарной ячейки: $a' = 2a$, c' = с слабые дополнительные линии были проиндицированы. Типичный результат индицирования рентгенограммы приведен в табл. 1.6. В табл. 1.6 отражения первого и второго порядка от одной и той же системы плоскостей обозначены одинаковыми значками. Линия с индексами (226) (второй порядок отражения от плоскостей (136)) попадает в область перекрывающихся отражений (330) и (421). Следует отметить, что прямое (авто) индицирование, выполненное в гексагональной сингонии с использованием предположения о базисных линиях, но без предположения о величинах периодов решетки, привело к тому же самому результату: $a' = 2a$, $c' = c$. После уточнения периодов, полученных в результате автоиндицирования, критерий де Вольфа M_{20} был равен 22, что говорит о высокой степени надежности полученных результатов. Анализ значений индексов показывает, что все слабые линии являются отражениями первого порядка от плоскостей основной решетки.

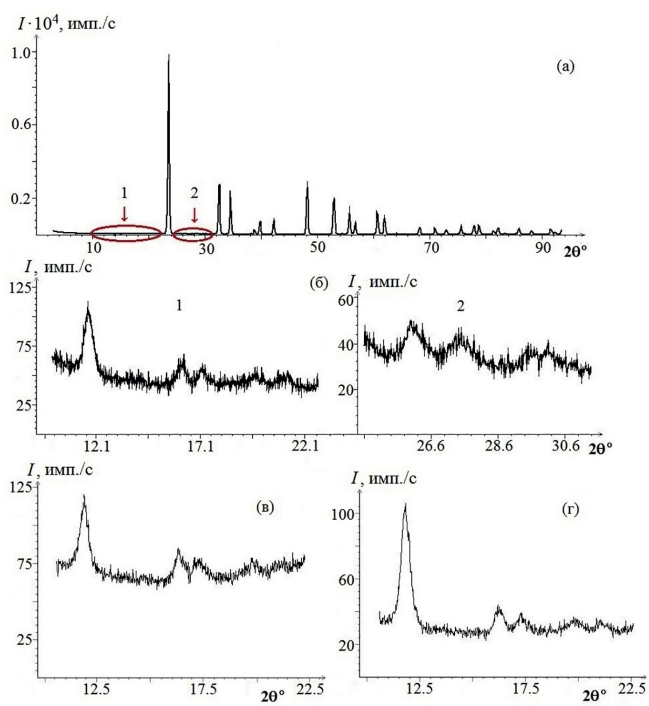


Рисунок 1.12. (а) Рентгенограмма кристалла $LiNbO_3$:Er (0.062 мол. % Er_2O_3), отмечены области дополнительных отражений; (б) Дополнительные слабые отражения в увеличенном масштабе в областях рентгенограммы, указанных на рентгенограмме (а) $LiNbO_3$:Er (0.062 мол. % Er_2O_3); (в) Дополнительные отражения на рентгенограммах кристалла $LiNbO_3$ конгруэнтного состава; (г) Дополнительные отражения на рентгенограммах кристалла $LiNbO_3$:Zn (6.52 мол. % ZnO, гомогенного легирования)

Таблица 1.4. Углы рассеяния 2θ для дополнительных отражений и рассчитанные из них межплоскостные расстояния кристаллов $LiNbO_{3конг}$ и $LiNbO_3$:Er.

Кристалл	Отражение	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
конг.	2θ°	11.82	16.26	17.35	19.87	21.09	26.22	27.55	30.07		
	d, Å	7.49	5.45	5.11	4.47	4.21	3.39	3.24	2.97		
Er: 0.062 мол. %	2θ°	11.76	16.18	17.20	19.69	21.14	26.08	27.51	29.55	30.15	
	d,Å	7.52	5.48	5.16	4.51	4.20	3.42	3.24	3.02	2.96	
Er: 2.67 мол. %	2θ°	12.12	16.32	17.23	19.81	21.13	26.18	27.79	30.0		
	d, Å	7.30	5.43	5.14	4.82	4.21	3.40	3.21	2.98		

Таблица 1.5. Список фаз из базы данных ICSD

Пр. гр. сим.	Z	Форм.ед.	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	α, °	β, °	γ, °
P63/MMC	2	$LiNbO_2$	2.9	-	10.46	90	90	120
P121/A1	8	$LiNbO_3$	9.433	8.226	6.213	90	90.228	90
R3CR	2	$LiNbO_3$	5.4934	5.4934	5.4934	55.915	55.915	55.915
I23	8	Li_3NbO_4	8.429	8.429	8.429	90	90	90
P121/C1	4	$LiNb_3O_8$	7.459	5.034	15.27	90	107.33	90
P121/A1	4	$LiNb_3O_8$	15.262	5.033	7.457	90	107.34	90
P-1	2	$Li_{16}Nb_4O_{18}$	15.21	8.815	5.858	109.8	101.4	87
P-1	1	Li_7NbO_6	5.3793	5.9194	5.3792	117.003	119.602	63.257
I-43M	8	Li_3NbO_4	8.412	8.412	8.412	90	90	90
P-3M1	4	$Li_{0.795}NbO_2$	2.9239	2.9239	20.913	90	90	120
FM-3M	1	Li_3NbO_4	4.214	4.214	4.214	90	90	90
P4322	4	$LiNbO_4Zn$	6.08	6.08	8.40	90	90	90

Таблица 1.6. Результаты индицирования: столбцы 1–6 – для структуры *R*3*c*; столбцы 7–12 – для решетки со сверхструктурой. Обозначения: d_o – экспериментальные значения межплоскостных расстояний; d_c – значения межплоскостных расстояний, рассчитанные по полученным в результате индицирования периодам решетки и индексам отражений (*hkl*)

a = 5.1494 Å; *b* =13.862 Å; *V* = 318.3 Å3						*a* = 10.301 Å; *c* = 13.876 Å; *V* = 1277 Å3						
1	2	3	4	5	6		7	8	9	10	11	12
do, Å	dc, Å	do-dc, Å	h	k	l	do, Å	dc, Å	do-dc, Å	h	k	l	
7.52491						7.52491	7.50807	0.01684	1	0	1	*
5.47881						5.47881	5.47843	0.00038	1	0	2	♦
5.15647						5.15647	5.15439	0.00208	1	1	0	~
4.50788						4.50788	4.46383	0.04405	2	0	0	•
4.20278						4.20278	4.24939	-0.04661	2	0	1	°
3.76110	3.75033	0.01077	1	0	2	3.76110	3.75404	0.00706	2	0	2	*

3.41621						3.41621	3.44262	-0.02640	1	1	3	
3.24131						3.24131	3.23364	0.00767	1	0	4	∨
3.02314						3.02314	3.03451	-0.01137	2	1	2	+
2.96424						2.96424	2.97589	-0.01164	3	0	0	◊
2.74090	2.73641	0.00449	1	0	4	2.74090	2.73922	0.00168	2	0	4	♦
2.57820	2.57474	0.00346	1	1	0	2.57820	2.57719	0.00101	2	2	0	~
2.31260	2.31034	0.00226	0	0	6	2.31260	2.31280	-0.00020	0	0	6	
2.25110	2.24913	0.00197	1	1	3	2.25110	2.25134	-0.00024	4	0	0	•
2.12440	2.12265	0.00175	2	0	2	2.12440	2.12469	-0.00029	4	0	2	
1.87630	1.87517	0.00113	2	0	4	1.87630	1.87564	0.00066	4	0	4	°
1.72010	1.71956	0.00054	1	1	6	1.72010	1.72131	-0.00121	3	3	0	
1.67370	1.67324	0.00046	2	1	1	1.67370	1.67484	-0.00114	4	2	1	
1.63840	1.63782	0.00058	2	1	2	1.63840	1.63940	-0.00100	4	2	2	
1.61580	1.61512	0.00068	1	0	8	1.61580	1.61682	-0.00102	2	0	8	∨
1.51630	1.51578	0.00052	2	1	4	1.51630	1.51726	-0.00096	4	2	4	+
1.48680	1.48653	0.00028	3	0	0	1.48680	1.48794	-0.00114	6	0	0	◊
1.44000	1.44026	-0.00026	2	1	5	1.44000	1.43902	0.00098	2	2	8	

Таким образом, наблюдаемые на рентгенограммах легированных и номинально чистых кристаллов ниобата лития слабые отражения – это сверхструктурные линии, запрещенные пространственной группой симметрии *R*3*c* решетки с периодами a = 5.1494 Å; c = 13.862 Å. При этом параметры дополнительных искажений, так же как и положение «лишних» линий в спектре КРС, не зависят от вида и концентрации легирующего катиона. Образование сверхструктуры приводит к удвоению периода а элементарной ячейки, то есть к гексагональной решетке, объем элементарной ячейки которой в 4 раза больше. Вполне возможно, что значительная часть наблюдаемых в спектре КРС многими авторами многочисленных малоинтенсивных «лишних» линий соответствует спектру фундаментальных колебаний этой сверхструктурной гексагональной решетки. Уместно также отметить, что, согласно рентгеноструктурным данным [2, 15], возможны две различные установки элементарной ячейки конгруэнтного кристалла ниобата лития: гексагональная (a = 5.150 Å, c = 13.816 Å) и ромбоэдрическая (a = 5.482 Å, α = 56° 08′). Таким образом, данные спектроскопии КРС и полнопрофильного рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что в нестехиометрических кристаллах ниобата лития формируется упорядоченная подрешетка дефектов, дающая свой вклад в спектр КРС и в рентгеновскую дифракцию в виде «лишних» (сверхструктурных) линий.

Глава 2

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ $LiNbO_3$, БЛИЗКИХ К СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМУ СОСТАВУ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЛЮСА K_2O

Имеющаяся на данный момент информация о пироэлектрических и электрических свойствах кристаллов, близких к стехиометрическому составу (NSLN), довольно разрозненна и противоречива. Температурная зависимость электрической проводимости и первичного пироэлектрического коэффициента кристаллов $LiNbO_3$, близких к стехиометрическому составу, выращенных из расплава с флюсом K_2O, подробно исследована в работе [1] в диапазоне температур 292-450К. Считается, что при Т ≅ 300К по мере приближения состава кристалла к стехиометрическому абсолютное значение первичного пироэлектрического коэффициента γ_1 уменьшается [2-5]. Однако исследование температурной зависимости $\gamma_1(T)$ кристаллов NSLN, выращенных из расплава с флюсом K_2O, в диапазоне температур 4.2-300 К [4] показало наличие аномалии γ_1 в окрестностях $T = 300$ К. Для $T > 300$ К данные отсутствуют. В работе [6] на основании экспериментального исследования кристаллов ниобата лития разной стехиометрии показано, что удельная электрическая проводимость в исследованном диапазоне температур подчиняется закону Аррениуса и (при фиксированной температуре) растет с уменьшением отношения Li/Nb в образце. Такая же тенденция наблюдалась в [7] – при исследовании электрических свойств серии образцов НЛ, полученных при разной температуре проведения VTE обработки и в [8] – при сравнении параметров конгруэнтного и VTE образца.

Известная на данный момент информация об электрической проводимости кристаллов $LiNbO_3$, близких к стехиометрическому составу, полученных разными способами, представлена в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Электрические свойства кристаллов $LiNbO_3$, близких к стехиометрическому составу (NSLN)

Образец	Метод получения	Диапазон температур, К	E_a, эВ	Метод*	Источник
NSLN	VTE	523–578	1.34 ÷ 1.49	dc	[7]
49.5 мол. % Li_2O	VTE	781–1173	1.44 ± 0.05	isp	[8]
NSLN	Керамика	571–781	0.78	dc	[9]
NSLN z-cut	VTE	727–1020	1.03	ac	[10]
NSLN	Флюс K_2O		1.10 ± 0.02	rph	[11]

49.6 мол. % Li_2O	Флюс K_2O	353–394	1.14 ± 0.02	rph	[12]
49.7 мол. % Li_2O	VTE	757–1020	0.90	isp	[13, 14]
49.0 мол. % Li_2O	–	689–1136	1.19	isp	[15]
NSLN, z-срез	Флюс K2O	362–476	1.0	dc	[16]

*dc – измерения по постоянному току, ac – измерения по переменному току, rph – релаксация фазовых голограмм, isp – импедансная спектроскопия.

Согласно [9], рост соотношения Li/Nb в кристалле сопровождается уменьшением энергии активации E_a электрической проводимости по постоянному току, и такое же заключение делается в [6]. Качественно противоположные результаты получены в [7, 8] – увеличение E_a при приближении состава кристалла к стехиометрическому. В то же время, согласно [10, 11], значения E_a в исследованных диапазонах температур для CLN и NSLN совпадают в пределах погрешности. Следует также отметить, что согласно [10, 11, 15], значение удельной проводимости при фиксированной температуре в NSLN образцах больше, чем в конгруэнтном ниобате лития, что противоречит выводу, сделанному в [6–8].

Как видно из табл. 2.1, электрическая проводимость близких к стехиометрическому составу кристаллов $LiNbO_3$ ранее исследовалась только в области доминирования ионной проводимости. Однако при температурах, близких к комнатной, где обычно проявляется электронный (поляронный или примесный прыжковый) вклад в проводимость [16], такие измерения ранее не проводились. Это не позволяет сопоставить соотношение объемной концентрации носителей разного типа и их подвижность в NSLN и номинально беспримесном CLN. В этой связи в работе [1] были проведены экспериментальные исследования пироэлектрических свойств и удельной электрической проводимости кристаллов ниобата лития, выращенных из расплава с флюсом K_2O в практически важном диапазоне температур 292–450 К. Кристаллы $LiNbO_3$ для исследования электрических свойств выращены модифицированным методом Чохральского с использованием флюса K_2O с добавкой в расплав, соответственно, 5.0 и 5.5 мас. % K_2O. Выращивание кристаллов проводили при малой скорости роста (~ < 0.25 мм/ч), а послеростовой отжиг кристаллической були – при 1200 °С в течение 20 часов. Монодоменизирование выполнялось методом высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении образцов со скоростью 20 град/час в температурном интервале ~ 1200–890 °С в условиях приложения электрического напряжения [17]. Некоторые характеристики этих образцов приводятся в табл. 2.2.

Таблица 2.2. Основные характеристики близких к стехиометрическим кристаллов $LiNbO_3$, полученных методом HTTSSG, использованных в экспериментах по исследованию электрических свойств

№	K_2O в шихте, мас. %	L_x, мм	L_y, мм	L_z, мм	Li_2O мол. %		N, %	
					[18]	[19]	[18]	[19]
1	5.0	6.97	2.28	7.96	49.55	49.66	0.298	0.216

2	5.5	8.33	6.26	1.79	49.70	49.77	0.199	0.153
3	5.5	8.33	2.33	10.41	49.70	49.77	0.199	0.153

Для всех образцов направление z совпадает с полярной осью кристалла c, а направление y – с неполярной осью b (гексагональная установка). Образцы № 2 и № 3 были вырезаны из одной були. В этой же таблице приведен расчет содержания Li_2O в соответствующих образцах и относительного количества дефектов Nb_{Li}: $N = n(Nb_{Li})/n(Nb_{Nb})$, проведенный согласно [18, 19].

Для выполнения измерений использовалась установка, позволяющая проводить прецизионные измерения по постоянному току, реальная чувствительность которой (~30 фА) лимитируется токами пироэлектрической природы (из-за нестабильности температуры образца) и нестабильностью источника высокого напряжения, которое прикладывается к исследуемому образцу. Измерения электрической проводимости проводились двухэлектродным методом. В режиме выполнения измерений проводимости кратковременная нестабильность температуры образца не превышала ±0.006 К/мин. Методика выполнения пироэлектрических измерений будет описана ниже. Измерительные электроды наносились на предварительно прошлифованные корундовым порошком соответствующие пары граней образца путем втирания индий-галлиевой эвтектики с последующим ее прижиганием при T ≅ 450 К. Перед проведением измерений поверхность образца обезжиривалась и обезвоживалась во избежание проявления поверхностной проводимости [20], а в термостате присутствовал предварительно обезвоженный силикагель.

Для прямого исследования пироэлектрических свойств сегнетоэлектриков обычно используется метод Байера-Раунди, основанный на регистрации изменения сторонних (экранирующих) зарядов, локализованных на полярных поверхностях образца при монотонном изменении температуры со скоростью V [21]. Электроды, нанесенные на полярные поверхности образца, при этом подключаются к внешнему резистору сопротивлением R.

С учетом коррекции на тепловое расширение кристалла выражение, связывающее первичный пироэлектрический коэффициент γ_1 с током I через нагрузочный резистор, будет иметь следующий вид [22]:

$$\gamma_1 = -\frac{dP(T)}{dT} = -\frac{I}{SV} + 2P(\alpha_a + \alpha_b) = \gamma' + 2P(\alpha_a + \alpha_b) \qquad (2.1)$$

где $P(T)$ – спонтанная поляризация кристалла, S – площадь полярных граней, T – температура, α_a и α_b – коэффициенты линейного температурного расширения по неполярным осям a и b, γ' – некорректированный первичный пироэлектрический коэффициент. При использовании этого метода принципиальным является то, что во избежание проявления вторичного пироэлектрического эффекта исследуемый образец должен иметь форму тонкой пластинки, а значение V – по возможности минимальным [23].

Результаты исследования температурной зависимости абсолютного значения $|\gamma'|$ для образцов № 1 и № 2 представлены на рис. 2.1 и 2.2.

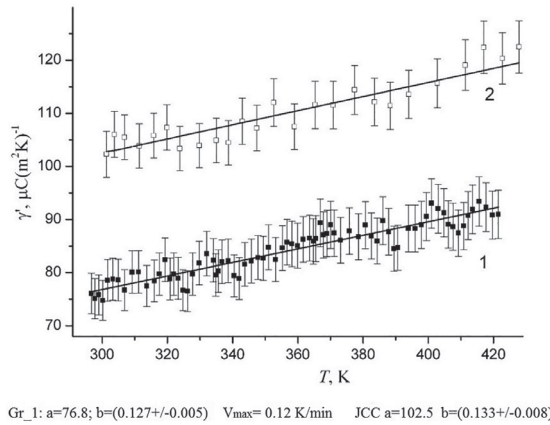


Рисунок 2.1. Температурная зависимость абсолютного значения некорректированного пироэлектрического коэффициента |γ'| для: (1) образца №1; (2) – CLN кристалла производства JCC

Измерения выполнялись при $V \cong (0.12–0.15)$ К/мин. На этих же рисунках приведены аналогичные зависимости |γ'|, полученные нами для коммерчески доступных образцов CLN оптического качества (Japan Ceramic Co и Crystal Technology Inc.). Видно, что у образцов № 1 и № 2 абсолютное значение γ' при $T = 300$ К действительно меньше, чем у CLN образцов, при этом температурная зависимость γ' хорошо описывается полиномом первого порядка: $\gamma'(T) = a_1 + a_2(T - 300)$, а аномалии пироэлектрического коэффициента, присущие некоторым образцам ниобата лития [4, 5, 23], не наблюдаются. Это свидетельствует о высокой степени монодоменизации исследованных образцов. Отметим, что у образца № 1, а также образцов CLN значения коэффициента a_2 очень близки и в среднем равны 0.133 $\mu C(m^2K^2)^{-1}$, а для образца № 2 составляют величину (0.105 ± 0.007) $\mu C(m^2K^2)^{-1}$.

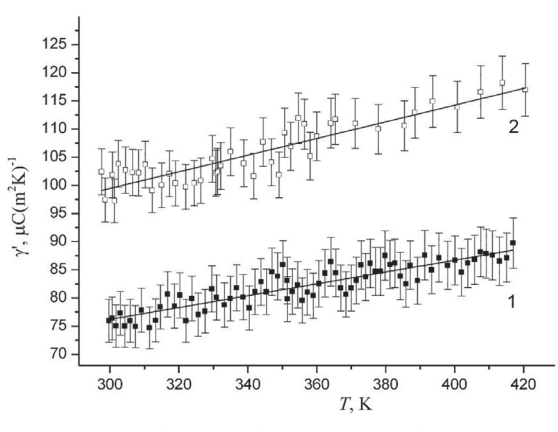


Рисунок 2.2. Температурная зависимость абсолютного значения некорректированного пироэлектрического коэффициента |γ'| для: (1) – образца № 2;(2) – CLN кристалла производства CTI

Известно, что электрическая проводимость кристаллов ниобата лития анизотропна [24], поэтому температурная зависимость удельной электрической проводимости NSLN образцов исследовалась как при приложении внешнего постоянного электрического поля вдоль полярного, так и вдоль неполярных направлений. Экспериментальные результаты приведены на рис. 2.3 и 2.4. Отметим, что в рамках погрешности измерений результаты, полученные для образцов № 2 и № 3, совпадают.

На этих же рисунках дополнительно показаны еще две зависимости σ(T) вдоль полярной оси z – $\sigma_z(T)$: полученная нами ранее для номинально беспримесного CLN образца [24] и известные данные для NSLN, выращенного из расплава с флюсом K_2O [15]. Примечательно, что результаты, полученные в [15], достаточно близки к зависимости $\sigma_z(T)$ образца № 2.

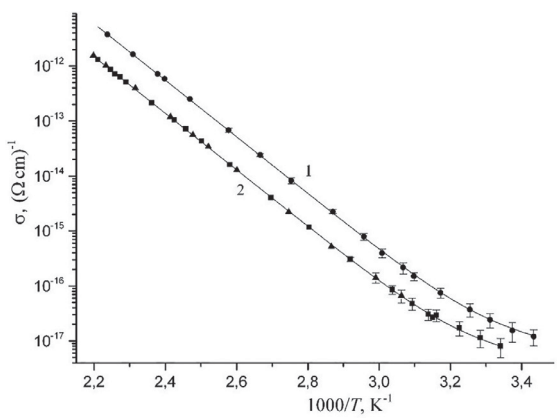


Рисунок 2.3. Температурные зависимости удельной электрической проводимости образца №1 (1) – вдоль полярного направления z; (2) – вдоль неполярных направлений. Треугольниками представлены данные для направления x

Полученные результаты показывают, что в исследованных образцах проводимость имеет смешанный ионно-электронный характер, причем в исследованном температурном диапазоне наблюдается только один тип подвижных ионов – H^+. Выражение для удельной электрической проводимости при наличии ионного и электронного вкладов будет иметь следующий вид:

$$\sigma = \sigma_H + \sigma_e = \left[\mu_H \cdot N_H \cdot \exp\left(-\frac{E_H}{k_0 T} \right) + \mu_e \,.\, N_{\text{eff}} \,.\, \exp\left(-\frac{E_e}{k_0 T} \right) \right] \cdot |e| \qquad (2.2)$$

где $|e|$ – модуль заряда электрона, μ_H и μ_e – подвижность протонов и электронов, соответственно, N_H – объемная концентрация ионов H^+, N_{eff} – эффективная объемная концентрация электронных ловушек. При этом $N_{\text{eff}} = (c_{D^-}^{-1} + c_{D^+}^{-1})^{-1}$, где c_{D^-} и c_{D^+} – соответственно, объемная концентрация заполненных и пустых электронных ловушек, а $\mu_H = eD_H^o / k_0 T$, где D_H^o – коэффициент диффузии протонов.

Аппроксимация экспериментальных результатов выражением (2.2) дает одинаковое значение E_H = (1.05±0.01) эВ для полярного и неполярного направлений образцов № 1, № 2 и № 3.

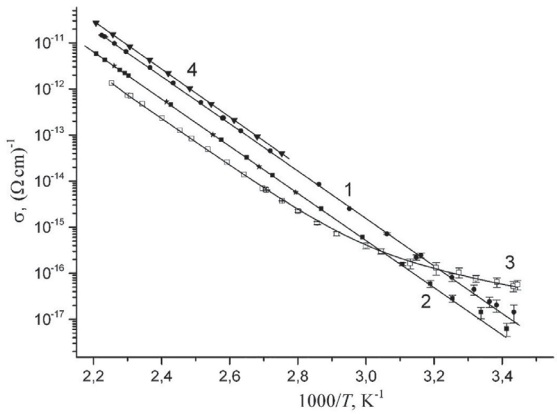


Рисунок 2.4. Зависимости удельной электрической проводимости: (1) – вдоль полярного направления образца № 2; (2) – вдоль x направления (звездочки) и y направления (квадраты) образца № 2; (3) зависимость $\sigma_z(T)$ для CLN; (4) – $\sigma_z(T)$ для NSLN согласно [15]

Отчетливое наличие электронного вклада в проводимость также демонстрируют зависимости $\sigma_y(T)$ и $\sigma_z(T)$ для образца № 1, где E_e = (0.28 ± 0.05) эВ. Однако «следы» этого вклада видны и в результатах, полученных для образца № 2. Отметим сильную анизотропию электрической проводимости NSLN образцов, причем при любой фиксированной температуре $\sigma_z > \sigma_y \cong \sigma_x$, в то время как для CLN $\sigma_y \cong \sigma_x > \sigma_z$ [24].

Из-за ряда отмеченных выше трудностей экспериментального характера измерение удельной электрической проводимости кристаллов ниобата и танталата лития при комнатной температуре проводится достаточно редко. Известные экспериментальные результаты, описывающие электрическую проводимость кристалла ниобата лития при температуре T = 300 К, представлены в табл. 2.3. В кристаллах ниобата лития с примесью Fe основным является электронный прыжковый механизм проводимости по парам ($Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$), а в номинально беспримесных – скорее всего поляронный, характеризующийся наличием в структуре короткоживущих поляронов малого радиуса (ПМР) Nb_{Li}^{4+} [25]. При сравнении полученных нами результатов и данных, представленных в табл. 2.3, видно, что проводимость NSLN образцов при T = 300 К существенно меньше, чем у исследованных ранее.

Таблица 2.3. Удельная электрическая проводимость и энергия активации кристаллов $LiNbO_3$ для полярного направления z при T = 300 К

Образец	σ, (Ом·см)$^{-1}$	E_a, эВ	Метод*	Источник
CLN	$\cong 1\times10^{-15}$	0.39 ± 0.02	dc	[16]
CLN	$\approx 3\times10^{-16}$	≈ 0.25	dc	[26]
CLN	2×10^{-16}	0.36 ± 0.02	dc	[20]
CLN	7.4×10^{-17}	0.33 ± 0.04	dc	[24]
LN: Fe (0.07 вес. %)	5.5×10^{-16}	0.33 ± 0.03	dc	[26]
LN: Fe (0.138 вес. %)	7.5×10^{-15}	0.28	rph	[27]
LN: Fe (0.5 вес. %)	5×10^{-12}	0.35	dc	[28]

Для дальнейшего анализа введем в рассмотрение температуру T'', при которой ионный и электронный вклады в проводимость одинаковы: $\sigma_H = \sigma_e$. Очевидно, что при этом справедливо следующее соотношение:

$$F = \frac{A}{B} = \frac{\mu_H \cdot N_H}{\mu_e \cdot N_{\text{eff}}} = \exp\left(\frac{E_H - E_e}{k_0 T'} \right) \tag{2.3}$$

Это выражение позволяет оценивать соотношение ионного и электронного вкладов в проводимость F в разных образцах при известных значениях E_H и E_e.

На рис. 2.5 приводятся результаты моделирования температурной зависимости $\sigma(T)$ при фиксированных значениях энергий активации (E_H = 1.05 эВ, E_e = 0.28 эВ), но при разных значениях A, B и F. Для одной из зависимостей указана характерная точка T''. Так как у всех исследованных образцов значение E_H одинаково, из сопоставления результатов измерения электрической проводимости в области доминирования ионной проводимости можно сделать достаточно точную оценку соотношения значений A в исследуемых образцах по сравнению с CLN образцом.

Анализ зависимостей $\sigma_x(T)$ и $\sigma_z(T)$ для CLN образца [11] показывает, что значение $1000/T''$ для них в пределах погрешности одинаково и составляет величину ~2.98 K^{-1} ($T''_0 \cong 336$ K). Введем нормированное соотношение $F'(T')$:

$$F'(T') = \frac{F(T')}{F(T'_0)}.$$

Расчетные зависимости $F'(T')$, полученные при разных значениях энергии активации E_e, приводятся на рис. 2.6.

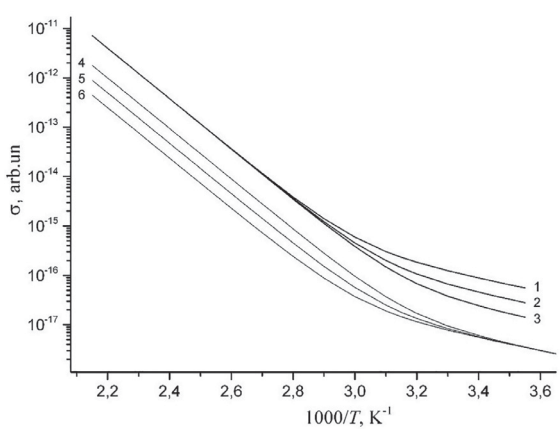


Рисунок 2.5. Результаты моделирования зависимости $\sigma(T)$, полученные при:
(1) $A = 0.8$, $B = 16\times10^{-13}$; (2) $A = 0.8$, $B = 8\times10^{-13}$; (3) $A = 0.8$, $B = 4\times10^{-13}$; (4) $A = 0.2$, $B = 1\times10^{-13}$; (5) $A = 0.1$, $B = 1\times10^{-13}$; (6) $A = 0.05$, $B = 1\times10^{-13}$. A и B – в ед. $(B\times\text{см}\times\text{с})^{-1}$

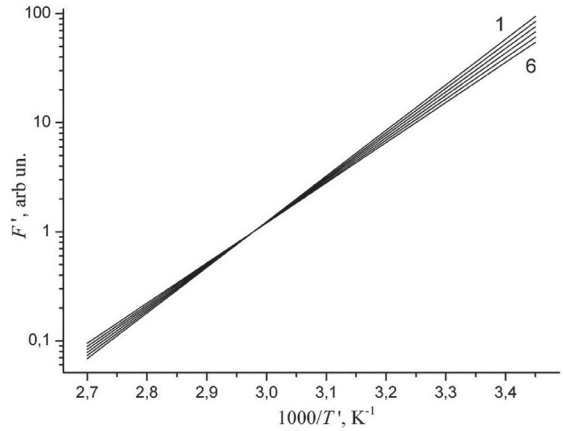


Рисунок 2.6. Зависимость нормированного параметра F' от характерной температуры T' для некоторых значений E_e: от 0.22 эВ (1) до 0.32 эВ (6) с шагом 0.02 эВ

Для удобства введем также нормированные значения $A' = A/A_o$ и $B' = B/B_o$, где A_o и B_o – значения коэффициентов, отвечающие зависимости $\sigma_x(T)$ для образца CLN. Таким образом, зная температуру T', можно оценить значение B'. Эти результаты приводятся в табл. 2.4. Полагая, что энергии активации проводимости данных образцов одинаковы, и пользуясь установленными значениями A' и B' при помощи выражения (2.2), можно промоделировать полученные экспериментальные данные и, минимизируя взвешенное среднеквадратичное отклонение, определить оптимальные значения B'. Исходные и оптимизированные значения B' также приведены в табл. 2.4. Результаты аппроксимации приводятся на рис. 2.7 и 2.8. Наглядно видно, что для неполярного направления наблюдается достаточно хорошее совпадение моделированных зависимостей и экспериментальных данных для всех трех образцов.

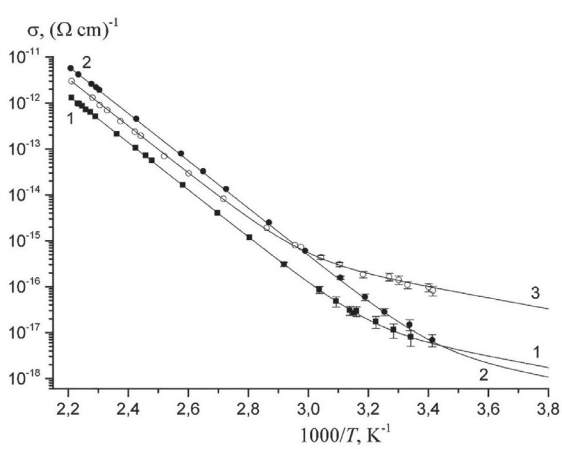


Рисунок 2.7. Температурная зависимость удельной электрической проводимости вдоль неполярного направления $\sigma_y(T)$ для: (1) образца № 1; (2) образца № 2; (3) кристалла конгруэнтного состава. Сплошные линии – результаты моделирования с оптимальными значениями A' и B', представленные в табл. 2.4

Таблица 2.4. Оценка анизотропии подвижности и относительной концентрации носителей в исследованных образцах

Образец	σ|400 К, (Ом·см)$^{-1}$	$\frac{(\mu_H)_z}{(\mu_H)_{x,y}}$	A'	1000/T, К$^{-1}$	F'	B'		$\frac{(\mu_e)_z}{(\mu_e)_{x,y}}$	<A'>	<B'>
						расчет по F'	оптим.*			
CLN z-ось	7.04×10^{-14}		0.73	2.98 ± 0.01	1	0.73				
CLN y-ось	9.69×10^{-14}	0.73	1	2.98 ± 0.01	1	1		≅ 0.73	0.91	0.91
№1, z-ось	1.74×10^{-13}		1.79	≅ 3.26	~ 13	~ 0.135	0.117			
№1, y-ось	4.47×10^{-14}	3.9	0.46	≅ 3.22	~ 9.5	~ 0.05	0.055	~ 2.12	0.90	~ 0.07
№2, z-ось	5.62×10^{-13}		5.79	~ 3.4	~ 50	~ 0.11	0.072			
№2, y-ось	1.77×10^{-13}	3.2	1.82	~ 3.4	~ 50	~ 0.03	0.033	~ 2.18	3.14	~ 0.042

* из оптимального аппроксимирования

Рассмотрим усредненное значение нормированного коэффициента B' для каждого образца: $\langle B'\rangle = (B'_x + B'_y + B'_z) / 3$. Соответствующие данные также приведены в табл. 2.4. При сравнении результатов расчета <B'> с данными табл. 2.2 видно, что проводимость NSLN в низкотемпературной области уменьшается быстрее, чем объемная концентрация антиструктурных ионов Nb_{Li}. Это связано с тем, что одновременно с уменьшением N увеличивается среднее расстояние между ближайшими Nb_{Li}, что приводит к дополнительному уменьшению N_{eff} [29]. Таким образом, полученные выше экспериментальные данные в области температур, близких к комнатной, целиком согласуются с предположением о поляронном характере проводимости номинально беспримесных кристаллов ниобата лития [25].

Наглядно видно, что рассчитанное аналогичным образом значение <A'> у образца № 2 существенно больше, чем у образца CLN. Это свидетельствует либо об увеличении объемной концентрации ионов H^+, либо об увеличении их подвижности. Известно, что интенсивность обратной диффузии лития из кристаллов $LiNbO_3$ при высокой температуре увеличивается по мере приближения состава кристалла к стехиометрическому [30]. Поэтому увеличение концентрации водорода в NSLN кристаллах может являться следствием частичной зарядовой компенсации за счет диффузии в кристалл ионов H^+ из атмосферы в процессе послеростового охлаждения кристаллической були.

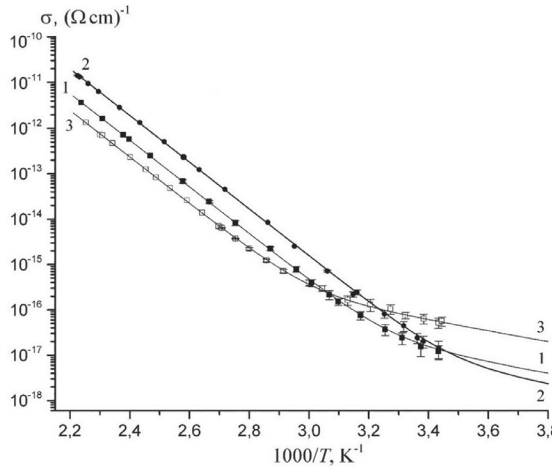


Рисунок 2.8. Температурная зависимость удельной электрической проводимости вдоль полярного направления $\sigma_z(T)$ для: (1) образца № 1; (2) образца № 2; (3) кристалла конгруэнтного состава.
Сплошные линии – результаты моделирования с оптимальными значениями коэффициентов *A*' и *B*', представленные в табл. 2.4

Таким образом, измерением электропроводности установлено, что при приближении состава кристалла $LiNbO_3$ к стехиометрическому наблюдается значительное увеличение протонного вклада в электрическую проводимость. Реальная причина этого может заключаться либо в существенном увеличении объемной концентрации атомов водорода в структуре кристалла, либо в прогрессирующем увеличении ионов H^+. Обе причины связаны с особенностями сложной дефектной структуры кристаллов $LiNbO_3$, обусловленными наличием в структуре гидроксильных групп и свободных протонов. Однако не исключено, что наблюдаемые эффекты свойственны только кристаллам, выращенным из расплава с флюсом K_2O, поэтому актуальным является проведение аналогичных сравнительных исследований для образцов NSLN, полученных другими способами.

Глава 3

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ КРИСТАЛЛОВ $LiNbO_3$

3.1. Особенности вторичной структуры и эффект фоторефракции номинально чистых стехиометрического и конгруэнтного кристаллов $LiNbO_3$

Большинство оксидных расплавов, в том числе и расплавы ниобата лития, характеризуются высокой электропроводностью, существенно зависящей от состава и температуры, что предполагает присутствие в расплаве носителей заряда: электронов, разнообразных заряженных ионных комплексов, обладающих различной химической активностью, а также отдельных ионов, собственных и примесных [1–6]. Из рис. 1.1 б видно, что на фазовой диаграмме Li_2O–Nb_2O_5 максимум на кривых ликвидуса и солидуса оказывается сильно сглаженным и положение дистектической точки не совпадает со стехиометрическим составом. Это свидетельствует о частичной диссоциации соединения [6]. Причем величина сдвига дистектической точки от ординаты с R = Li/Nb = 1 находится в прямой связи со степенью диссоциации и, соответственно, с электропроводностью расплава. Чем больше диссоциировано соединение, тем шире область гомогенности промежуточной фазы и тем больше точка максимума сдвигается в сторону от стехиометрического состава соединения [6]. В таких кристаллических системах должно наблюдаться монотонное изменение различных физических характеристик вдоль области гомогенности, и в ее пределах нет четко выраженного определенного состава, который бы характеризовался максимальным порядком в расположении ионов. Однако для кристалла ниобата лития в силу уникальных особенностей его строения как кислородно-октаэдрической структуры, в которой треть октаэдров вакантны (жесткий кислородный каркас и подвижная катионная подрешетка), наличия у него развитой вторичной структуры (лабильная подрешетка точечных и комплексных дефектов) наблюдается совсем иная ситуация.

Согласно фазовой диаграмме системы Li_2O–Nb_2O_5, стехиометрический состав ниобата лития располагается на границе, но в пределах области гомогенности (как при высоких температурах, так и при комнатной) и в первом приближении не является точкой, отличающейся какими-либо особыми свойствами. То есть стехиометрический состав является всего лишь одним из многочисленных составов в пределах области гомогенности. Однако необходимо отметить то, что при R = Li/Nb →1 упорядочение структурных единиц катионной подрешетки кристалла $LiNbO_3$ стремится к максимальному значению.

В катионной подрешетке идеальной структуры стехиометрического состава существует следующий порядок в расположении катионов и вакансий вдоль полярной оси: Li, Nb, вакантный октаэдр, и должны полностью отсутствовать точечные дефекты в виде рядом расположенных одноименных катионов. В том числе в идеальной структуре должны отсутствовать дефекты Nb_{Li}, являющиеся глубокими электронными ловушками, оказывающими существенное влияние на особенности вторичной структуры, распределение энергетических уровней в запрещенной зоне и во многом определяющие фоторефрактивные, электрические и другие важные свойства номинально чистого кристалла. И в этом смысле стехиометрический состав кристалла $LiNbO_3$ является особой концентрационной точкой. Кроме того, согласно фазовой диаграмме двойной системы Li_2O–Nb_2O_5, область гомогенности занимает диапазон от 44.5 до 50.5 моль. % Li_2O при 1460 К и от 49.5 до 50.5 моль % Li_2O при 293 К [7], рис. 1.1 б. То есть при комнатной температуре стехиометрический кристалл находится в состоянии, близком к метастабильному, поскольку его состав находится на границе области гомогенности. В этой связи актуальны задачи получения высокосовершенных кристаллов стехиометрического состава, характеризующихся минимальным количеством дефектов Nb_{Li}, задачи точного определения стехиометрии номинально чистого кристалла $LiNbO_3$, а также задачи разработки методов определения соответствия реальных кристаллов, выращенных методом Чохральского разными способами, составу и высокосовершенной структуре кристалла стехиометрического состава.

Прямое определение состава (содержания лития, ниобия, примесных катионов) кристалла $LiNbO_3$ методами химического анализа ограничено невысокой точностью существующих в настоящее время методов определения. Поэтому состав кристалла $LiNbO_3$ обычно контролируется разными физическими методами (в значительной степени являющихся косвенными) по величине избранной физической характеристики, зависящей от состава. Для этой цели обычно применяются такие параметры, как температура Кюри [8–11], величина двулучепреломления [8], температура фазового синхронизма при генерации второй гармоники [8,12, 13], ширины линий ЯМР и линий спектра комбинационного рассеяния света [9, 14–20], параметры решетки [9, 16, 21–24], положение края фундаментального поглощения [14, 25–31]. Причем для получения надежных результатов важно использовать комплекс методов. Наибольшее распространение получили оптические методы определения состава кристалла $LiNbO_3$. Однако их существенным недостатком является зависимость от длины волны и влияние эффекта фоторефракции.

Необходимо отметить, что точность многих физических методов определения состава кристалла ниобата лития существенно ограничивается значительной зависимостью большинства его физических свойств, в том числе и степени размытости максимума на кривой ликвидус-солидус, от степени собственного структурного совершенства кристалла (вторичной структуры) и присутствия в структуре неконтролируемых следовых количеств примесей, таких как B, K и др., не способных входить в кислородные октаэдры структуры кристалла, но определенным образом структурирующих расплав

и изменяющих его физические характеристики, табл. 3.1 [6, 32]. И тогда эти методы могут, естественно, давать разные результаты для кристаллов, отличающихся состоянием дефектности (вторичной структуры), даже при одинаковом в них отношении R = [Li]/[Nb] [6, 32]. Кроме того, в кристаллах $LiNbO_3$ с низким эффектом фоторефракции на положение края оптического поглощения, проводимость, фоторефрактивный эффект и фотоиндуцированное рассеяние света может влиять дефицит кислорода в кислородной подрешетке и наличие примесей, создающих оптически активные энергетические подуровни в запрещенной зоне [25, 33, 34]. Корректность голографического метода определения величины R зависит, в первую очередь, от наличия фоторефрактивных примесей (или любых примесей, изменяющих показатель преломления) [35–37]. То же самое можно сказать и о методах, основанных на использовании явления ГВГ [35–38].

Таблица 3.1. Концентрация посторонних примесей в шихте ниобата лития (ТУ 0.027.039), синтезированной в ИХТРЭМС КНЦ РАН

Концентрация примесей, вес. % $\times 10^{-4}$																		
Mn	Mg	Pb	Sn	Ni	Cr	V	Cu	Co	Bi	Mo	Ti	Si	Ca	Fe	Sb	Al	Te	Zr
1	1	1	1	1	1	1	1	4	4	4	5	10	10	10	10	10	10	30

Некоторые неоднозначности в точном определении состава кристалла $LiNbO_3$, как фазы переменного состава, заложены в исходных компонентах и в особенностях технологии шихты ниобата лития. Так, одной из причин существенного разброса результатов при определении конгруэнтного состава кристалла может служить неконтролируемый дефицит кислорода в исходной пятиокиси ниобия, используемой для приготовления шихты, связанный с нарушением ее стехиометрии вследствие сосуществования нескольких полиморфных модификаций [39, 40]. Такой неучтенный дефицит вносит неопределенность в отношение R = [Li]/[Nb] уже на стадии приготовления исходной реакционной смеси. Соответственно, исследователи, использующие пятиокись ниобия разных марок и фирм, могут получать неодинаковые результаты при прочих равных условиях. Важной причиной, оказывающей влияние на разброс результатов, может быть неравномерная летучесть основных компонентов, что в зависимости от термической предыстории (режимов синтеза шихты и времени высокотемпературных измерений) может приводить к изменению отношения R = [Li]/[Nb] в расплаве в процессе роста кристалла. В этом вопросе также нет полной ясности. Если в работах [39, 40] учитываются только потери лития, то в работе [41] сообщается об изменении отношения R в сторону недостатка по ниобию при длительной экспозиции расплава в окислительных условиях. При использовании технологий шихты, использующих не Nb_2O_5, а прекурсор Nb_2O_5:Me (Me-легирующий элемент), характеристики расплава могут существенно изменяться вследствие присутствия остатков не полностью прореагировавших органических веществ [42].

В идеальном случае наиболее упорядочена должна быть структура кристаллов ниобата лития стехиометрического состава (R = 1). В идеальном

кристалле порядок чередования катионов вдоль полярной оси должен быть следующим: Li^+, Nb^{5+}, вакантный октаэдр. Однако даже для случая стехиометрического состава, когда потенциально возможно максимальное заполнение литиевых и ниобиевых позиций в идеальной структуре, порядок чередования катионов и вакансий в катионной подрешетке реальных кристаллов $LiNbO_3$ заметно отличается от идеального. Так, рентгеноструктурный анализ показывает, что размеры элементарных ячеек стехиометрических кристаллов более соответствуют такому строению, когда имеется некоторое количество вакансий на позициях ионов Li^+, а определенное количество ионов Nb^{5+} может замещать ионы Li^+ и находиться в вакантных кислородных октаэдрах [35, 43]. Об этом свидетельствуют также спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН-групп, указывающие на существование нескольких позиций атомов водорода в структуре кристалла [19, 44–54]. Это обусловлено, вероятно, не только неравновесностью процессов кристаллизации при формировании структуры реальных кристаллов ниобата лития, но и фундаментальными особенностями формирования структуры фаз переменного состава вообще [1, 6, 35]. Широкая область гомогенности требует наличия протяженного пологого участка кривой зависимости свободной энергии от состава около экстремальной точки [1]. Такая форма кривой реализуется только при большой концентрации различного рода структурных дефектов, точечных и комплексных, т. е. при высокой степени собственного беспорядка в кристаллической решетке – вакансий, взаимозамещений катионов в катионной подрешетке и т. д. [1, 6, 35]. Ситуация, когда все позиции в идеальной структуре заняты соответствующими катионами в этих системах, не может иметь места даже при наличии потенциальной возможности идеального упорядочения структуры [6, 32].

Тем не менее кристаллы стехиометрического состава (R = [Li]/[Nb] = 1) обладают более упорядоченной катионной подрешеткой, чем кристаллы обедненные литием, для которых отношение R = [Li]/[Nb] < 1. Кристаллы ниобата лития с R > 0.946, в том числе и кристаллы, близкие к стехиометрическому составу, могут выращиваться из расплавов, существенно обогащенных литием. При этом содержание лития в расплаве всегда намного больше, чем в кристалле. Как уже упоминалось выше, близкие к стехиометрическому составу кристаллы небольшого размера выращивают обычно из большого обьема расплава с содержанием Li_2O 58.6 моль. % при малой скорости роста, обеспечивающей диффузию в расплав избыточного компонента, которым обогащается расплав вблизи фронта кристаллизации [35]. Однако выращивание таким способом стехиометрических кристаллов достаточно больших размеров существенно затруднено вследствие значительной неоднородности состава по длине були, возникающей в процессе роста, что обычно приводит не только к растрескиванию кристалла, но и большому разбросу его физических параметров [35]. В настоящее время близкие к стехиометрическому составу номинально чистые кристаллы $LiNbO_3$ выращивают также из конгруэнтного расплава с добавлением щелочного растворителя (флюса), содержащего оксиды щелочных металлов K_2O, Rb_2O, Cs_2O (метод HTTSSG – High temperature top seeded solution growth) [19, 26, 55–57]. При этом, чаще всего в качестве флюса, используется именно

K_2O. Метод выращивания из расплава с 58.6 мол. % Li_2O, ввиду высокой неоднородности состава и показателя преломления по объему выращенного кристалла, в настоящее время в промышленности не используется. Метод HTTSSG позволяет из конгруэнтного расплава получать монокристаллы высокой степени композиционной однородности. Однако этот способ получения, в силу особенностей дефектов и физических характеристик стехиометрических и близких к стехиометрическим монокристаллов существенно сложнее и сравнительно мало изучен (имеются лишь единичные публикации [19, 26, 55–57]), чем способ получения кристаллов из расплава с 58.6 мол. % Li_2O. При выращивании кристалла $LiNbO_3$ с добавлением флюса K_2O из расплавов, в которых отношение Li/Nb соответствует составу конгруэнтного плавления, кристалл с Li/Nb ≈1 (согласно данным работ [19, 26, 55–57] может быть получен, если содержание K_2O в расплаве составляет ~6.0 мас. %). Однако при этом в структуре такого кристалла атом водорода занимает три позиции, то есть подрешетка атомов водорода, заметно влияющая на электрические и фоторефрактивные свойства кристалла, разупорядочена. Согласно данным работы [19], получение высокосовершенных стехиометрических кристаллов $LiNbO_3$, в которых атом водорода занимает только одну позицию и локализован на полярной оси кристалла, возможно при существенно больших концентрациях K_2O.

Кристалл ниобата лития любого состава обладает эффектом фотоиндуцированного изменения показателей преломления (эффект фоторефракции, optical damage) [31, 59], который сопровождается существенным искажением фронта и поляризации электромагнитной волны, проходящей через кристалл. Под действием лазерного излучения, проходящего через кристалл $LiNbO_3$, в месте прохождения луча в кристалле происходит локальное изменение показателя преломления [31, 58, 59]. Причем необыкновенный показатель преломления n_e изменяется существенно больше, чем обыкновенный n_o, рис. 3.1. После прекращения действия лазерного излучения в кристалле может оставаться область (трек) с измененным показателем преломления, которая может существовать длительное время, рис. 3.2.

При эффекте фоторефракции в кристалле $LiNbO_3$ может происходить значительная деструкция и прерывистая траектория сфокусированного возбуждающего эффект лазерного луча, рис. 3.3 а, б. Известно, что для определенных типов кристаллических структур, соответствующих так называемым гиротропным кристаллам, наблюдается эффект вращения плоскости поляризации при распространении поляризованного лазерного луча в определенных кристаллографических направлениях. В частности, такой эффект наблюдался ранее в [60] в кристаллах парателлурита, характеризующегося точечной группой 422 и проявляющего эффект гиротропии с довольно высоким коэффициентом удельного врашения плоскости поляризации (100–300 град/мм в видимой области спектра), величина которого зависела от длины волны лазерного излучения. Измерения удельного вращения в этом кристалле проводились при фотографировании траектории лазерного луча, распространяющегося вдоль оптической оси кристалла в направлении, перпендикулярном этой оси. При этом наблюдалась прерывистая траектория лазерного луча. Такой эффект был объяснен тем, что для некоторых

областей кристалла направление поляризации излучения оказывалось совпадающим с направлением наблюдения. Здесь необходимо отметить, что при распространении интенсивного лазерного излучения в прозрачных диэлектрических кристаллах могут происходить различные оптические процессы: спонтанное и вынужденное комбинационное рассеяние света, двухфотонно-возбуждаемая фотолюминесценция, удвоение частоты лазерного излучения и др. [61].

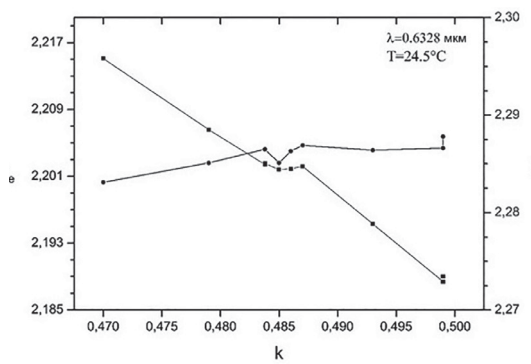


Рисунок 3.1. Зависимость обыкновенного (n_o) и необыкновенного (n_e) показателей преломления номинально чистого кристалла $LiNbO_3$ от отношения k=Li/(Li+Nb). По данным работы [58]

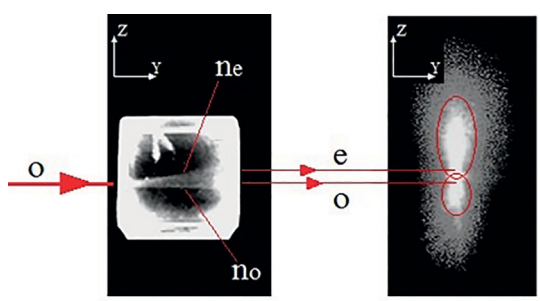


Рисунок 3.2. Распространение лазерного излучения в кристалле $LiNbO_3$ и его проекция на экран: *o* – обыкновенный луч, *e* – необыкновенный луч

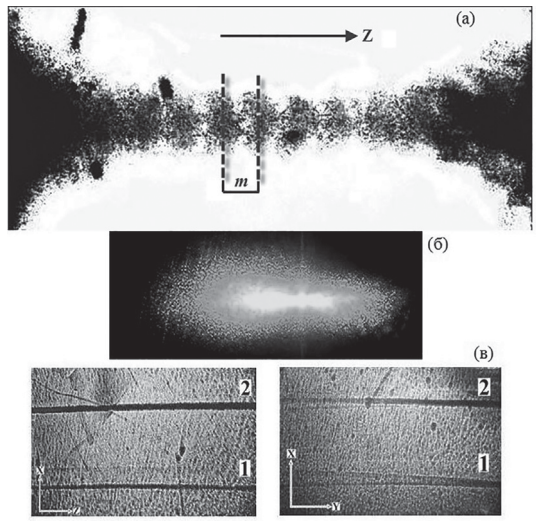


Рисунок 3.3. Фотографии прерывистой структуры сфокусированного лазерного луча (а), лазерного пятна на выходе из кристалла (б) и лазерного трека в стехиометрическом кристалле ($LiNbO_{3стех}$), выращенном из расплава с 58.6 мол. % Li_2O (в). (λ=514.5 нм). Лазерный луч направлен вдоль полярной оси кристалла; $m \approx 0.33$ мм

Рис. 3.3 а иллюстрирует прерывистый вид траектории в области фокусировки интенсивного лазерного излучения в монокристалле $LiNbO_3$. Как видно из этого рисунка, период модуляции составляет 0.33 мм. При этом прерывистая структура луча наблюдается в основном в области фокальной перетяжки. Эффект наблюдается только для стехиометрического кристалла, выращенного из расплава с содержанием 58.6 мол. % Li_2O. Для стехиометрических кристаллов, полученных другими способами, конгруэнтного и легированных широким спектром различных металлических элементов конгруэнтных кристаллов эффект прерывистой траектории не обнаружен [61]. Отметим, что большая интенсивность сфокусированного лазерного излучения в области фокальной перетяжки может приводить к формированию связанных состояний [61] двух фотонов (баундтонов), движущихся по кристаллу и распадающихся на два фотона. Таким образом, прерывистая траектория лазерного луча может реализоваться не только в гиротропных кристаллах. Такой эффект может быть обусловлен формированием связанных состояний двух фотонов в результате различных нелинейно-оптических процессов: двухфотонного поглощения, вынужденного комбинационного рассеяния и др.

Эффект фоторефракции обусловлен наличием в структуре кристалла фотоэлектронов и возникает в освещенной области кристалла в результате пространственного переноса электронов (дрейфа или диффузии) и их последующего захвата на глубокие энергетические уровни с образованием поля пространственного заряда E_{gc}. Образование поля E_{gc} приводит к изменению показателей преломления. В нецентросимметричном кристалле это происходит за счет линейного электрооптического эффекта [31]. При этом необыкновенный показатель преломления n_e изменяется намного больше,

чем обыкновенный n_o. В кристаллах $LiNbO_3$ любого состава преобладает фотовольтаический механизм фоторефракции. Однако с изменением состава кристалла отношение фотовольтаической и диффузионной компонент механизма фоторефракции также изменяется (см раздел 3.6) [62–75]. После прекращения действия лазерного излучения в месте прохождения лазерного луча в кристалле может длительное время оставаться область (трек) с измененным показателем преломления, рис. 3.3 в.

Существует несколько моделей описания природы возникновения фоторефрактивного эффекта [31, 77–84]. Как правило, фоторефрактивный эффект в сегнетоэлектрических материалах, подобных ниобату лития, связывают с несколькими основными независимыми механизмами: с аномальным фотовольтаическим эффектом; с оптической перезарядкой центров, обуславливающих изменение спонтанной поляризации; с экранированием спонтанной поляризации, которое сопровождается формированием полей объемных зарядов; с диффузией носителей зарядов из освещенной области [31, 77–84]. Однако практически все модели являются одноцентровыми и не принимают во внимание состояние дефектной структуры кристалла, а проявление эффекта фоторефракции объясняют возникновением внутреннего поля, которое приводит к изменению характера двулучепреломления [79–84]. Так, модель Чена [84] рассматривает происходящие процессы следующим образом. При воздействии лазерного излучения в освещенной области кристалла появляются фотовозбужденные электроны, которые под действием поля E_s диффундируют к положительному полюсу P_s, оставляя за собой положительно заряженные ловушки. На границе освещенной области происходит захват электронов свободными ловушками из-за отсутствия фотовозбуждения. Вследствие низкой температуры не возникает вторичное возбуждение, поэтому происходит пространственное разделение зарядов, образование локального поля пространственного заряда, которое приводит к локальному изменению показателя преломления Δn. Изменение показателя преломления прямо пропорционально плотности мощности падающего излучения. Согласно модели Амодея [81, 82], внутреннее поле E_g связано с термодиффузией. В этой модели предпологается два механизма, которые ответственны за движение электронов: дрейф под действием внутреннего поля и диффузия электронов. Таким образом, возбужденные свободные носители образуют пространственно неоднородный ток, который приводит к образованию пространственного заряда. В фотовольтаических моделях Гласса и Фридкина [80, 83, 85–87] возникновение внутреннего поля E_g в освещенном кристалле связано с анизотропией процессов возбуждения и захвата электронов вдоль и против направления спонтанной поляризации Ps. Было обнаружено, что ток, который Чен в своей модели [84] определил как переходный, протекает стационарно в режиме короткозамкнутых электродов и может генерировать аномально большое фотонапряжение, превышающее ширину запрещенной зоны на 2–4 порядка. Данный эффект получил название: аномальный фотовольтаический эффект (АФВЭ) или аномальный фотогальванический эффект (АФГЭ) [80, 83]. Джонстоном был предложен поляризационный механизм фоторефрактивного эффекта, не требующий необходимости образования какого-либо внутреннего поля [88]. Согласно этой модели, при освещении

сегнетоэлектрика возникает локальное изменение спонтанной поляризации, приводящее к изменению двулучепреломления. В данной модели необходимо учитывать, что дипольный момент примесей в кристалле ниобата лития, обладающих зарядом одного знака, зависит от выбора начала координат [88].

В номинально чистых и легированных кристаллах ниобата лития фотовольтаический механизм является преимущественным механизмом фоторефракции. Электроны, связанные с собственными или примесными дефектами, под действием света переходят из запрещенной зоны в зону проводимости, где они, перемещаясь в электрическом поле или за счет диффузии, захватываются ловушками. При этом образуются сильные нескомпенсированные электрические поля. Появление таких полей приводит к изменению показателей преломления в нецентросимметричном кристалле за счет линейного электрооптического эффекта [31].

В двухцентровой модели фоторефрактивного эффекта [31, 77, 78] выдвигается предположение, что в процессах переноса заряда участвует не только основной центр рекомбинации фотоносителей, но и более мелкий уровень захвата фотоносителей, который в равновесном состоянии не заполнен. Вклад этих мелких ловушек в перенос фотоносителей будет проявляться при высокой интенсивности возбуждающего излучения, когда концентрация неравновесно заполненных мелких ловушек станет сравнимой с концентрацией донорного центра. Такими мелкими ловушками, или фоторефрактивными центрами, в монокристалле ниобата лития могут быть разнообразные собственные и примесные дефекты структуры.

В настоящее время эффект фоторефракции в кристаллах $LiNbO_3$ разного состава, номинально чистых и легированных, хорошо исследован. Обзоры исследований даны в работах [31, 62, 78]. Для регулирования эффекта фоторефракции кристалл обычно легируют катионами металлов с постоянной валентностью (Mg^{2+}, Zn^{2+}, Gd^{3+} и др., «нефоторефрактивные» катионы) или многозарядными катионами (Fe, Cu, Rh и др., «фоторефрактивные» катионы), изменяющими свое зарядовое состояние под действием света. На ранних стадиях эффект фоторефракции в кристаллах ниобата лития исследовался в основном на сильно фоторефрактивных кристаллах, легированных многозарядными катионами Fe, Cu, Rh и др. Это было связано с возможным применением кристаллов $LiNbO_3$:Fe и $LiNbO_3$:Cu для голографической записи информации. При этом процесс переноса зарядов для сильно фоторефрактивных кристаллов, таких как $LiNbO_3$:Fe и $LiNbO_3$:Cu, в которых присутствует только один сильно доминирующий центр фоторефракции, удовлетворительно описывается в рамках «одноцентровой» модели [31, 77, 78, 85]. Однако при высоких интенсивностях лазерного излучения, а также для номинально чистых и легированных кристаллов $LiNbO_3$ с низким эффектом фоторефракции, характеризующихся низким содержанием точечных дефектов Nb_{Li} (первичных ловушек электронов) и множеством мелких электронных (вторичных) ловушек приблизительно одинакового уровня, одноцентровая модель перестает работать. Необходимо отметить, что концентрация вторичных ловушек электронов в таких кристаллах весьма высока (10^{18} – 10^{19} см$^{-3}$), но все-таки на порядок меньше, чем концентрация дефектов Nb_{Li} в чистом конгруэнтном кристалле $LiNbO_3$ [31, 42, 78].

Концентрационное влияние легирующего катиона на физические характеристики (в том числе и на эффект фоторефракции) и особенности дефектной (вторичной) структуры кристалла $LiNbO_3$, как правило, носит скачкообразный (пороговый) характер [31, 89]. Это связано с тем, что в области концентрационных порогов существенно и скачком изменяются структура расплава и механизм вхождения легирующего катиона в структуру кристалла [31, 42, 89–92]. Однако концентрационный порог нельзя классифицировать как фазовый переход, поскольку при его прохождении осуществляется столь тонкая перестройка структуры кристалла, при которой пространственная группа симметрии его элементарной ячейки не изменяется. Для более тонкого регулирования эффекта фоторефракции иногда осуществляют двойное легирование кристалла [31, 42].

При легировании существенно изменяется состояние вторичной структуры кристалла (подрешетка дефектов). Для получения максимально структурно и композиционно однородных монокристаллов с низким эффектом фоторефракции, особенно крупногабаритных кристаллов, важен выбор «нефоторефрактивных» добавок, эффективность которых проявляется уже при низких концентрациях легирующего компонента. Но максимальное подавление фоторефракции в кристалле $LiNbO_3$ происходит, когда концентрация «нефоторефрактивной» легирующей добавки близка к пороговому значению и выше порогового значения, что связано, по мнению авторов работ [31, 42, 78, 89, 92], с практически полным вытеснением легирующими катионами собственных точечных дефектов Nb_{Li}, являющихся наиболее глубокими электронными ловушками в беспримесном кристалле. Однако при высоких уровнях легирования существенно повышается композиционная неоднородность кристалла [42, 62, 91]. Концентрация дефектов Nb_{Li} в конгруэнтном кристалле составляет 10^{19}–10^{20} см$^{-3}$ (≈ 6.0 мас. %) [21, 93]. Расчеты методом компьютерного моделирования, выполненные в работе [94], показывают, что энергия захвата электрона ловушкой Nb_{Li} равна –1.4 эВ. В тоже время эти расчеты дают на порядок меньшую величину энергии захвата электронов кислородной вакансией: –0.16 эВ.

Обычно для понижения эффекта фоторефракции кристалл $LiNbO_3$ легируют «нефоторефрактивными» металлическими катионами Zn, Mg, In и др., не изменяющими свой заряд под действием оптического излучения. Принято считать, что влияние «нефоторефрактивных» металлических катионов на свойства кристалла $LiNbO_3$ основано только на «регулировании» ими концентрации и особенностей локализации в катионной подрешетке кристалла точечных дефектов Nb_{Li}, V_{Li} и др. При этом не учитываются связанные с ними более сложные молекулярные комплексные дефекты типа Nb_{Li}–OH, V_{Li}–OH, M_{Li}–OH (M – примесный металл) и др., обусловленные наличием в структуре водородных связей [31, 35, 95–97]. Наличие таких комплексных дефектов в структуре кристалла $LiNbO_3$ существенно влияет на многие его физические характеристики. В частности, хорошо известно, что присутствие в структуре кристалла атомов водорода повышает проводимость кристалла и снижает эффект фоторефракции [59, 98].

Считается, что точечные дефекты Nb_{Li}, наряду со следовыми количествами примесей многозарядных переходных металлов, являющиеся глубо-

кими ловушками электронов, наиболее сильно влияют на эффект фоторефракции в номинально чистых кристаллах $LiNbO_3$ [31, 59]. Это утверждение не является понятным. Следуя этой логике рассуждения, кристалл $LiNbO_3$ стехиометрического состава должен обладать минимальным эффектом фоторефракции, поскольку в нем отсутствуют точечные дефекты Nb_{Li}. Однако эффект фоторефракции в стехиометрическом кристалле, согласно литературным данным [42, 62–75], существенно зависит от технологии получения шихты и монокристаллов, и в кристаллах стехиометрического состава, полученных по разным технологиям, он выше, чем в конгруэнтном кристалле. Полученные нами результаты также подтверждают выводы работ [59, 99, 100] об увеличении фоторефракции в кристалле $LiNbO_3$ с ростом в нем концентрации лития, т. е. при $R = Li/Nb \rightarrow 1$. Однако здесь все также зависит от интенсивности возбуждающего лазерного излучения.

Распространение лазерного излучения в фоторефрактивных кристаллах всегда сопровождается эффектом фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) [62, 76, 101]. ФИРС в кристалле $LiNbO_3$ является следствием усиления затравочного рэлеевского рассеяния на фотоиндуцируемых неоднородностях плотности кристалла с измененным показателем преломления за счет энергообмена с излучением накачки [102]. Характеристики спекл-структуры индикатрисы ФИРС существенно зависят от длины волны, интенсивности, поляризации и других характеристик излучения накачки, а также от особенностей вторичной структуры и физических свойств кристалла. Механизм усиления рэлеевского ФИРС имеет голографическую природу, то есть ФИРС возникает только в случае воздействия на фоторефрактивный кристалл когерентным излучением [76, 102]. На рис. 3.4 приведены спекл-структуры индикатрисы ФИРС в стехиометрических кристаллах $LiNbO_3$, полученных по разным технологиям. Видно, что угол раскрытия спекл-структуры ФИРС (эффект фоторефракции) для кристалла, выращенного из расплава с 58.6 мол. % Li_2O, существенно больше, чем для стехиометрических кристаллов, полученных по технологии HTTSSG (High temperature top seeded solution growth), и существенно меньше, чем для конгруэнтного кристалла.

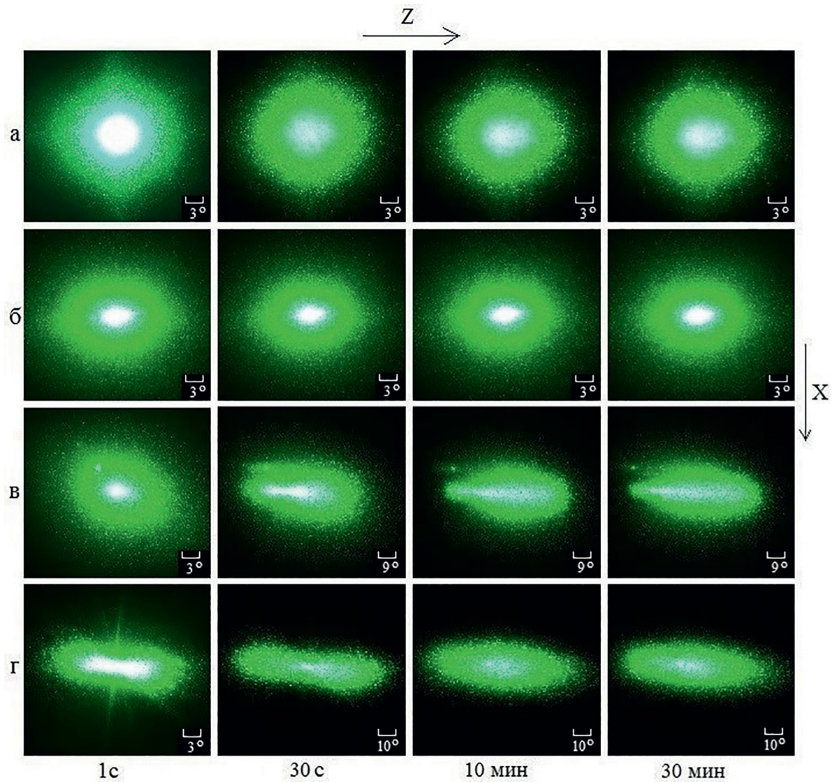


Рисунок 3.4. Картины ФИРС кристаллов: а) $LiNbO_{3конг}$; б) $LiNbO_{3стех}$(4.5 мас. % K_2O); в) $LiNbO_{3стех}$(6.0 мас. % K_2O); г) $LiNbO_{3стех}$. λ_0 = 532 нм, P = 160 мВт

Важной особенностью вторичной структуры кристалла $LiNbO_3$ является то, что помимо дефектов Nb_{Li}, являющихся глубокими ловушками электронов, в катионной подрешетке кристалла $LiNbO_3$ существует множество других точечных дефектов в виде мелких ловушек электронов, расположенных в разных позициях, также влияющих на эффект фоторефракции в кристаллах с низким эффектом фоторефракции [31, 42, 59, 103]. Необходимо отметить, что легирование металлическими катионами в значительных концентрациях неизбежно приводит к существенному повышению композиционной неоднородности и общей дефектности монокристалла [31, 35, 42, 95, 97, 104, 105], также влияющих на эффект фоторефракции.

Изменения во вторичной структуре номинально чистого кристалла $LiNbO_3$, возникающие при изменении величины R = Li/Nb, вызывают серьезные изменения в его электронной подрешетке (подсистеме зарядов) [62–75]. Последний факт указывает на особую роль собственных и примесных дефектов (точечных и комплексных) с локализованными на них электронами в формировании электрических и нелинейно-оптических свойств монокристалла, в частности в формировании таких важных физических свойств как эффект фоторефракции и величина коэрцитивного поля. В самом общем случае здесь наблюдается следующая закономерность: увеличе-

ние упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристалла $LiNbO_3$ вдоль полярной оси при R = Li/Nb → 1 (т. е. уменьшение внутренней потенциальной энергии кристалла) всегда сопровождается увеличением дефектности вторичной структуры кристалла в целом [105]. То есть уменьшение внутренней потенциальной энергии кристалла приводит к увеличению энтропийного фактора, ответственного за беспорядок во вторичной структуре (подрешетке дефектов) кристалла. Это утверждение объясняет тот факт, почему эффект фоторефракции в кристалле стехиометрического состава, в котором отсутствуют точечные дефекты Nb_{Li} (являющиеся наиболее глубокими ловушками электронов и, по мнению многих авторов, ответственные за эффект фоторефракции [31, 59, 76, 89, 92]), в кристалле стехиометрического состава существенно больше, чем в конгруэнтном кристалле. Утверждение, видимо, справедливо и для легированных кристаллов $LiNbO_3$. Однако следует иметь в виду, что большая величина эффекта фоторефракции в номинально чистых стехиометрических кристаллах по сравнению с конгруэнтными может быть обусловлена разной локализацией следовых количеств фоторефрактивных катионов Fe в структуре этих кристаллов. Так, в работе [106] показано, что в стехиометрическом кристалле катионы Fe локализуются преимущественно в позициях катионов Nb, что приводит к резкому увеличению проводимости, а в конгруэнтных кристаллах – преимущественно в вакантных октаэдрах идеальной структуры. Эти факты позволяют предположить, что в стехиометрическом кристалле, в отличие от конгруэнтного, существует концентрационный микропорог, при котором кардинально изменяется механизм вхождения следовых микроколичеств неконтролируемых примесей Fe в катионной подрешетке кристалла. Согласно данным работы [100, 107], стехиометрические кристаллы кажутся менее зависимыми от случайных причин и кажутся более воспроизводимыми. Этот факт можно объяснить изменением локализации высокозарядовых ионов ТМ (ловушек), т. е. уменьшением их сечений захвата. Как следствие – вероятность неравновесного заполнения таких центров уменьшается, тем самым уменьшая влияние случайных примесей на характеристики фоторефракции. В специально нелегированных конгруэнтных кристаллах ниобата лития фоторефракция значительно уменьшается с уменьшением концентрации случайных примесей, что обусловлено эффектами их неравновесного заполнения, рис. 3.5 а [108].

В этой связи интересны исследования эффекта фоторефракции в стехиометрическом кристалле в зависимости от содержания микроколичеств катионов Fe и особенностей упорядочения катионной подрешетки кристалла. Имеющиеся в литературе результаты исследований влияния стехиометрии (отношения Li/Nb) на величину фоторефракции неоднозначны [31, 59, 100, 107, 109]. В работах [99, 100, 108] показано, что происходит значительное увеличение фоторефракции с ростом содержания лития и следовых количеств примеси Fe в кристалле, рис. 3.5 б. Вполне возможно, что неоднозначность многих экспериментальных результатов обусловлена также зависимостью эффекта фоторефракции от длины волны и интенсивности возбуждающего лазерного излучения, а также тем, что авторы многих работ использовали кристаллы, полученные по разным технологиям. Так

в работах [95, 100] конгруэнтные кристаллы были выращены обычным методом Чохральского, а в работах [107, 109] стехиометрические кристаллы были получены методом HTTSSG с использованием щелочного флюса K_2O, что приводило к появлению в кристалле ≈ 0.01 мас. % K.

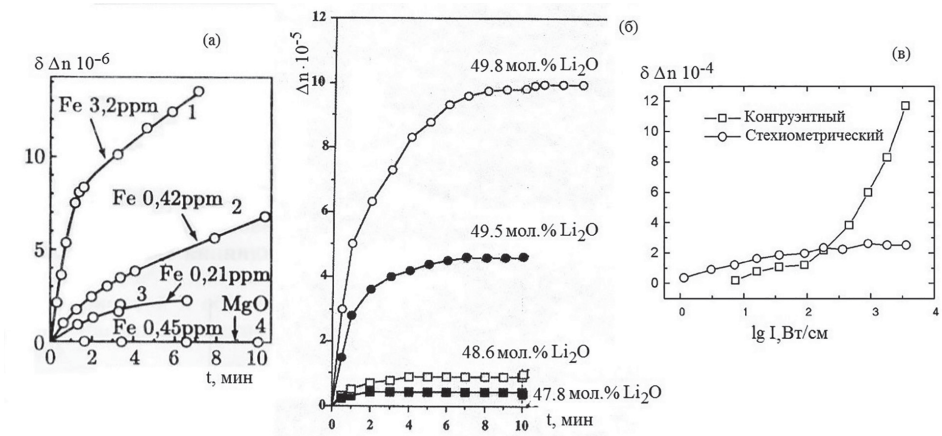


Рисунок 3.5. Зависимость фоторефракции (величины двулучепреломления) в кристалле ниобата лития от стехиометрии кристалла $LiNbO_3$:Fe (λ = 488.0, I = 20 Вт/см^2) (а), от интенсивности лазерного излучения (λ = 488.0) для номинально чистых конгруэнтного и стехиометрического кристаллов (б), от содержания следовых количеств примеси Fe (в).

3.2. Регистрация картин фотоиндуцированного рассеяния света в кристаллах $LiNbO_3$

Экспериментальная установка для регистрации картин ФИРС и методика определения угла раскрытия индикатрисы ФИРС подробно описаны в работах [62, 76, 110]. Схема установки представлена на рис. 3.6. Для съемки картин ФИРС возбуждалось вторая гармоника лазера Nd:YAG (MLL-100) (λ = 532.0 нм, *P* = 160 мВт) (1). Исследуемый образец монокристалла ниобата лития (2) располагался на пути хода луча лазера таким образом, чтобы волновой вектор световой волны **k** был направлен вдоль оси *Y*, нормально по отношению к входной грани кристалла, а вектор напряженности электрического поля световой волны **E** параллелен оси *Z*, совпадающей с направлением полярной оси кристалла ниобата лития P_S. В такой геометрии рассеяния эффект фоторефракции для кристалла $LiNbO_3$ проявляется наиболее ярко. Далее излучение, рассеянное кристаллом, падало на полупрозрачный экран (3), расположенный перпендикулярно направлению распространения лазерного излучения. Экран был снабжен метрической линейкой, при помощи которой возможно определить геометрический размер индикатрисы ФИРС. Так как последняя имеет несколько слоев и отлична для разных кристаллов, то за крайнюю точку на картине ФИРС принимали точку, в которой интенсивность рассеянного излучения значительно ниже интенсивности предыдущего слоя. Расстояние между монокристаллом и экраном подби-

ралось опытным путем так, чтобы при максимальном раскрытии индикатрисы ФИРС картина не выходила за границы полупрозрачной мембраны. Полученная картина рассеяния фиксировалась с помощью цифрового фотоаппарата SONYNEX-F3 (4), который был установлен на штативе непосредственно за полупрозрачным экраном. Съемка производилась без вспышки с разрешением 4912×3264 пикселя.

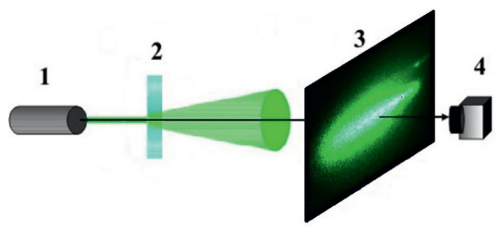


Рисунок 3.6. Схема экспериментальной установки для проведения эксперимента по фотоиндуцированному рассеянию света

Мощность лазерного излучения, попадающая на образец, регистрировалась с помощью прибора Carl Zeiss LM-2. При исследовании динамики раскрытия во времени спекл-структуры индикатрисы ФИРС регистрация изображения осуществлялась с интервалом в 30 секунд с момента включения лазера. Полученные изображения обрабатывались на компьютере с помощью программы GIMP 2.10.10 (кадрирование).

3.3. Фотоиндуцированное рассеяние света в кристаллах $LiNbO_3$ стехиометрического состава разного генезиса

Нами была исследована спекл-структура ФИРС в монокристаллах стехиометрического состава (Li/Nb = 1), обладающих существенно более высоким эффектом фоторефракции, чем номинально чистые монокристаллы конгруэнтного состава [110–116]. При этом монокристаллы стехиометрического состава были выращены из расплава с 58.6 моль. % Li_2O ($LiNbO_{3стех}$) и из расплава конгруэнтного состава в присутствии флюса K_2O ($LiNbO_{3стех}K_2O$). ФИРС в монокристаллах стехиометрического состава исследовано нами впервые. В литературе отсутствуют работы, посвященные ФИРС в монокристаллах стехиометрического состава. Монокристаллы ниобата лития стехиометрического состава, ввиду наличия у них низкого коэрцитивного поля (по сравнению с монокристаллами конгруэнтного состава более чем в пять раз), перспективны в качестве материалов для компактных активно-нелинейных лазерных сред с субмикронными периодически поляризованными доменными структурами, а также для голографической записи информации [117–120].

В отличие от рассеяния лазерного излучения на статических дефектах структуры, лазерное излучение, рассеянное на флуктуирующих микродефектах кристалла, наведенных лазерным излучением, интерферирует с накачкой, образуя сложную спекл-картину, определяемую строением кристалла

и его фоторефрактивными особенностями [110]. На рис. 3.7 и 3.8 показана спекл-структура рассеянного излучения в монокристаллах ниобата лития стехиометрического состава $LiNbO_{3стех}$ и $LiNbO_{3стех}K_2O$ при разных мощностях возбуждающего излучения.

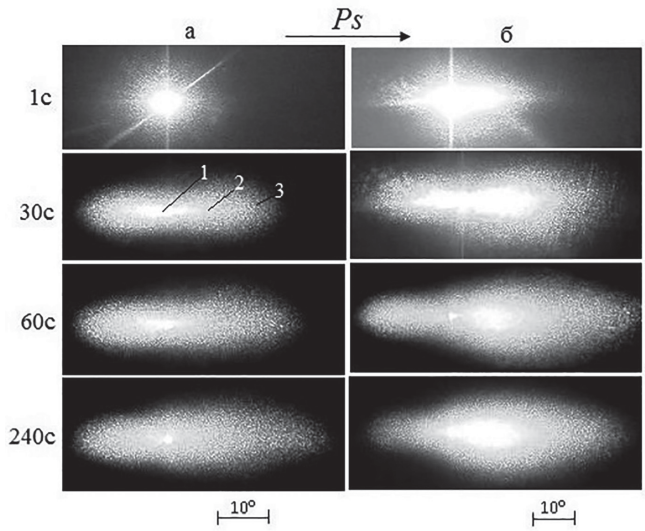


Рисунок 3.7. Индикатрисы ФИРС в монокристалле $LiNbO_{3стех}$ при возбуждении излучением лазера на Nd:YAG MLL-100 (λ_o = 532.0 нм) мощностью 35 мВт (а) и 160 мВт (б): 1 – центральный слой; 2 – второй слой; 3 – третий слой

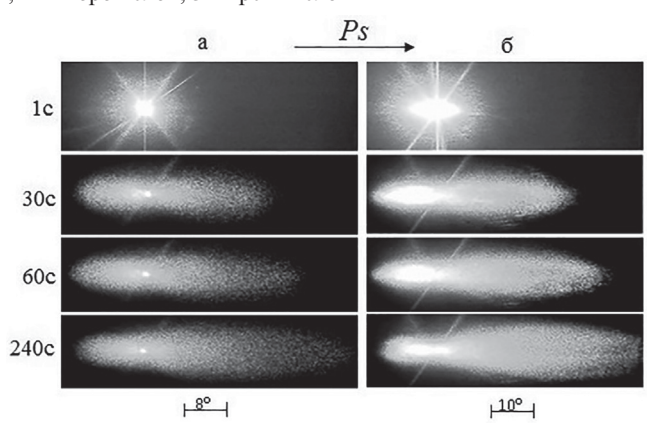


Рисунок 3.8. Индикатрисы ФИРС в монокристалле $LiNbO_{3стех}K_2O$ при возбуждении излучением лазера на Nd:YAG MLL-100 (λ_o = 532.0 нм) мощностью 35 мВт (а) и 160 мВт (б)

Для $LiNbO_{3стех}$ уже при мощности возбуждающего излучения 35 мВт на экране в первые же секунды ФИРС появляется трехслойная спекл-структура. При этом в первую секунду центральный слой представляет собой наиболее яркое по интенсивности пятно, второй слой имеет меньшую интенсивность свечения, и крайний по периметру слой имеет точечную спекл-структуру (рис. 3.7 а). В течение следующих тридцати секунд центральное пятно из окружности трансформируется в овал, вытянутый вдоль полярной оси кри-

сталла. Через минуту интенсивность излучения из центрального пятна перекачивается в рассеянное излучение, и интенсивность центрального пятна заметно снижается. Через четыре минуты (240 с) в стационарном состоянии, форма спекл-структуры ФИРС имеет вид асимметричной восьмерки относительно нормали к главному сечению кристалла с центральным пятном в форме окружности (рис. 3.7 а). При облучении кристалла лазерным излучением мощностью 160 мВт наблюдается существенно более быстрое раскрытие трехслойной спекл-структуры, рис. 3.7 б. При этом в стационарном состоянии индикатриса ФИРС и центральное пятно спекл-структуры сильно асимметричны.

ФИРС в монокристалле $LiNbO_{3стех}K_2O$ заметно отличается от рассеяния в монокристалле $LiNbO_{3стех}$. При мощности 35 мВт в первую секунду ФИРС появляется трехслойная спекл-структура в виде окружности, рис. 3.8 а. Со временем происходит плавная частичная перекачка энергии из первого слоя во второй, из второго в третий. После тридцати секунд облучения индикатриса плавно вытягивается в направлении полярной оси кристалла, принимая форму «кометы». При этом ее максимальное раскрытие происходит в положительном направлении полярной оси кристалла. Максимальный угол раскрытия индикатрисы ФИРС второго слоя составляет ~7.5°. Третий слой индикатрисы рассеяния раскрывается на протяжении четырех минут, достигая угла ~41°. Центральное пятно не меняет свою форму и размеры после тридцати секунд облучения.

При пропускании через кристалл $LiNbO_{3стех}K_2O$ лазерного излучения мощностью 160 мВт индикатриса ФИРС также имеет трехслойную структуру, рис. 3.8 б. При этом изначально центральное пятно вытянуто вдоль полярной оси кристалла и со временем практически не меняет своей формы. Второй слой индикатрисы со временем также принимает форму «кометы». Максимальный угол раскрытия индикатрисы ФИРС второго слоя составляет ~42°. Третий слой индикатрисы раскрывается на протяжении четырех минут, достигая насыщения при угле ~58°. Таким образом, скорость раскрытия индикатрисы ФИРС зависит от мощности излучения накачки. На рис. 3.9 приведены зависимости угла раскрытия индикатрисы ФИРС от времени при мощностях накачки 35 и 160 мВт.

Из рис. 3.9 видно, что скорость раскрытия индикатрисы ФИРС явно зависит от мощности возбуждающего излучения. Причем раскрытие индикатрисы происходит приблизительно в течение минуты с начала облучения. Но затем наблюдается плавное ее уменьшение со временем, что, на наш взгляд, обусловлено нагревом кристалла лазерным излучением и уменьшением вследствие этого фоторефрактивного эффекта.

Для проверки этого предположения монокристалл стехиометрического состава помещали в термооптическую камеру и нагревали до 80 °С. При данной температуре производили облучение кристалла лазерным излучением мощностью 160 мВт. При этой мощности индикатриса рассеяния имеет максимальное значение, рис. 3.9, кривая 2. Угол ФИРС в кристалле, нагретом до 80 °С, не превышает 22–23°, что соответствует углу ФИРС в кристалле, находящемся при комнатной температуре и подвергнутом пяти минутам облучения лазерным излучением такой же мощности, рис. 3.9, кривая 2.

Нагрев кристалла ниже температуры 170 °С, в частности в нашем случае – до 80 °С, не производит к полной релаксации измененного показателя преломления, но накладывает определенные ограничения на величину Δn. Таким образом, при больших мощностях накачки угол раскрытия, а следовательно, и эффект фоторефракции в монокристалле $LiNbO_{3стех}K_2O$ заметно больше, чем в монокристалле в $LiNbO_{3стех}$.

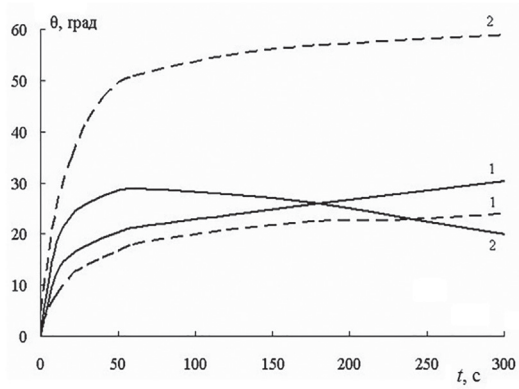


Рисунок 3.9. Зависимость угла ФИРС в монокристаллах $LiNbO_{3стех}$ (сплошные линии) и $LiNbO_{3стех}K_2O$ (пунктирные линии) от времени при возбуждении излучением лазера на Nd:YAG MLL-100 (λ_o = 532.0 нм) мощностью 35 мВт (1) и 160 мВт (2)

3.4. Асимметрия индикатрисы рассеянного света в номинально чистых кристаллах $LiNbO_3$ стехиометрического состава

Из рис. 3.7, рис. 3.8 видно, что при облучении лазерным излучением монокристаллов $LiNbO_{3стех}$ и $LiNbO_{3стех}K_2O$ ФИРС наблюдается в виде асимметричной восьмерки, вытянутой в направлении полярной оси кристалла. В положительном направлении полярной оси наблюдается больший лепесток восьмерки, а в отрицательном направлении – меньший. Асимметрия индикатрисы рассеяния наблюдается уже внутри монокристалла, как в кристалле $LiNbO_{3стех}$, так и в кристалле $LiNbO_{3стех}K_2O$, рис. 3.10. Причем со временем индикатриса рассеяния изменяется. В отрицательном направлении полярной оси кристалла интенсивность рассеянного излучения уменьшается, а в положительном направлении полярной оси кристалла увеличивается. При этом увеличивается асимметрия рассеянного излучения, вследствие частичной перекачки энергии из одного лепестка в другой. При времени облучения кристаллов 200 с индикатриса ФИРС практически достигает насыщения, рис. 3.9.

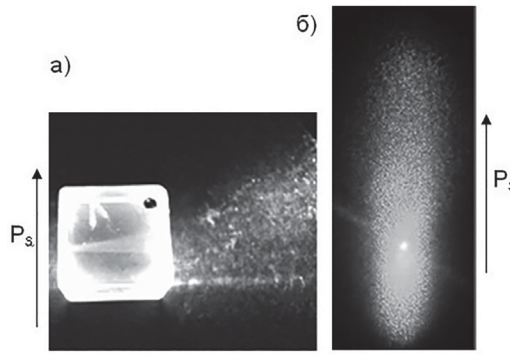


Рисунок 3.10. Прохождение лазерного излучения через монокристалл $LiNbO_{3стех}K_2O$ (а). Луч направлен вдоль оси *Z* (вектор ***E*** параллелен оси *Y*). Сечение прошедшего через кристалл излучения (б).

Для оценки степени асимметрии индикатрисы ФИРС можно применить параметр $\gamma = a/b$, где a – максимальный угол рассеянного излучения в положительном направлении полярной оси кристалла, b – максимальный угол рассеянного излучения в отрицательном направлении полярной оси кристалла [112, 114]. Значения параметра γ при достижении насыщения ФИРС представлены в таблице 3.2. Параметр γ, характеризующий асимметрию индикатрисы ФИРС, практически линейно зависит от мощности излучения вплоть до 160 мВт (рис. 3.11).

Таблица 3.2. Значения параметра асимметрии γ индикатрисы ФИРС при разных мощностях возбуждающего излучения для кристаллов ниобата лития $LiNbO_{3стех}$ и $LiNbO_{3стех}K_2O$

Мощность излучения, мВт	Кристалл	
	$LiNbO_{3стех}$	$LiNbO_{3стех}K_2O$
35	1.64	3
65	1.80	3.2
110	2.01	3.45
160	2.17	3.7

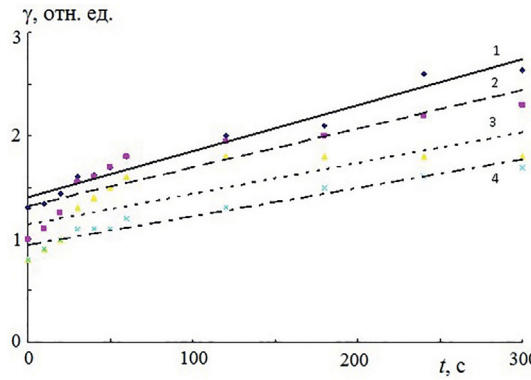


Рисунок 3.11. Зависимость параметра γ от времени для кристалла ниобата лития стехиометрического состава при разных мощностях возбуждающего лазерного излучения: 1 – 160 мВ, 2 – 110 мВ, 3 – 65 мВ, 4 – 35 мВ

Судя по зависимости угла фоторефрактивного рассеяния света от времени (рис. 3.9), при больших мощностях возбуждающего излучения фоторефрактивный эффект в монокристалле $LiNbO_{3стех}K_2O$ больше, чем в монокристалле в $LiNbO_{3стех}$. Параметр γ, характеризующий асимметрию индикатрисы ФИРС в кристалле $LiNbO_{3стех}K_2O$ также существенно больше, чем в кристалле, выращенном из расплава с 58.6 моль. % Li_2O, табл. 3.2. Это может свидетельствовать о том, что кристалл $LiNbO_{3стех}K_2O$ характеризуется большей дефектностью, неоднородностью состава и показателя преломления вдоль полярной оси кристалла и повышенным значением вследствие этого спонтанной поляризации по сравнению с кристаллом $LiNbO_{3стех}$.

3.5. Теория фотоиндуцированного рассеяния света в кристалле $LiNbO_3$

ФИРС представляет собой особый случай голографических эффектов и является результатом усиления рассеянного возбуждающего света на шумовых решетках показателя преломления из-за его нелинейной связи с накачкой. ФИРС может быть серьезным недостатком при использовании кристалла в качестве преобразователя излучения. В то же время явление ФИРС может успешно реализовываться в различных оптических схемах усиления и обработки изображения [101]. Здесь необходимо отметить, что метод ФИРС дает информацию о фоторефрактивных свойствах и не дает информации об особенностях структуры кристаллов и о дефектах, определяющих эти свойства. Но, поскольку характер ФИРС определяется тонкими особенностями вторичной структуры сегнетоэлектрического кристалла, его можно использовать как метод исследования при изучении и анализе физических характеристик фоторефрактивных кристаллов [76, 101].

Сечение индикатрисы ФИРС имеет вид восьмерки или эллипса, вытянутых вдоль оптической оси, рис. 3.2. Если поляризация ФИРС совпадает с поляризацией накачки, то такое рассеяние называется рассеянием *ее*-типа.

По виду индикатрисы можно выделить два типа ФИРС: селективное и неселективное. В селективном ФИРС индикатриса имеет узкий угловой спектр вследствие наличия явно выраженного направления. Неселективное ФИРС присутствует вследствие появления в кристалле шумовых голограмм. При этом в кристаллах класса 3m симметрии, к которым принадлежит кристалл $LiNbO_3$, индикатриса ФИРС отражает особенности электрооптических свойств кристалла. Для таких кристаллов фотовольтаический тензор имеет четыре независимых компонента (β_{33}, β_{311}, β_{131}, β_{222}). Этот факт позволяет записывать считывание шумовых решеток, ориентированных по всем трем кристаллографическим осям. Однако наиболее сильное раскрытие индикатрисы ФИРС происходит вдоль полярной оси кристалла. Неселективное ФИРС называют еще фотоиндуцированным рэлеевским рассеянием света.

Широкоугловое поляризационно-изотропное рассеяние, вызванное накачкой необыкновенной поляризации – одно из наиболее интересных проявлений ФИРС в кристалле $LiNbO_3$. Это рассеяние особенно сильно проявляется в кристаллах с высоким эффектом фоторефракции, в частности в кристаллах $LiNbO_3$, легированных фоторефрактивными катионами (например, Fe, Cu), отличающихся сильным фотовольтаическим эффектом. В том, каким образом происходит данное рассеяние, до сих пор нет определенной ясности. Существует несколько теорий, а дискуссии не прекращаются и по настоящее время. Для кристалла ниобата лития фоторефрактивный отклик, вызванный переносом фотовольтаического заряда, является локальным и не допускает стационарного обмена энергией между записывающими волнами, как это происходит, например, в кристаллах ниобата бария-стронция или титаната бария. При этом диффузионный перенос заряда обеспечивает исключительно нелокальный отклик и приводит к усилению рассеяния в направлении, противоположном полярной оси кристалла [101].

Детальное теоретическое и экспериментальное исследование широкоуглового поляризационно-изотропного ФИРС для номинально чистого кристалла $LiNbO_3$ было проведено в работе [101]. При этом в работе была использована модель, в которой диффузионный и фотовольтаический механизмы переноса заряда сравнимы. Характеристики начального и стационарного ФИРС измерялись в широком угловом диапазоне. Итогом работы стала разработка нового метода определения угловой зависимости коэффициента связи, а также нового метода определения фотовольтаического и диффузионного полей. Предложенный в работе [101] подход показал хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных [62–71].

Известно, что широкоугольное поляризационно-изотропное рассеяние является результатом нелинейного усиления когерентного оптического шума за счет накачки через двухволновое смешение на элементарных решетках показателя преломления [101]. Когерентный оптический шум – это начальное рассеяние, возникающее на оптических неоднородностях кристалла и мешающее накачке. Он имеет ту же поляризацию, что и падающий свет и распространяется под разными углами θ_S^{in} в кристалле. Множество элементарных решеток $\mathbf{K} = \mathbf{k}_p - \mathbf{k}_s$ записываются волнами накачки ($\mathbf{k}_p$) и рассеяния ($\mathbf{k}_s$) посредством фоторефрактивного эффекта ($\mathbf{k}$ – соответствующие волновые вектора). Последовательные процессы фотовозбуждения

электронов (являющихся основными носителями заряда в кристалле $LiNbO_3$), в ярких интерференционных полосах (и их последующая миграция и захват в темных интерференционных полосах) создают поле пространственного заряда, которое модулирует показатель преломления посредством линейного электрооптического эффекта. При этом диффузия и фотовольтаический эффект рассматриваются в качестве основных факторов переноса заряда в нелегированном кристалле $LiNbO_3$. Наибольший электрооптический коэффициент r_{33} определяет развитие наиболее сильного рассеяния вдоль полярной оси в плоскости падения лазерного луча.

Анализ ФИРС, предложенный в работе [101], основан на упрощенном решении модели двухволнового смешения, полученном в приближении неистощенной накачки. Стационарная интенсивность рассеяния, усиливаемого на решетке **K**, составляет:

$$I_s = I_{S0}^{\Omega} \exp(\Gamma l_{\text{eff}}), \tag{3.1}$$

где I_{S0}^{Ω} – интенсивность первичного рассеяния (падающего луча), свойства которого определяются низкочастотным шумом, Г – коэффициент связи, или коэффициент усиления, а l_{eff} – эффективный интервал взаимодействия (эффективная длина связи). В данной схеме лазерный луч падает перпендикулярно к полярной оси кристалла. Кроме того, рассматривается только такая картина рассеяния, когда рассеянное излучение распространяется только в плоскости падения лазерного луча.

Коэффициент $\Gamma(\theta_S)$ в формуле (3.1) описывает эффективность связи накачка – рассеяние при наличии низкочастотного шума в фоторефрактивном отклике, приводящего к малой расстройке частоты между взаимодействующими волнами. Это равносильно двухволновому смешению на элементарной решетке, движущейся в пространстве со скоростью $v = 2\pi\Omega K^{-1}$. Основной вклад в расстройку частоты дают временные флуктуации в фотоэлектрических процессах формирования поля пространственного заряда и электрооптическая модуляция показателя преломления.

С учетом нормального падения луча накачки и неосевого распространения рассеивающих компонент, коэффициент усиления Г может быть записан как [101]:

$$\Gamma = \text{Re}\left\{\frac{i4\pi\Delta n}{\lambda\sqrt{\cos\theta_S^{in}}\,(1 + i\Omega\tau_{di})}\right\} \tag{3.2}$$

где θ_S^{in} – угол рассеянного излучения, измеренный от направления распространения пучка накачки, τ_{di} – максвелловское время релаксации, а $E_{pv}(\theta_S^{in})$ – амплитуда решетки, зависящая от линейных электрооптических коэффициентов $l_{\text{eff}}(\theta_S^{in})$ и $I_{S0}^{\Omega}(\theta_S^{in})$, и показателей преломления n_e и n_o,

$$\Delta n = \frac{E_{\text{sc}}}{2m}\left[n_b^3 r_{33}\cos\theta_s^{in}\cos\left(\frac{\theta_s^{in}}{2}\right) + n_b n_o^2 r_{42}\sin\theta_s^{in}\sin\left(\frac{\theta_s^{in}}{2}\right)\right], \tag{3.3}$$

где m – коэффициент (глубина) модуляции. E_{sc} – амплитуда поля пространственного заряда, индуцированного в кристалле,

$$E_{sc} = im\frac{\mp E_D + iE_{pv}}{1 + \dfrac{\mp E_D + iaE_{pv}}{E_q}} \tag{3.4}$$

где $a = N_a/(N_d + N_a)$ – окислительно-восстановительный фактор, зависящий от концентрации доноров N_d и акцепторов N_a.

Величины E_D, E_{pv} и E_q в формуле (3.4) определяются диффузионным и фотовольтаическим полями и полем насыщения:

$$E_D = \frac{4\pi n_b k_B T \sin\left(\dfrac{\theta_S^{in}}{2}\right)}{\lambda e}, \quad E_{pv} = \frac{\beta I_p}{\sigma_{\text{ph}} + \sigma_d}, \quad E_q = im\frac{e\lambda N_{\text{eff}}}{4\pi\epsilon_{33}\epsilon_o \sin\left(\dfrac{\theta_S^{in}}{2}\right)} \tag{3.5}$$

где T – абсолютная температура, k_B – постоянная Больцмана, e – элементарный электрический заряд, β – фотовольтаический коэффициент, I_p – интенсивность накачки, σ_{ph} и σ_d – фотопроводимость и темновая проводимость, соответственно, $\epsilon_{33}\epsilon_o$ – статическая диэлектрическая проницаемость, а $N_{\text{eff}} = (N_d N_a/N_d + N_a)$ – эффективная концентрация центров захвата.

В $LiNbO_3$ фотопроводимость обычно намного выше темновой $\sigma_{\text{ph}} >> \sigma_d$. В формуле (3.4) диффузионное поле в отрицательном ($-c$) и положительном направлении полярной оси ($+c$) характеризуется положительными и отрицательными знаками, соответственно.

$E_q >> E_{pv}$, E_D, что является типичным случаем для $LiNbO_3$, тогда коэффициент усиления может быть записан с учетом формул (3.3) и (3.4) как:

$$\Gamma_{\pm c} = \frac{2\pi(\Omega_{\pm c}\,\tau_{di}E_{pv} \mp E_D)}{\lambda[1 + (\Omega_{\pm c}\,\tau_{di})^2]}\left[n_b^3 r_{33}\sqrt{\cos\theta_S^{in}}\cos\left(\frac{\theta_S^{in}}{2}\right) + n_b n_o^2 r_{51}\sqrt{\tan\theta_S^{in} sin\theta_S^{in}}\sin\left(\frac{\theta_S^{in}}{2}\right)\right], \tag{3.6}$$

Коэффициент усиления отличается в положительном и отрицательном направлении полярной оси кристалла из-за диффузионного вклада. $\Gamma_{\pm c}$ представляет максимумы зависимости коэффициента усиления Γ от произведения $\Omega\tau_{di}$. В общем случае значения $\Omega_{\pm c}\tau_{di}$, при которых функция $\Gamma(\Omega\tau_{di})$ достигает экстремума, различны по направлениям $\pm c$. При этом оптимальная расстройка частоты $\Omega_{\pm c}$ зависит от соотношения диффузионного и фотовольтаического полей E_D/E_{pv}. $\Omega_{\pm c}\tau_{di}$ слабо отклоняется от единицы для малого отношения E_D/E_{pv}, что имеет место на малых пространственных частотах: напряженность фотовольтаического поля E_{pv} не зависит от угла рассеяния, но напряженность диффузионного поля E_D пропорциональна $sin\theta_S^{in}$. Исходя из предположения, что $\Omega_{\pm c}\tau_{di} = 1$, уравнение (3.6) может быть записано следующим образом:

$$\Gamma_{\pm c} = \frac{\pi E_{pv}\left(1 \mp \dfrac{E_D}{E_{pv}}\right)}{\lambda}\left[n_b^3 r_{33}\sqrt{\cos\theta_S^{in}}\cos\left(\frac{\theta_S^{in}}{2}\right) + n_b n_o^2 r_{51}\sqrt{\tan\theta_S^{in} sin\theta_S^{in}}\sin\left(\frac{\theta_S^{in}}{2}\right)\right] \tag{3.7}$$

Фоторефрактивный отклик в $LiNbO_3$ протекает довольно медленно, с характерным временем отклика в диапазоне $\tau_{di} = 10^0–10^4$ с в зависимости от интенсивности накачки. Поэтому для случая τ_{di} близкого к единице, значения расстройки частоты должны быть в диапазоне $\Omega = 10^0–10^{-4}$ Гц, соответственно.

Поскольку низкочастотный шум играет ключевую роль в характеристиках усиления рассеяния первичного рассеяния, последнее также следует описать исходя из понятия расстройки частоты. В предположении зависимости спектра частот шума от коэффициента Лоренца предэкспоненциальный множитель I_{so}^{Ω} в формуле (3.1) можно записать как:

$$I_{so}^{\Omega} = \frac{I_{so}}{1 + (\Omega_{+c}\,\tau_{di})^2}\ , \tag{3.8}$$

Формула записана с учетом предположения, что только компоненты частотного спектра, соответствующие Ω_{-c} или Ω_{+c}, эффективно усиливаются на решетках **K**. Все остальные компоненты подавляются, и, следовательно, ими можно пренебречь. Если $\Omega_{+c}\tau_{di} \neq 1$, то I_{so}^{Ω} зависит от отношения полей E_D/E_{pv}. В предельном случае $\Omega_{+c}\tau_{di} \approx 1$, уравнение (3.8) сводится к $I_{so}^{\Omega} = I_{so}/2$.

Эффективный интервал взаимодействия l_{eff} в формуле (3.1) является расстоянием между точками, где рассеивающая компонента выходит из рассеивающего центра и покидает освещенную область. Анализ зависимости ФИРС от толщины в фоторефрактивных кристаллах показывает, что основной вклад в интенсивность рассеяния I_s вносит небольшой участок вблизи входной грани кристалла. Следовательно, l_{eff} можно рассчитать как:

$$l_{eff} = \frac{d}{cos\ \theta_S^{in}} \text{ при } \theta_S^{in} < arctan\left(\frac{w_p}{2d}\right), \tag{3.9}$$

$$l_{eff} = \frac{w_p}{2sin\ \theta_S^{in}} \text{ при } \theta_S^{in} \geq arctan\left(\frac{w_p}{2d}\right), \tag{3.10}$$

где d – ширина кристалла в направлении прохождения излучения, а w_p – диаметр падающего лазерного луча (пучка накачки). Уменьшение l_{eff} с увеличением угла в формуле (3.10) означает, что рассеивающие компоненты, распространяющиеся под углами $\theta_S^{in} \geq arctan\left(\frac{w_p}{2d}\right)$, покидают освещенную область в объеме кристалла. Чем больше угол рассеяния, тем меньше эффективный интервал взаимодействия.

3.6. Определение электрических полей в кристалле $LiNbO_3$ по параметрам индикатрисы фотоиндуцированного рассеяния света

Описанная выше теория [101] (уравнения 3.1–3.10) могут быть использованы для получения важной информации о фоторефрактивных свойствах кристалла $LiNbO_3$. В частности, из анализа распределения интенсивности ФИРС можно определить коэффициент усиления Г, фотовольтаическое E_{pv} и диффузионное E_D поля в реальных кристаллах $LiNbO_3$ разного состава.

Угловая зависимость Г может быть получена из распределений интенсивностей первичного $I_{so}^{\Omega}(\theta_S^{in})$ и $I_s(\theta_S^{in})$ рассеянного излучения, измеренных в плоскости падения. Из уравнения (3.1) следует:

$$\Gamma(\theta_S^{in}) = \frac{1}{l_{\text{eff}}(\theta_S^{in})} \ln \frac{I_s(\theta_S^{in})}{I_{so}^{\Omega}(\theta_S^{in})}, \tag{3.11}$$

где $I_{so}^{\Omega}(\theta_S^{in})$ и $l_{\text{eff}}(\theta_S^{in})$ взяты из формул (3.8–3.10) соответственно. Фотовольтаическое $E_{pv}(\theta_S^{in})$ и $E_D(\theta_S^{in})$ диффузионное поля могут быть получены из уравнения (3.6) как:

$$E_{pv} = \frac{\dfrac{\lambda(\Gamma_{-c}+\Gamma_{+c})}{2\pi\left[n_b^3 r_{33}\sqrt{\cos\theta_S^{in}}\cos\left(\dfrac{\theta_S^{in}}{2}\right) + n_b n_o^2 r_{51}\sqrt{\tan\theta_S^{in}\sin\theta_S^{in}}\sin\left(\dfrac{\theta_S^{in}}{2}\right)\right]} - E_D\left(\dfrac{1}{1+(\Omega_{-c}\tau_{di})^2} - \dfrac{1}{1+(\Omega_{+c}\tau_{di})^2}\right)}{\dfrac{\Omega_{-c}\tau_{di}}{1+(\Omega_{-c}\tau_{di})^2} + \dfrac{\Omega_{+c}\tau_{di}}{1+(\Omega_{+c}\tau_{di})^2}} \tag{3.12}$$

$$E_D = \frac{\dfrac{\lambda(\Gamma_{-c}+\Gamma_{+c})}{2\pi\left[n_b^3 r_{33}\sqrt{\cos\theta_S^{in}}\cos\left(\dfrac{\theta_S^{in}}{2}\right) + n_b n_o^2 r_{51}\sqrt{\tan\theta_S^{in}\sin\theta_S^{in}}\sin\left(\dfrac{\theta_S^{in}}{2}\right)\right]} - E_{pv}\left(\dfrac{\Omega_{-c}\tau_{di}}{1+(\Omega_{-c}\tau_{di})^2} - \dfrac{\Omega_{+c}\tau_{di}}{1+(\Omega_{+c}\tau_{di})^2}\right)}{\dfrac{1}{1+(\Omega_{-c}\tau_{di})^2} + \dfrac{1}{1+(\Omega_{+c}\tau_{di})^2}} \tag{3.13}$$

где Γ_{-c} и Γ_{+c} – $\Gamma(\theta_S^{in})$, взятое в двух направлениях полярной оси кристалла, рассчитанное по формуле (3.11). Для $\Omega\tau_{di} \approx 1$ эти выражения можно привести к следующему виду:

$$E_{pv} = \frac{\lambda(\Gamma_{-c}+\Gamma_{+c})}{2\pi\left[n_b^3 r_{33}\sqrt{\cos\theta_S^{in}}\cos\left(\dfrac{\theta_S^{in}}{2}\right) + n_b n_o^2 r_{51}\sqrt{\tan\theta_S^{in}\sin\theta_S^{in}}\sin\left(\dfrac{\theta_S^{in}}{2}\right)\right]} \tag{3.14}$$

$$E_D = \frac{\lambda(\Gamma_{-c}-\Gamma_{+c})}{2\pi\left[n_b^3 r_{33}\sqrt{\cos\theta_S^{in}}\cos\left(\dfrac{\theta_S^{in}}{2}\right) + n_b n_o^2 r_{51}\sqrt{\tan\theta_S^{in}\sin\theta_S^{in}}\sin\left(\dfrac{\theta_S^{in}}{2}\right)\right]} \tag{3.15}$$

Следует отметить, что предложенный подход к определению фотополей может быть применен к различным фоторефрактивным кристаллам, обладающих диффузионным и (или) фотоэлектрическим эффектом в качестве основных вкладов в перенос электрического заряда.

3.7. Экспериментальная установка для регистрации параметров индикатрисы ФИРС и картин ФИРС кристаллов $LiNbO_3$

Регистрация параметров индикатрисы ФИРС в кристаллах ниобата лития осуществлялась с помощью установки, принципиальная схема которой изображена на рис. 3.12. Излучение лазера Spectra Physics 2018-RM (λ = 514.5 нм, P = 282 мВт) (1) заводится в светонепроницаемую камеру (2), где рассеивается на исследуемом кристалле ниобата лития (3). Рассеянное излучение регистрируется фотодиодом (4), сигнал с которого поступает на мультиметр (5). Диаметр лазерного пучка составлял 1.8 мм.

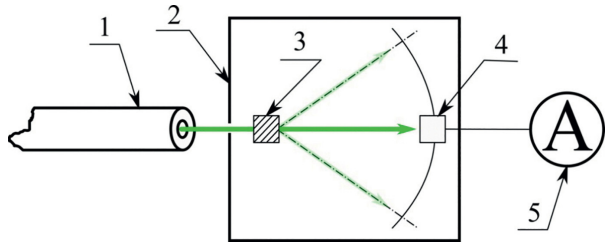


Рисунок 3.12. Схема экспериментальной установки для определения интенсивности ФИРС в зависимости от угла рассеянного излучения

Во всех случаях геометрия эксперимента была такой, чтобы регистрировалось ФИРС *ee*-типа [62, 76], т. е. падающее на кристалл возбуждающее лазерное излучение и рассеянное излечение имели одну и ту же поляризацию, при этом вектор **E** был ориентирован параллельно полярной оси кристалла (ось *Z*). При таком взаимном расположении оси *Z* кристалла и вектора **E** возбуждающего излучения сечение ФИРС в кристалле ниобата лития является наиболее интенсивным и представляет собой асимметричную «восьмерку» или эллипс, вытянутые вдоль полярной оси кристалла, рис. 3.2. Данная геометрия рассеяния позволяет более точно определять фотоэлектрические поля по сравнению с другими геометриями рассеяния. В начальный момент фотодиод устанавливался в центральной области картины ФИРС, в точке падения возбуждающего лазерного луча. При этом отрицательный и положительный углы θ соответствуют отрицательному и положительному направлениям полярной оси кристалла. Все исследуемые образцы перед измерением ФИРС для заданного угла рассеяния θ предварительно облучались лазерным излучением в течение 60 минут для того, чтобы достичь стационарного состояния спекл-структуры индикатрисы ФИРС, когда минимальна перекачка энергии из лазерного луча в ФИРС и обратно. Сначала фотодиод устанавливался в центральной области картины рассеяния, далее его положение изменяли с шагом в 3° в положительном и отрицательном направлениях и фиксировали показания мультиметра, установленного в режим амперметра. После построения зависимости интенсивности от угла рассеяния определялась интегральная интенсивность ФИРС методом трапеций.

Расчет величины напряженности фотовольтаического и диффузионного полей в кристаллах осуществлялся в программе Mathcad 15.0 с использо-

ванием подхода, предложенного в работе [101]. При этом значения напряженностей фотовольтаического и диффузионного полей рассчитывались по формулам 3.14 и 3.15, полученным и приведенным в работе [101]. Показатели преломления необыкновенного и обыкновенного лучей определялись из эмпирических уравнений, приведенных в справочнике [121].

Графики зависимостей по полученным данным были построены в многофункциональном пакете программ Origin 8.1.

3.8. Определение края оптического поглощения и величины запрещенной зоны кристаллов $LiNbO_3$

Положение края фундаментального оптического поглощения очень чувствительно к изменению состава кристаллов $LiNbO_3$. Эта характеристика часто используется для определения состава и композиционной однородности кристаллов ниобата лития. Для измерений обычно используются образцы толщиной до 2 мм, ориентированные по направлению кристаллографических осей и полированные со средним оптическим качеством поверхностей [122]. В литературе, ввиду существенного отличия качества образцов разного состава, отсутствует четкое определение положения края фундаментального поглощения кристалла $LiNbO_3$. Однако наиболее часто в использованных формулах, связывающих состав кристаллов $LiNbO_3$ и фундаментальный край поглощения, положение последнего определяют на основании длины волны, при которой коэффициент поглощения равен 20 или 15 (λ_{20}) [122]. Подобные измерения справедливы для плоско поляризованного излучения, распространяющегося перпендикулярно полярной оси. При этом чем ближе состав кристалла к стехиометрическому, тем выше точность метода [122].

Положение края фундаментального поглощения в значительной степени определяется дефицитом в кислородной подрешетке и наличием примесей, создающих оптически активные энергетические подуровни в запрещенной зоне. Стоит отметить, что рассмотренный метод не может быть применен для определения состава кристаллов, легированных примесями, которые имеют полосу поглощения в области измеряемого края поглощения (например, Fe). Край оптического поглощения – это константа вещества, не зависящая от толщины кристалла. Однако важно отметить, что подобное утверждение верно, только если рассматривается идеальный кристалл. В реальных кристаллах данная характеристика оказывается зависимой от толщины кристалла и не является фундаментальной величиной. С помощью определения края поглощения можно произвести качественную оценку уровня дефектности и степени пространственной неоднородности сильно легированных кристаллов. При этом по спектрам пропускания рассчитываются значения краев поглощения.

На рис. 3.13 представлены спектры пропускания кристаллов $LiNbO_3$:Zn(0.03–4.5 мол. % ZnO). Спектры оптического поглощения и пропускания измеряли на спектрофотометре СФ-256 УВИ.

Из рис. 3.13 видно, что край оптического пропускания кристалла $LiNbO_3$ (4.5 мол. % ZnO) характеризуется наиболее крутым подъемом

и существенным сдвигом в коротковолновую область по сравнению с другими кристаллами, рис. 3.13 (кривая 6), что свидетельствует о его высокой структурной однородности. Это связано с существенным уменьшением (вблизи порога) количества дефектов Nb_{Li} и, соответственно, с малой вероятностью изменения зарядового состояния дефектов Nb_{Li} (появления катионов Nb^{5+}) и образования локальных нарушений в кислородной подрешетке кристалла, приводящих к образованию заряженных центров, изменяющих характер оптического поглощения кристалла [31, 59, 123]. Для всех остальных кристаллов $LiNbO_3$:Zn край пропускания смещен в более длинноволновую область, при этом подъем является более плавным, рис. 3.13. Наши данные хорошо совпадают с данными, полученными в работах [31, 78].

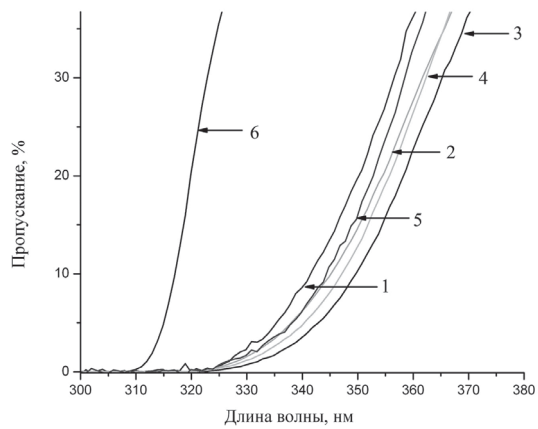


Рисунок 3.13. Электронные спектры пропускания кристаллов $LiNbO_3$: 1). 0.03; 2). 0.05; 3). 0.94; 4). 1.12; 5). 1.59; 6). 4.5 мол. % ZnO

Чем круче подъем кривой пропускания (поглощения), тем более оптически однородным является образец. При легировании кристалла ниобата лития и изменении отношения Li/Nb в зависимости от однородности кристалла его край поглощения по отношению к исходному образцу сдвигается в длинноволновую или в коротковолновую область [31]. На рис. 3.14 приведены спектры оптического пропускания кристаллов $LiNbO_3$ разного состава. В работе [124] установлено, что все исследованные кристаллы $LiNbO_3$ подразделяются на три группы в зависимости от вида картины ФИРС, см. раздел 3.9, рис. 3.23. К первой группе относятся кристаллы $LiNbO_{3конг}$, $LiNbO_3$:Gd(0.51 вес. %), $LiNbO_3$:Mg(0.078, 0.89), $LiNbO_3$:Mg(0.86):Fe(0.0036), $LiNbO_3$:Gd(0.23):Mg(0.75), $LiNbO_3$:Ta(1.13):Mg(0.011), $LiNbO_3$:Zn(0.03), отличающиеся малым эффектом фоторефракции. Индикатриса ФИРС в таких кристаллах не раскрывается даже при мощности обучения в 160 мВт, рис. 3.23. Вторую и третью группы составляют кристаллы, для которых характерен фоторефрактивный отклик и происходит раскрытие индикатрисы рассеяния с появлением спекл-структуры ФИРС. Причем для кристаллов третьей группы ($LiNbO_3$:Y(0.46 вес. %), $LiNbO_3$:Y(0.24):Mg(0.63)) индикатриса ФИРС раскрывается быстро, в первые секунды с момента облучения кристалла

лазерным излучением, а для второй ($LiNbO_{3стех}$, $LiNbO_3$:B(0.12 вес. %), $LiNbO_3$:Cu(0.015), $LiNbO_3$:Zn(0.52), $LiNbO_3$:Zn(0.62)) – в течение приблизительно минуты, рис. 3.23.

Из рис. 3.14 видно, что край оптического пропускания кристаллов первой группы в области 310–330 см$^{-1}$ характеризуется наиболее крутым подъемом по сравнению с другими кристаллами, что свидетельствует о высокой однородности состава кристаллов по объему. Исключением являются кристаллы $LiNbO_3$:Ta(1.13 вес. %):Mg(0.011), и $LiNbO_3$:Zn(0.03 вес. %), для которых край пропускания смещен в более длинноволновую область, при этом подъем является более плавным.

Край оптического пропускания кристаллов второй группы ($LiNbO_{3стех}$, $LiNbO_3$:B(0.12 вес. %), $LiNbO_3$:Cu(0.015 вес. %), $LiNbO_3$:Zn(0.52 и 0.62 вес. %) лежит в интервале длин волн 320–400 нм, а угол наклона кривых пропускания к оси абсцисс заметно меньше, чем для кристаллов первой группы, рис. 3.14. Наиболее аномальное поведение характерно для края пропускания кристалла $LiNbO_3$:Cu(0.015 вес. %), что свидетельствует о его высокой оптической неоднородности, очевидно вследствие неравномерного распределения дефектов, а также катионов меди по объему кристалла. Неоднородность кристалла $LiNbO_3$:Cu(0.015 вес. %), уверенно проявляется в ФИРС [117, 136–138]. Положение края оптического пропускания кристаллов третьей группы $LiNbO_3$:Y(0.46 вес . %), и $LiNbO_3$:Y(0.24 вес. %):Mg(0.63) хорошо совпадает с краем пропускания кристаллов первой группы, однако при этом угол наклона кривой пропускания к оси абсцисс существенно меньше. В таблице 3.3 приведены углы наклона касательной к кривой пропускания и тангенс угла наклона края оптического пропускания исследованных кристаллов ниобата лития.

Таблица 3.3. Угол наклона касательной и тангенс угла наклона края оптического пропускания кристаллов ниобата лития разного состава.

Кристалл	Угол наклона касательной	Тангенс угла наклона	λ, нм
$LiNbO_{3конг}$	85	11.4	320
$LiNbO_3$:Gd(0.51 вес. %)	82.5	7.5	320
$LiNbO_3$:Mg(0.078)	84	9.5	320
$LiNbO_3$:Mg(0.89)	83.5	9.0	320
$LiNbO_3$:Gd(0.23):Mg(0.75)	86	14.3	345
$LiNbO_3$:Ta(1.13):Mg(0.011)	80	5.6	320
$LiNbO_3$:Zn (0.03)	78	4.7	320
$LiNbO_{3стех}$	80.5	5.9	335
$LiNbO_3$:B(0.12)	84	9.5	350
$LiNbO_3$:Cu(0.015)	51	1.2	350
$LiNbO_3$:Zn(0.52)	81	6.3	340
$LiNbO_3$:Zn(0.62)	81	6.3	340
$LiNbO_3$:Y(0.46)	76	4.0	320
$LiNbO_3$:Y(0.24):Mg(0.63)	78.5	4.9	320

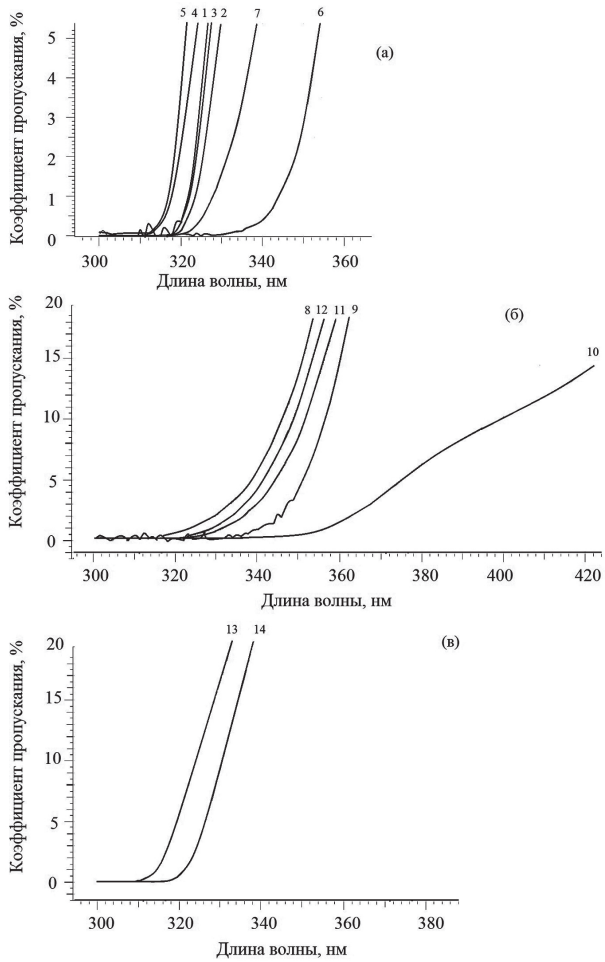


Рисунок 3.14. Край оптического пропускания кристаллов ниобата лития. а) Первая группа: 1. $LiNbO_{3конг}$, 2. $LiNbO_3$:Gd(0.51 вес. %), 3. $LiNbO_3$:Mg(0.078), 4. $LiNbO_3$:Mg(0.89), 5. $LiNbO_3$:Gd(0.23):Mg(0.75), 6. $LiNbO_3$:Ta(1.13):Mg(0.011), 7. $LiNbO_3$:Zn(0.03). б) Вторая группа: 8. $LiNbO_{3стех}$, 9. $LiNbO_3$:B(0.12), 10. $LiNbO_3$:Cu(0.015), 11. $LiNbO_3$:Zn(0.52), 12. $LiNbO_3$:Zn(0.62). в) Третья группа: 13. $LiNbO_3$:Y(0.46), 14. $LiNbO_3$:Y(0.24):Mg(0.63).

На рис. 3.15 представлены спектры оптического поглощения и пропускания монокристаллов $LiNbO_3$:Mg(5.21 мол.%) и $LiNbO_3$:Fe(0.009):Mg (5.04 мол. %). Кристаллы $LiNbO_3$:Fe(0.009):Mg(5.04 мол. %) имели легкую красно-коричневую окраску, в то время как кристаллы $LiNbO_3$:Mg(5.21 мол.%) были абсолютно бесцветными. На спектрах оптического поглощения и пропускания видно существенное различие оптических характеристик кристаллов $LiNbO_3$:Mg(5.21 мол. %) и $LiNbO_3$:Fe(0.009):Mg(5.04 мол. %), полученных на основе прекурсоров Nb_2O_5:Mg и Nb_2O_5:Fe,Mg. Экстраполяцией прямолинейного участка спектров были определены края поглощения, соответствующие $\lambda_{LiNbO3:Mg;Fe}$ =363.3 нм и $\lambda_{LiNbO3:Mg}$ =308.8 нм. То есть наблюдается резкий сдвиг (на 54.5 нм) в область длинных волн края фунда-

ментального поглощения для кристаллов $LiNbO_3$:Fe(0.009):Mg(5.04 мол. %), что свидетельствует об образовании значительного количества заряженных дефектов в структуре кристалла и наличии структурных неоднородностей. Спектр оптического поглощения кристалла характеризуется наличием слабо выраженных полос поглощения в диапазоне ~ 400÷600 нм. Эта спектральная область была обработана с помощью программы Origin, и определены длины волн максимумов поглощения ~ 485.2 нм и 497.1 нм. По данным работы [125], первый максимум соответствует внутрицентровому переходу иона Fe^{3+} (Fe^{3+}[Nb]−Li^{+}[V]), а второй фотоионизации иона Fe^{2+}, находящегося в позиции катионов Li^{+} структуры. Наличие в кристалле ниобата лития примеси Fe также проявляется в ФИРС и в спектрах КРС, а структурной неоднородности кристаллов – в коноскопических картинах [126].

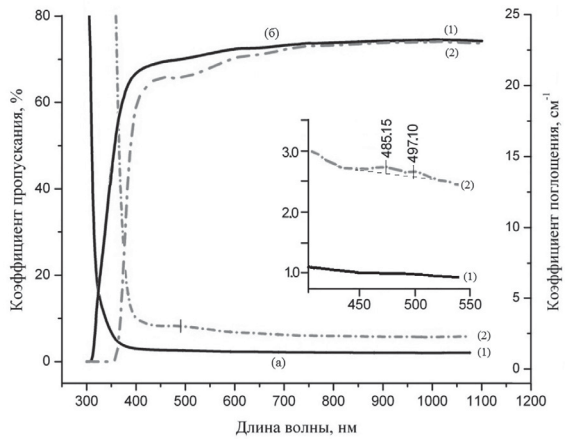


Рисунок 3.15. Спектры оптического поглощения (а) и пропускания (б) кристаллов $LiNbO_3$:Mg (5.21 мол. %) (1) и $LiNbO_3$:Fe(0.009):Mg(5.04 мол. %) (2)

В работе [126] с использованием комплекса методов (электронной спектроскопии, лазерной коноскопии, ФИРС и КРС) исследованы также оптическая однородность, оптическое пропускание и фоторефрактивные свойства монокристаллов $LiNbO_3$:Mg(5.21 мол. %) и $LiNbO_3$:Fe(0.009):Mg(5.04 мол. %), выращенных из расплава конгруэнтного состава с использованием твердых прекурсоров Nb_2O_5:Mg и Nb_2O_5:Fe,Mg, полученных путем гомогенного легирования магнием реэкстракта на стадии экстракционного выделения Nb_2O_5. Установлено, что легирование катионами Mg^{2+} приводит к подавлению эффекта фоторефракции в кристалле ниобата лития. При этом при двойном легировании (Fe:Mg) при концентрациях катионов Mg^{2+} выше пороговых, когда эффект фоторефракции практически отсутствует, «фоторефрактивные» катионы Fe не оказывают столь существенного влияния на эффект фоторефракции, как в номинально чистых кристаллах конгруэнтного состава, легированных Fe. Но наблюдается заметная деформация кислородных октаэдров катионами Fe. Для исследованных кристаллов индикатриса ФИРС не раскрывается даже при сравнительно высоких мощностях возбуждающего лазерного излучения (160 мВт), но присутствует незначительное круговое рассеяние, что свидетельствует о малости эффекта

фоторефракции. Подавление ФИРС с сохранением фоторефрактивных свойств монокристалла является необходимым условием успешного использования кристалла в голографии.

Ширина запрещенной зоны из спектров оптического поглощения может быть определена по формуле $E = \frac{hc}{\lambda}$, где λ – длина волны, соответствующая краю поглощения, *h* – постоянная Планка, *c* – скорость света в вакууме. Точность определения границы края поглощения составляет ±1.0 нм. Для определения ширины запрещенной зоны регистрировался спектр пропускания кристалла с помощью монохроматора МДР-41. Экспериментальная схема установки представлена на рис. 3.16.

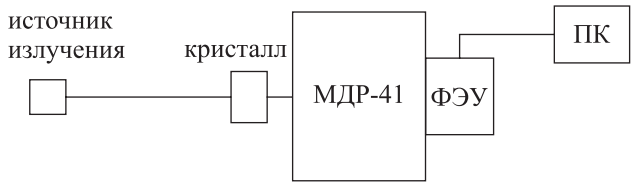


Рисунок 3.16. Экспериментальная установка для определения спектров пропускания

Как известно, край поглощения кристалла ниобата лития лежит в ультрафиолетовой области, поэтому в качестве источника ультрафиолетового излучения использовалась дейтериевая лампа. Излучение от лампы, проходя через кристалл, разлагается в спектр дифрактометром и затем регистрируется фотоумножителем, на который подается напряжение 800 В, далее данные передаются на компьютер и обрабатываются программой FluorWin. По полученной зависимости интенсивности излучения, прошедшего через кристалл, строился инвертный спектр – спектр поглощения. Спектры пропускания пересчитываются в спектры поглощения без учета отражения. Полученный спектр поглощения в убывающей линейной части графика аппроксимировался прямой до пересечения с осью абсцисс. Точка пересечения этой прямой и оси абсцисс является длиной волны, соответствующей краю поглощения кристалла. В качестве исследуемых образцов используются кристаллы ниобата лития с различными видами легирующей примеси: Zn, Er, B, Gd, Y, Mg, Mg+Fe, Ta+Mg, Y+Mg, Gd+Mg, а также стехиометрический кристалл ниобата лития.

На рис. 3.17 представлены графики зависимости спектра поглощения кристаллов ниобата лития с разными видами легирования.

В таблице 3.4 приведены результаты расчета ширины запрещенной зоны по спектрам поглощения кристаллов $LiNbO_3$ разного состава. Из полученных данных видно, что ширина запрещенной зоны для исследованных кристаллов находится в диапазоне 3.25÷3.84 эВ. Наименьшую ширину запрещенной зоны имеют кристаллы $LiNbO_3$:B(0.12 вес. %), $LiNbO_3$:Gd(0.26), а также кристаллы с двойным легированием $LiNbO_3$:Fe(0.0036):Mg(0.86), $LiNbO_3$:Ta(1.13):Mg(0.011), табл. 3.4. Наибольшую ширину – кристаллы $LiNbO_3$:Gd(0.23 вес. %):Mg(0.75) и $LiNbO_3$:Zn(2.05), табл. 3.4. В конгруэнтном кристалле ($LiNbO_{3конг}$) ширина запрещенной зоны близка к максимальной (3.72 эВ). При этом электрическая проводимость конгруэнтного

кристалла составляет $\approx 10^{-16}$–10^{-15}(Ом·см)$^{-1}$ [127, 128], причем проводимость в направлениях вдоль полярной оси *Z* существенно ниже проводимости перпендикулярно оси. Стехиометрический кристалл, согласно нашим данным, характеризуется средним значением ширины запрещенной зоны (3.48 эВ). Данных по электрической проводимости стехиометрического кристалла нами не обнаружено. Таким образом, состав кристалла ниобата лития, влияющий на особенности его вторичной структуры [31, 104], существенно влияет на ширину запрещенной зоны. Необходимо отметить, что для слабо окрашенных кристаллов $LiNbO_3$:Fe(0.0036 вес. %):Mg(0.86) и $LiNbO_3$:Er(3.1) на край поглощения способны влиять полосы поглощения легирующего элемента. И чем ближе соответствующие полосы поглощения к краю фундаментального поглощения, тем сильнее это влияние.

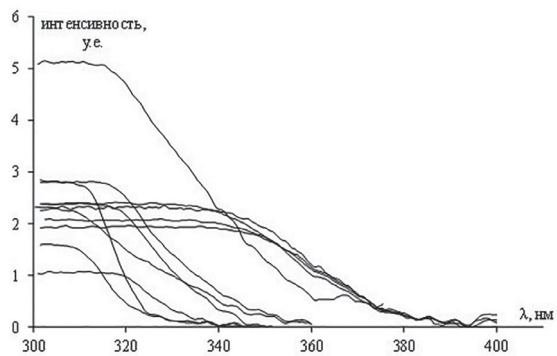


Рисунок 3.17. Спектры поглощения кристаллов ниобата лития:
1 – стехиометрический; 2 – B; 3 – Gd; 4 – Mg; 5 – (Ta+Mg); 6 – (Y+Mg);
7 – (Fe+Mg); 8 – (Gd+Mg); 9 – Y; 10 – Zn; 11 – Er

Таким образом, положение и характер поведения края поглощения кристаллов ниобата лития зависит от вида легирующей примеси. По параметрам края поглощения можно рассчитать ширину запрещенной зоны кристаллов. При этом ширина запрещенной зоны зависит от состояния дефектной структуры кристаллов, определяющей величину эффекта фоторефракции. Меньшая ширина запрещенной зоны наблюдается у кристаллов $LiNbO_{3стех}$, $LiNbO_3$:B(0.12), $LiNbO_3$:Ta(1.13):Mg(0.011), $LiNbO_3$:Y(0.46), $LiNbO_3$:Y(0.24):Mg(0.63). В этих кристаллах присутствует фоторефрактивный отклик и происходит раскрытие индикатрисы ФИРС при облучении лазерным излучением с частотой 476.5 нм и интенсивностью излучения $I \sim 8.49$ Вт/см^2. Причем в кристаллах $LiNbO_{3стех}$, $LiNbO_3$:Y(0.46 вес. %), $LiNbO_3$:Y(0.24):Mg(0.63) раскрытие индикатрисы ФИРС происходит очень быстро, в течение первой секунды облучения кристалла лазерным излучением. В спектрах КРС этих кристаллов обнаружено значительное уширение линий, соответствующих колебаниям катионов, расположенных в октаэдрических пустотах, и колебаниям кислородных октаэдров A1(TO) и E(TO) типа симметрии, свидетельствующее о повышенном разупорядочении структурных единиц кристалла [68].

Таблица 3.4. Край оптического поглощения и ширина запрещенной зоны кристаллов ниобата лития при t = 25 °C

№ п/п	Кристалл	$\lambda_к$, нм	ΔE_g, эВ
1.	$LiNbO_3$:Gd(0.23 вес. %):Mg (0.75)	323.8	3.84 ± 0.012
2.	$LiNbO_3$:Zn(2.05 вес. %)	323.0	3.83 ± 0.012
3.	$LiNbO_{3конг}$	334.2	3.72 ± 0.011
4.	$LiNbO_3$:Er(3.1 вес. %)	335.2	3.71 ± 0.011
5.	$LiNbO_3$:Mg(0.35 вес. %)	341.0	3.65 ± 0.011
6.	$LiNbO_3$:Y(0.24 вес. %):Mg(0.63)	342.2	3.63 ± 0.011
7.	$LiNbO_3$:Y(0.46 вес. %)	346.4	3.59 ± 0.01
8.	$LiNbO_{3стех}$	360.0	3.48 ± 0.01
9.	$LiNbO_3$:B(0.12 вес. %)	380.0	3.27 ± 0.009
10.	$LiNbO_3$:Gd(0.26 вес. %)	380.0	3.27 ± 0.009
11.	$LiNbO_3$:Fe(0.0036 вес. %):Mg(0.86)	382.4	3.25 ± 0.009
12.	$LiNbO_3$:Ta(1.13 вес. %):Mg(0.01)	380.0	3.27 ± 0.009

В работе [129], используя расчеты из первых принципов (ab initio) и модель литиевых вакансий [31], были исследованы изменения в тонких особенностях структуры (в том числе в электронной структуре), вызванные легированием конгруэнтного кристалла $LiNbO_3$ катионами Mg^{2+}. Было показано, что величины энергий образования собственных и примесных точечных дефектов Nb_{Li}, V_{Li}, Mg_{Li} и Mg_{Nb} в кристалле существенно зависят от ширины запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны в конгруэнтном кристалле $LiNbO_{3конг}$ равна 3.72 эВ [69]. В легированных кристаллах $LiNbO_3$ ширина зоны зависит от вида и концентрации легирующей добавки и находится в пределах 3.2–3.9 эВ [69]. Согласно данным [129], в кристаллах $LiNbO_3$:Mg в пределах запрещенной зоны (в диапазоне 3.2–3.9 эВ) энергия образования точечных дефектов Nb_{Li} и Mg_{Li} положительна, то есть образование этих точечных дефектных центров в кристалле затруднено. При этом дефекты Nb_{Li} не могут формировать энергетические уровни даже вблизи дна запрещенной зоны. В то же время образование дефектных центров Mg_{Nb} и V_{Li} наиболее предпочтительно вблизи потолка запрещенной зоны. Образование дефектов V_{Li}, Mg_{Li} и Mg_{Nb} можно считать равновероятным в диапазоне энергии ~2.0-2.32 эВ [130]. Таким образом, расчеты из первых принципов [129] подтверждают выводы работ [130–134], а также результаты микроанализа [135, 136] о том, что магнию энергетически выгодно занимать сначала позиции дефектов Nb_{Li} и только потом занимать позиции лития, образуя дефект Mg_{Li}. При этом в запрещенной зоне должна уменьшаться плотность локальных состояний, связанных с дефектами Nb_{Li}, что приводит к сужению запрещенной зоны и действительно наблюдается экспериментально [69].

Особенности вхождения легирующей добавки магния в кристалл $LiNbO_3$ уверенно проявляются в изменении края фундаментального оптического поглощения [49]. С повышением структурного совершенства кристалла $LiNbO_3$ край фундаментального оптического поглощения должен смещать-

ся в коротковолновую сторону [31, 59, 122]. На рис. 3.18 приведены спектры оптического поглощения (а на вставке к рис. 3.18 – зависимость положения края фундаментального поглощения от концентрации магния) номинально чистого конгруэнтного кристалла $LiNbO_{3конг}$ и серии кристаллов $LiNbO_3$:Mg(0.19–5.91 мол. % MgO). Спектры всех кристаллов в видимой области не имеют явно выраженных полос поглощения и практически идентичны, за исключением края фундаментального поглощения. Из рис. 3.18 (вставка) видно, что увеличение концентрации магния в кристалле приводит к скачкообразному смещению края поглощения как в коротковолновую, так и в длинноволновую область. Причем максимумы смещения в длинноволновую область наблюдаются при концентрациях магния 1.65 и 5.91 мол. % MgO. То есть первый максимум не совпадает со значением первого концентрационного порога при ~3.0 мол. % MgO. В то же время, между концентрационными порогами (в диапазоне концентраций 2.13–5.29 мол. % MgO) наблюдается аномалия – смещение края поглощения в коротковолновую область, что, вероятно, обусловлено увеличением композиционной однородности кристалла.

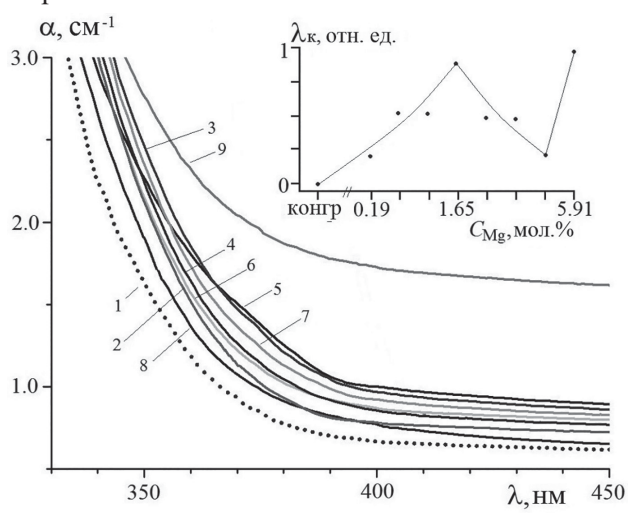


Рисунок 3.18. Спектры поглощения кристаллов: 1 – $LiNbO_{3конг}$, 2 – $LiNbO_3$:Mg (0.19 мол. % MgO), 3 – $LiNbO_3$:Mg (0.48), 4 – $LiNbO_3$:Mg (1.53), 5 – $LiNbO_3$:Mg (1.65), 6 – $LiNbO_3$:Mg (2.13), 7 – $LiNbO_3$:Mg (3.02), 8 – $LiNbO_3$:Mg (5.29), 9 – $LiNbO_3$:Mg (5.91). На вставке приведена зависимость края фундаментального оптического поглощения ($\lambda_к$) от концентрации магния

В работе [122], используя данные о крае фундаментального оптического поглощения, были предложены эмпирические формулы для оценки величины отношения Li/Nb в кристаллах ниобата лития чистых или легированных MgO в концентрации, меньшей пороговой (5.5 и 1.8 мол. % для конгруэнтного и стехиометрического кристалла соответственно) (3.16) и легированных MgO в концентрации, превышающей пороговую (3.17):

$$\frac{\text{Li}}{\text{Nb}} = 1 - \left(\frac{\lambda_{20} - 301.5}{81.29}\right)^2 \tag{3.16}$$

$$\frac{\text{Li}}{\text{Nb}} = 4.887 - 0.013 \times \lambda_{20} \tag{3.17}$$

где λ_{20} – край фундаментального оптического поглощения.

По формуле (3.16), в качестве примера, для кристалла $LiNbO_3$:Mg(4.83 мол. % MgO) были рассчитаны отношение Li/Nb, а также концентрация собственных дефектов в кристалле: Li/Nb = 0.986, $C(V_{Li})$ = 0.94 мол. % и $C(Nb_{Li})$ = 0.23 мол. %. Согласно приведенным расчетам, кристалл $LiNbO_3$:Mg(4.83 мол. % MgO) с концентрацией магния, приближающейся ко второму концентрационному порогу, по соотношению Li/Nb, количеству Nb_{Li} и V_{Li} – приближается к кристаллу стехиометрического состава.

Изменения в положении края фундаментального поглощения обусловлены изменением в электронной структуре вследствие изменений при легировании положения в кристаллической решетке основных (Li^+, Nb^{5+}, O^{2-}) и легирующих (Mg^{2+}) катионов и возникающих при этом «возмущениях» кислородных октаэдров O_6. Такие изменения оказывают влияние на энергию электронных переходов из заполненных 2*p*-орбиталей O^{2-} на пустые 4*d*-орбитали Nb^{5+} [138]. В результате происходит уменьшение плотности локальных состояний, связанных с точечными дефектами Nb_{Li}, V_{Li}, Mg_{Li} и Mg_{Nb} вблизи дна зоны проводимости.

3.9. Фотоиндуцированное рассеяние света и расчет значений напряженностей фотоэлектрических полей в кристаллах $LiNbO_3$:Zn

Итоговое значение величин фотовольтаического и диффузионного полей можно определить по следующим формулам [101]:

$$E_{pv} = \frac{\lambda(\Gamma_{-c} + \Gamma_{+c})}{2\pi\left[n_b^3 r_{33}\sqrt{\cos\theta_S^{in}}\cos\left(\frac{\theta_S^{in}}{2}\right) + n_b n_o^2 r_{51}\sqrt{\tan\theta_S^{in}\sin\theta_S^{in}}\sin\left(\frac{\theta_S^{in}}{2}\right)\right]} \tag{3.18}$$

$$E_D = \frac{\lambda(\Gamma_{-c} - \Gamma_{+c})}{2\pi\left[n_b^3 r_{33}\sqrt{\cos\theta_S^{in}}\cos\left(\frac{\theta_S^{in}}{2}\right) + n_b n_o^2 r_{51}\sqrt{\tan\theta_S^{in}\sin\theta_S^{in}}\sin\left(\frac{\theta_S^{in}}{2}\right)\right]} \tag{3.19}$$

где E_{pv} – фотовольтаическое поле, E_D – диффузионное поле, λ – длина волны, θ_S^{in} – угол рассеянного излучения, Γ_{-C} и Γ_{+C} – коэффициенты усиления (индексы «–» и «+» указывают направление рассеянного излучения против и вдоль направления полярной оси кристалла, соответственно), n_e и n_o – показатели преломления необыкновенного и обыкновенного луча соответственно, r_{33} и r_{51} – электрооптические коэффициенты для $LiNbO_3$. При этом показатели преломления необыкновенного и обыкновенного лучей можно определялить из эмпирических уравнений, приведенных в [121]:

$$n_e = 4.5567 + 2.605 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + \frac{0.097 + 2.7 \cdot 10^{-8} \cdot T^2}{\lambda^2 - (0.201 + 5.4 \cdot 10^{-8} \cdot T^2)^2} - 2.24 \cdot 10^{-2} \cdot \lambda^2 \quad (3.20)$$

$$n_o = 4.9130 + \frac{0.1173 + 1.65 \cdot 10^{-8} \cdot T^2}{\lambda^2 - (0.212 + 2.7 \cdot 10^{-8} \cdot T^2)^2} - 2.78 \cdot 10^{-2} \cdot \lambda^2 \quad (3.21)$$

Эффективный интервал взаимодействия соответствует расстоянию между точками, где появляется рассеивающая компонента (центр рассеяния), и границей освещенной области и может быть рассчитан следующим образом [101]:

$$l_{\text{eff}} = \frac{d}{cos\theta_S^{in}} \text{ при } \theta_S^{in} < \arctan\left(\frac{w_p}{2d}\right) \quad (3.22)$$

$$l_{\text{eff}} = \frac{w_p}{2sin\theta_S^{in}} \text{ при } \theta_S^{in} \geq \arctan\left(\frac{w_p}{2d}\right) \quad (3.23)$$

где w_p – диаметр падающего лазерного луча, d – ширина кристалла в направлении прохождения излучения.

Затем определяли коэффициенты усиления для положительного и отрицательного направлений главной оптической оси кристалла ниобата лития [101]:

$$\Gamma(\theta_S^{in}) = \frac{1}{l_{eff}(\theta_S^{in})} \; ln \frac{I_s(\theta_S^{in})}{I_{so}^{\Omega}(\theta_S^{in})} \quad (3.24)$$

где I_s и I_{so}^{Ω} – интенсивности рассеянного излучения и первичного рассеяния (падающего луча) с учетом некогерентности, соответственно.

В свою очередь, I_{so}^{Ω} определялось по формуле [101]:

$$I_{so}^{\Omega} = \frac{I_{so}}{1 + (\Omega_{\pm c}\tau_{di})^2} \quad (3.25)$$

где I_{so} – начальная интенсивность первичного рассеяния (падающего луча), $\Omega_{+c}\tau_{di}$ – расстройка частоты падающего луча вдоль и против направления полярной оси кристалла (учитывает некогерентность).

Расстройка частоты падающего луча вдоль и против направления полярной оси кристалла определялась с помощью приведенного в работе [101] графика, рис. 3.19. Для определения точного значения $\Omega_{+c}\tau_{di}$ график оцифровывался в программе GetDataGraphDigitizer, затем помещался в программу Origin 8.0.

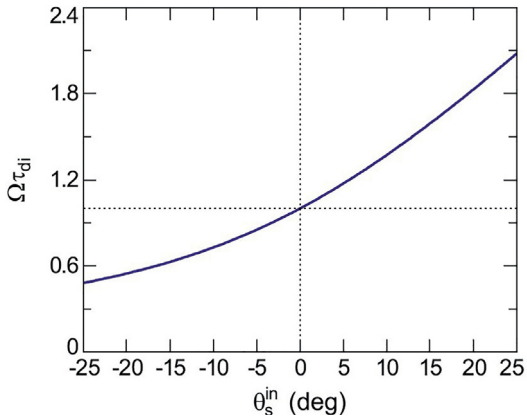


Рисунок 3.19. Зависимость величины расстройки частоты падающего луча в зависимости от угла рассеяния

В табл. 3.5 представлены результаты расчетов фотовольтаического и диффузионного полей, а также ширины запрещенной зоны для кристаллов $LiNbO_3$:Zn(0.018÷2.93 мас. %), $LiNbO_{3стех}$(6 мас. % K_2O) и $LiNbO_{3конг}$. Из данных видно, что в кристаллах $LiNbO_3$:Zn(0.03), $LiNbO_3$:Zn(0.615), $LiNbO_3$:Zn(1.98), $LiNbO_3$:Zn(2.01), $LiNbO_3$:Zn(2.02), $LiNbO_3$:Zn(2.12, гомог. лег.), $LiNbO_3$:Zn(2.12), $LiNbO_3$:Zn(2.93 мас. %) и $LiNbO_{3конг}$ большой вклад в перенос заряда дает фотовольтаический механизм. Стоит отметить, что у перечисленных кристаллов индикатриса ФИРС не раскрывается, а происходит рассеяние падающего излучения на дефектах кристаллической решетки (кроме кристалла $LiNbO_3$:Zn(0.615 мас. %)), рис. 3.20 (2, 6–11, 13). В кристаллах, где значительный вклад в перенос заряда вносит также и диффузионный механизм, наблюдается раскрытие индикатрисы ФИРС в виде восьмерки, рис. 3.20 (1, 3, 5, 12).

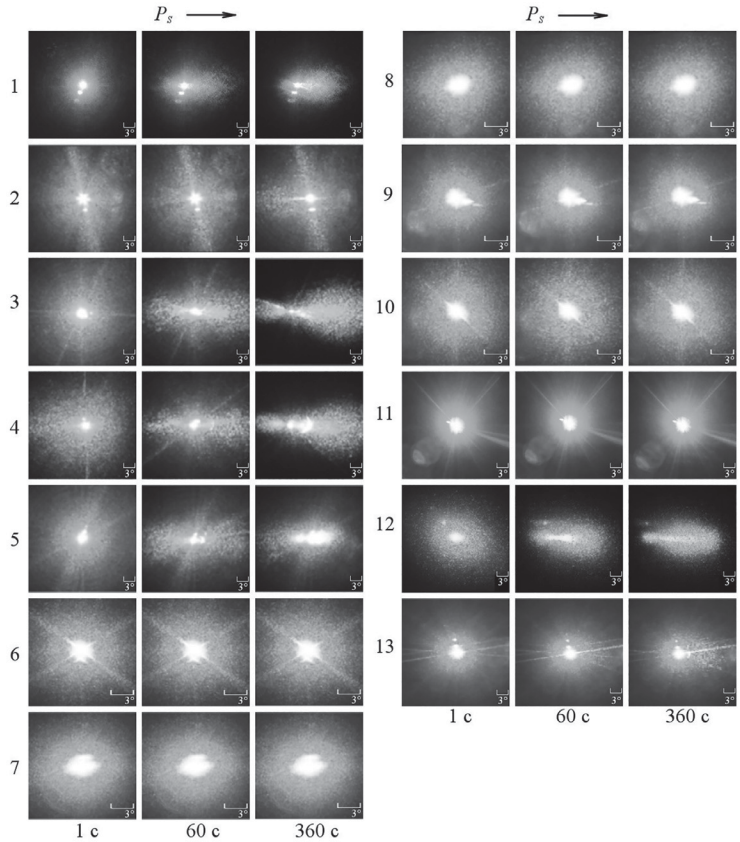


Рисунок 3.20. Картины ФИРС кристаллов ниобата лития разного состава: $LiNbO_3$:Zn(0.018) (1); $LiNbO_3$:Zn(0.03) (2); $LiNbO_3$:Zn(0.52) (3); $LiNbO_3$:Zn(0.615) (4); $LiNbO_3$:Zn(0.88) (5); $LiNbO_3$:Zn(1.98) (6); $LiNbO_3$:Zn(2.01) (7); $LiNbO_3$:Zn(2.02) (8); $LiNbO_3$:Zn(2.12, гомог. лег.) (9); $LiNbO_3$:Zn(2.12) (10); $LiNbO_3$:Zn(2.93 мас. %) (11); $LiNbO_{3стех}$(6 мас. % K_2O) (12); $LiNbO_{3конг}$ (13)

Таблица 3.5. Напряженности фотовольтаического и диффузионного полей при 514.5 нм и ширина запрещенной зоны для исследуемых кристаллов

№	Кристалл	E_{pv}, кВ/см	E_D, кВ/см	Ширина зоны E, эВ
1	$LiNbO_3$:Zn(0.018 мас. %)	4.820	1.256	3.685
2	$LiNbO_3$:Zn(0.03 мас. %)	6.075	0.650	3.659
3	$LiNbO_3$:Zn(0.52 мас. %)	4.730	2.313	3.609
4	$LiNbO_3$:Zn(0.615 мас. %)	8.203	1.159	3.626
5	$LiNbO_3$:Zn(0.88 мас. %)	4.783	1.384	3.632
6	$LiNbO_3$:Zn(1.98 мас. %)	6.551	0.491	4.004
7	$LiNbO_3$:Zn(2.01 мас. %)	6.551	0.491	4.001
8	$LiNbO_3$:Zn(2.02 мас. %)	6.823	0.220	3.953
9	$LiNbO_3$:Zn(2.12 мас. %, гомог. лег.)	5.303	0.442	4.002
10	$LiNbO_3$:Zn(2.12 мас. %)	6.551	0.491	4.006

№	Кристалл	E_{pv}, кВ/см	E_D, кВ/см	Ширина зоны E, эВ
11	$LiNbO_3$:Zn(2.93 мас. %)	7.721	0.480	3.950
12	$LiNbO_{3стех}$(6 мас. % K_2O)	6.855	2.508	3.379
13	$LiNbO_{3конг}$	6.232	0.810	3.780

На рис. 3.21 приведены зависимости от угла θ относительной интенсивности ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$:Zn(0.018÷2.93 мас. %), $LiNbO_{3стех}$(6 мас. % K_2O) и $LiNbO_{3конг}$, полученные с использованием линии возбуждения 514.5 нм. Зависимость интегральной интенсивности ФИРС от концентрации цинка в кристалле приведены на рис. 3.22 (две последние точки соответствуют кристаллам $LiNbO_{3стех}$(6 мас. % K_2O) и $LiNbO_{3конг}$).

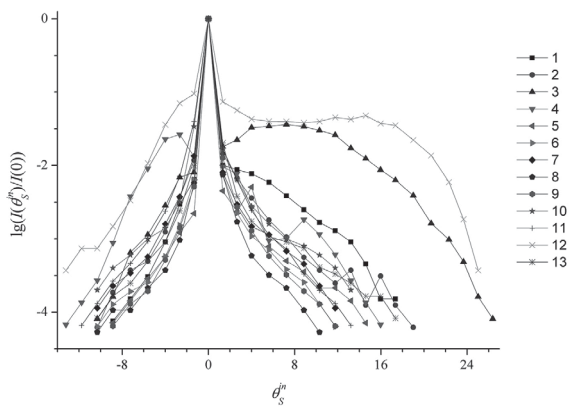


Рисунок 3.21. Угловое распределение интенсивности рассеянного излучения при 514.5 нм для кристаллов: $LiNbO_3$:Zn(0.018) (1); $LiNbO_3$:Zn(0.03) (2); $LiNbO_3$:Zn(0.52) (3); $LiNbO_3$:Zn(0.615) (4); $LiNbO_3$:Zn(0.88) (5); $LiNbO_3$:Zn(1.98) (6); $LiNbO_3$:Zn(2.01) (7); $LiNbO_3$:Zn(2.02) (8); $LiNbO_3$:Zn(2.12, гомог. лег.) (9); $LiNbO_3$:Zn(2.12) (10); $LiNbO_3$:Zn(2.93 мас. %) (11); $LiNbO_{3стех}$(6 мас. %K_2O) (12); $LiNbO_{3конг}$ (13)

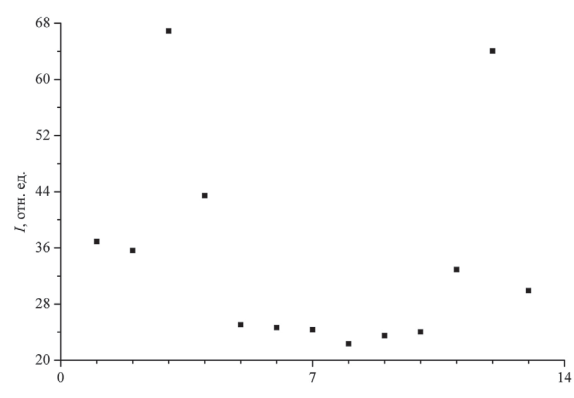


Рисунок 3.22. Зависимость интегральной интенсивности спекл-структуры ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$ разного состава: $LiNbO_3$:Zn(0.018) (1); $LiNbO_3$:Zn(0.03) (2); $LiNbO_3$:Zn(0.52) (3); $LiNbO_3$:Zn(0.615) (4); $LiNbO_3$:Zn(0.88) (5); $LiNbO_3$:Zn(1.98) (6); $LiNbO_3$:Zn(2.01) (7); $LiNbO_3$:Zn(2.02) (8); $LiNbO_3$:Zn(2.12, гомогенное легирование) (9); $LiNbO_3$:Zn(2.12) (10); $LiNbO_3$:Zn(2.93 мас. %) (11); $LiNbO_{3стех}$(6 мас. %K_2O) (12); $LiNbO_{3конг}$ (13)

Рис. 3.21 демонстрирует асимметрию раскрытия индикатрисы для кристаллов $LiNbO_3$:Zn(0.018), $LiNbO_3$:Zn(0.52), $LiNbO_3$:Zn(0.615 мас. %) и $LiNbO_{3стех}$(6 мас. % K_2O), рис. 3.21 (1, 3, 4, 12). Зависимость относительной интенсивности индикатрисы от угла рассеяния для остальных кристаллов, в том числе и для конгруэнтного, относительно симметрична и характерна для картин ФИРС, имеющих круговой характер рассеяния. На графике зависимости интегральной интенсивности ФИРС от концентрации цинка обращает на себя внимание линейный характер зависимости. Причем чем больше концентрация цинка, тем меньше значение интегральной интенсивности, рис. 3.22. Однако из данной закономерности выбивается три кристалла (две последние точки соответствуют кристаллам $LiNbO_{3стех}$(6 мас. % K_2O) и $LiNbO_{3конг}$): $LiNbO_3$:Zn(0.52), $LiNbO_3$:Zn(0.615 мас. %) и $LiNbO_3$:Zn(2.93 мас. %).

На рис. 3.20 приведены типичные временные зависимости картин спекл-структур ФИРС исследованных кристаллов, полученные с использованием линии возбуждения 532.0 нм (P = 160 мВт). Из рис. 3.20 видно, что динамика изменения картины ФИРС во времени зависит от концентрации Zn^{2+}. При этом для кристаллов $LiNbO_3$:Zn(0.03), $LiNbO_3$:Zn(1.98), $LiNbO_3$:Zn(2.01), $LiNbO_3$:Zn(2.02), $LiNbO_3$:Zn(2.12, гомог. лег.), $LiNbO_3$:Zn(2.12), $LiNbO_3$:Zn(2.93 мас. %) и $LiNbO_{3конг}$ фоторефрактивный отклик отсутствует, индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах кристаллической решетки. Угол рассеяния составляет не более 3°. Картина рассеяния сохраняет форму близкую к кругу на протяжении всего эксперимента. Такое временное поведение картин ФИРС свидетельствует о низком значении эффекта фоторефракции в данных кристаллах. При этом гораздо больший размер центрального слоя (сечения лазерного луча), наблюдающийся для $LiNbO_3$:Zn(1.98) и $LiNbO_3$:Zn(2.01 мас. %), указывает на большую рассеивающую способность кристаллов, что свидетельствует об их более высокой дефектности, рис. 3.20 (6 и 7).

Для кристаллов $LiNbO_3$:Zn(0.018), $LiNbO_3$:Zn(0.52), $LiNbO_3$:Zn(0.615), $LiNbO_3$:Zn(0.88 мас. %) и $LiNbO_{3стех}$(6 мас. % K_2O) наблюдается спекл-структура картины ФИРС, существенно изменяющаяся с течением времени, рис. 3.20 (1, 3–5, 12). При этом индикатриса ФИРС из округлой формы (первые секунды возбуждения ФИРС) со временем трансформируется сначала в эллипсообразную форму, а затем приобретает вид асимметричной восьмерки, вытянутой вдоль полярной оси, рис. 3.20. Причем больший лепесток восьмерки со временем развивается по направлению полярной оси. Для этих кристаллов со временем характерно также постепенное «перетекание» интенсивности разных слоев картины ФИРС в направлении полярной оси кристалла. Необходимо отметить и то, что для кристаллов $LiNbO_3$:Zn(0.52) и $LiNbO_3$:Zn(0.615 мас. %) наблюдается явно выраженное деление центрального пятна на две половины, рис. 3.20 (3, 4), что обусловлено двулучепреломлением. Индикатриса ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$:Zn(0.018), $LiNbO_3$:Zn(0.52), $LiNbO_3$:Zn(0.615), $LiNbO_3$:Zn(0.88 мас. %) и $LiNbO_{3стех}$(6 мас. % K_2O) раскрывается в первые 30 с облучения, рис. 3.20.

Согласно данным работ [31, 92], при концентрации Zn^{2+} в 2.35 мол. % в кристалле $LiNbO_3$ практически нет дефектов Nb_{Li}. Таким образом, можно объяснить значительное уменьшение эффекта фоторефракции в кристалле $LiNbO_3$:Zn(2.02 мас. %). Однако в кристалле $LiNbO_3$:Zn(0.03 мас. %), где концентрация дефектов Nb_{Li} велика, снижение фоторефрактивного эффекта, рис. 3.20 (2) обусловлено другими причинами. Этому может быть дано следующее объяснение. Согласно данным [31, 89, 130-133], при малых концентрациях катионы Zn^{2+} вытесняют не только дефекты Nb_{Li} и V_{Li}, но и одновременно катионы Li^+, находящиеся в собственных положениях, а также заполняют вакантные октаэдры. При этом при замещении дефекта Nb_{Li} три литиевые вакансии исчезают, а при замещении дефекта V_{Li} (вакансия в литиевой позиции) или катиона Li^+ в собственном положении, наоборот, одна вакансия появляется. Таким образом, малые количества катионов Zn^{2+}, вытесняя дефекты Nb_{Li} и V_{Li}, упорядочивают чередование основных, примесных катионов и вакансий вдоль полярной оси и уменьшают, кроме того, дефектность кристалла по отношению к вакансиям Li^+. Поскольку электроны в структуре локализуются на дефектах, то такое уменьшение дефектности катионной подрешетки кристалла неизбежно уменьшит эффект фоторефракции.

Кроме того, согласно данным работы [138] между упорядочением структурных единиц катионной подрешетки и состоянием электронной подсистемы кристалла $LiNbO_3$ наблюдается прямая существенная связь. При определенных малых концентрациях некоторые «нефоторефрактивные» катионы в $LiNbO_3$ могут образовывать большое количество мелких ловушек электронов вблизи дна зоны проводимости («уровней прилипания») [103, 138]. Таким образом, экспериментальные данные указывают на то, что для кристалла $LiNbO_3$:Zn(0.03 мас. %) могут иметь место два конкурирующих процесса. С одной стороны, при значительном количестве глубоких уровней захвата электронов в запрещенной зоне (дефектов Nb_{Li}) образуются некомпенсированные внутренние электрические поля, влияющие на показатель преломления и усиливающие фоторефрактивные свойства кристалла. С другой стороны, при увеличении упорядочения структурных единиц катионной подрешетки в кристалле должно существенно возрастать количество мелких электронных ловушек («уровней прилипания») и, соответственно, сильно повышается вероятность излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей без их захвата имеющимися глубокими ловушкам. Этим можно объяснить существенное ослабление эффекта фоторефракции в кристалле $LiNbO_3$:Zn(0.03 мас. %) даже при наличии значительного количества глубоких уровней захвата − дефектов Nb_{Li}.

Расчет значений напряженности фотоэлектрических полей также был выполнен для кристаллов, представленных в табл. 3.6. Каждый кристалл имеет, соответственно, тот же состав, что и кристалл, рассмотренный выше, табл. 3.5, только вырезан из другой части були. Последние три кристалла − это те же кристаллы, только в отожженном состоянии. Обращает на себя внимание то, что в кристаллах, вырезанных из разных частей одного диска, значения напряженности фотоэлектрических полей сильно отличаются. Данный факт характерен для кристаллов всех составов. Причем никакой закономерности

не обнаружено. Подобное проявление свойств кристаллов свидетельствует о неоднородности були. Также хорошо видно влияние отжига на ФИРС. Отжиг понижает значение напряженности фотовольтаического поля E_{pv}, однако значение напряжённости диффузионного поля сильно не меняется.

Таблица 3.6. Напряженности фотовольтаического и диффузионного полей и ширина запрещенной зоны для исследуемых кристаллов при 514.5 нм

№	Кристалл	Номер образца	E_{pv}, кВ/см	E_D, кВ/см
1	$LiNbO_3$:Zn(0.03 мас. %)	НЛ-125-3к-2	4.415	1.106
2	$LiNbO_3$:Zn(0.52 мас. %)	НЛ-126-3к-3	4.828	0.918
3	$LiNbO_3$:Zn(0.52 мас. %)	НЛ-126-3к-1	5.578	1.465
4	$LiNbO_3$:Zn(0.615 мас. %)	НЛ-127-3к-2	5.314	0.573
5	$LiNbO_3$:Zn(0.615 мас. %)	НЛ-127-3к-1	4.928	1.146
6	$LiNbO_3$:Zn(0.88 мас. %)	НЛ-128-3к-2	7.721	0.480
7	$LiNbO_3$:Zn(0.88 мас. %)	НЛ-128-3к-1	6.664	0.379
8	$LiNbO_3$:Zn(0.88 мас. %)	НЛ-128-3к-4	6.367	1.834
9	$LiNbO_3$:Zn(1.98 мас. %)	Л23(2) отож.	4.670	0.416
10	$LiNbO_3$:Zn(2.01 мас. %)	Л24(3) отож.	4.745	0.472
11	$LiNbO_3$:Zn(2.02 мас. %)	НЛ-К-11 отож.	4.805	0.272

На рис. 3.23 представлены зависимости от угла θ относительной интенсивности ФИРС в кристаллах, приведенных в табл. 3.6, полученные с использованием линии возбуждения 514.5 нм.

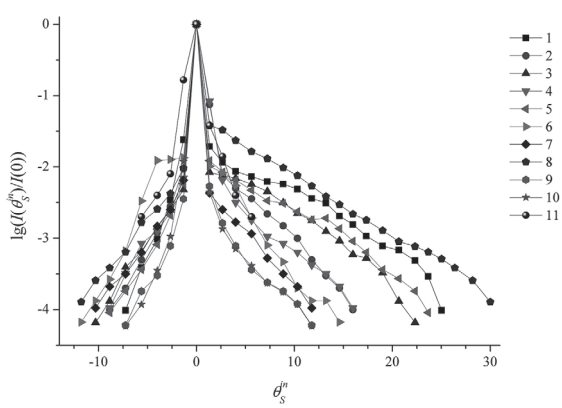


Рисунок 3.23. Угловое распределение интенсивности рассеянного излучения при 514.5 нм для кристаллов: $LiNbO_3$:Zn(0.03) (1); $LiNbO_3$:Zn(0.52) (2); $LiNbO_3$:Zn(0.52) (3); $LiNbO_3$:Zn(0.615) (4); $LiNbO_3$:Zn(0.615) (5); $LiNbO_3$:Zn(0.88) (6); $LiNbO_3$:Zn(0.88) (7); $LiNbO_3$:Zn(0.88) (8); $LiNbO_3$:Zn(1.98) (9); $LiNbO_3$:Zn(2.01) (10); $LiNbO_3$:Zn(2.02 мас. %) (11)

Рис. 3.23 также позволяет обратить внимание на различия в картине рассеяния для кристаллов, вырезанных из одной були. Так, например, для кристаллов, содержащих $LiNbO_3$:Zn(0.03) заметна существенная разница

в индикатрисе рассеяния: у одного (тот, что ближе к краю були) наблюдается типичное широкоугловое рассеяние, рис. 3.21 (2), в то время как второй демонстрирует отсутствие ФИРС и происходит круговое рассеяние, рис. 3.23 (1). Это подтверждается и таблицами 3.5 и 3.6. Подобное поведение свойств наблюдается и для кристаллов $LiNbO_3$:Zn(0.52), $LiNbO_3$:Zn(0.615), $LiNbO_3$:Zn(0.88 мас. %). Таким образом, в кристаллах $LiNbO_3$:Zn(1.98), $LiNbO_3$:Zn(2.01), $LiNbO_3$:Zn(2.02), $LiNbO_3$:Zn(2.12), $LiNbO_3$:Zn(2.12, прямое легироваание), $LiNbO_3$:Zn(2.93 мас. %) при описанных выше условиях проведения эксперимента обнаружено практически полное отсутствие ФИРС. Это свидетельствует о высокой стойкости кристаллов к повреждению оптическим излучением. При этом наличие ФИРС и величина угла раскрытия ФИРС в кристалле $LiNbO_3$ определяются не только величиной наведенного двулучепреломления, но и величиной диффузионного поля. Причем величина диффузионного поля выше в кристаллах, характеризующихся повышенной концентрацией мелких ловушек электронов.

3.10. Фотоиндуцированное рассеяние света и фотоэлектрические поля в кристаллах $LiNbO_3$ разного состава

Помимо большой практической значимости экспериментальные исследования ФИРС в кристаллах ниобата лития в зависимости от их состава важны также для понимания природы структурных перестроек и оптических процессов, происходящих при взаимодействии лазерного излучения с фоторефрактивным кристаллом, а также для управления ими. Эффект фоторефракции и фоторефрактивное (фотоиндуцированное) рассеяние света обусловливают сильную деструкцию лазерного луча в кристалле ниобата лития и являются мешающими факторами для голографии, генерации и преобразования излучения кристаллом [31, 59]. По этой причине исследования, направленные на оптимизацию фоторефрактивных свойств кристалла ниобата лития, являются в настоящее время наиболее актуальными для целенаправленного создания материалов с заданными характеристиками.

Временные зависимости картин ФИРС, полученные при мощности возбуждающего лазерного излучения (λ_o = 532 нм) 160 мВт, представлены на рис. 3.24 а, б, в. Полученные результаты позволяют уверенно разделить исследованные образцы на три группы в зависимости от вида картины рассеяния. К первой, самой многочисленной, группе (рис. 3.24 а) можно отнести кристаллы, картина ФИРС которых практически не изменяется во времени или изменяется очень незначительно. Для этих кристаллов даже при мощности возбуждающего излучения в 160 мВт фоторефрактивный отклик отсутствует, индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах. Угол рассеяния составляет не более 3 градусов. При этом картина рассеяния сохраняет форму, близкую к кругу на протяжении всего эксперимента, рис. 3.24 а. Однако для кристаллов $LiNbO_3$:Gd(0.23 вес. %):Mg(0.75), $LiNbO_3$:Ta(1.13 вес. %):Mg(0.011), $LiNbO_3$:Zn(0.03 вес. %) при мощности облучения 160 мВт со временем

все-таки наблюдается небольшое «размытие» центрального слоя картины рассеяния (лазерного пятна) в направлении полярной оси, рис. 3.24 (5, 6, 7).

Даже незначительное легирование катионами Mg^{2+} (кристалл $LiNbO_3$:Mg(0.078 вес. %)) приводит к заметному подавлению эффекта фоторефракции в ниобате лития. При этом, при двойном легировании ($LiNbO_3$:Mg(0.86 вес. %):Fe(0.0036)) кристалла нефоторефрактивным и фоторефрактивным катионами, эффект фоторефракции практически отсутствует. Это говорит о том, что «фоторефрактивные» катионы Fe в данном случае не оказывают столь существенного влияния на эффект фоторефракции, как в номинально чистых кристаллах конгруэнтного состава, легированных Fe [31, 59, 76, 139]. Это может быть обусловлено заметным поглощением лазерного излучения в кристалле $LiNbO_3$:Mg(0.86 вес. %):Fe(0.0036). Примесные катионы Fe в кристалле ниобата лития присутствуют в двух зарядовых состояниях (Fe^{2+} и Fe^{3+}) и образуют в запрещенной зоне локализованные состояния, приводящие к появлению дихроичных полос поглощения, вызывающих темную окраску кристаллов [31].

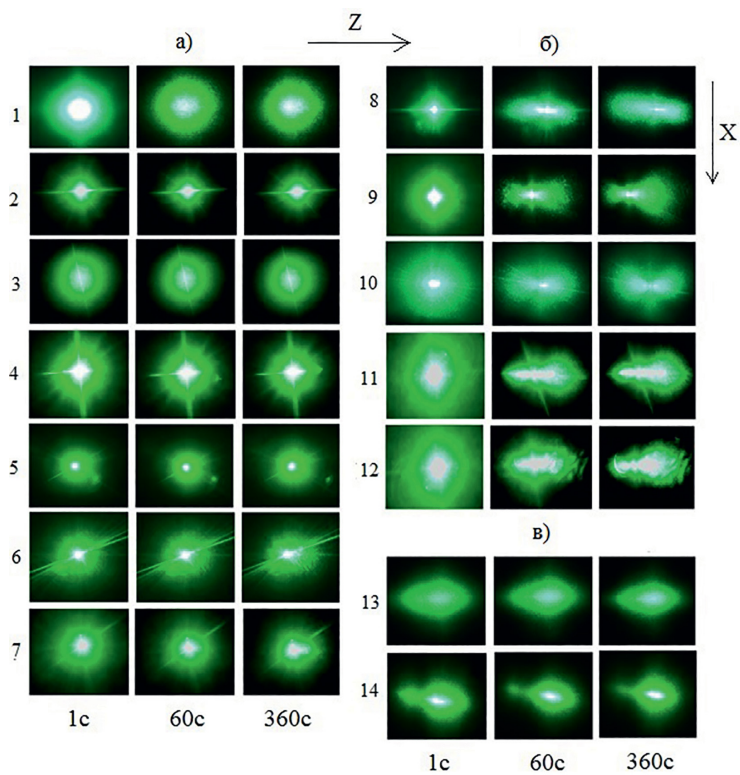


Рисунок 3.24. Картины ФИРС кристаллов ниобата лития разного состава. λ =532 нм. P = 160 мВт. а) Первая группа: 1. $LiNbO_{3конг}$, 2. $LiNbO_3$:Gd(0.51 вес. %), 3. $LiNbO_3$:Mg(0.078), 4. $LiNbO_3$:Mg(0.89). 5. $LiNbO_3$:Gd(0.23):Mg(0.75), 6. $LiNbO_3$:Ta(1.13):Mg(0.011), 7. $LiNbO_3$:Zn(0.03). б) Вторая группа: 8. $LiNbO_{3стех}$, 9. $LiNbO_3$:B (0.12), 10. $LiNbO_3$:Cu(0.015), 11. $LiNbO_3$:Zn(0.52), 12. $LiNbO_3$:Zn(0.62). в) Третья группа: 13. $LiNbO_3$:Y(0.46), 14. $LiNbO_3$:Y(0.24):Mg(0.63).

Из рис. 3.15, на котором приведены электронные спектры поглощения и пропускания кристаллов $LiNbO_3$:Mg(0.86 вес. %):Fe(0.0036) и $LiNbO_3$:Mg(0.89 вес. %), видно, что в спектре кристалла $LiNbO_3$:Mg(0.86 вес. %):Fe(0.0036) наблюдается (по сравнению со спектром кристалла $LiNbO_3$:Mg(0.89 вес. %)) сдвиг края поглощения в длинноволновую область и появление максимумов с частотами 485.15 и 497.10 нм, которые соответствуют поглощению Fe^{2+} и Fe^{3+}, соответственно [31, 140, 141]. При дальнейшем повышении концентрации Fe в кристалле эти максимумы трансформируются в очень широкий интенсивный максимум с частотой 495 нм [31, 141]. Коэффициент пропускания кристаллов $LiNbO_3$:Mg(0.86 вес. %):Fe(0.0036) ниже, чем у $LiNbO_3$:Mg(0.89 вес. %), а край поглощения смещен в длинноволновую область, рис. 3.15.

Вторую и третью группы составляют кристаллы, для которых характерен фоторефрактивный отклик и наблюдается раскрытие индикатрисы рассеяния с появлением спекл-структуры ФИРС, рис. 3.24 б, в, рис. 3.25. В отличие от кругового рассеяния, ФИРС (рассеяние на дефектах, наведенных лазерным излучением, с измененным под действием лазерного излучения постоянно или с флуктуирующим показателем преломления) интерферирует с возбуждающим излучением. При этом формируется сложная картина минимумов и максимумов интенсивности (спекл-картина), вид которой определяется строением кристалла и особенностями его дефектной структуры [62, 76].

Для исследованных нами кристаллов наблюдалась трехслойная спекл-структура картины ФИРС [142], существенно изменяющаяся с течением времени, рис. 3.24 б. При этом индикатриса ФИРС кристаллов второй группы (рис. 3.24 б) из округлой формы (первые секунды возбуждения ФИРС) со временем трансформируется сначала в овальную («кометообразную») форму, а затем приобретает вид асимметричной «восьмерки», ориентированной вдоль полярной оси кристалла. Со временем в положительном направлении полярной оси развивается больший «лепесток» восьмерки, а в отрицательном – меньший. Для этой группы кристаллов со временем характерно также постепенное «перетекание» интенсивности разных слоев картины ФИРС в направлении полярной оси кристалла. Необходимо отметить и то, что для некоторых кристаллов ($LiNbO_{3стех}$, $LiNbO_3$:B(0.12 вес.%), $LiNbO_3$:Cu(0.015 вес.%)) наблюдается явно выраженное деление центрального пятна на две половины, рис. 3.24 (8, 9, 10), что обусловлено, на наш взгляд, двулучепреломлением, поскольку в данном случае лазерное излучение, возбуждающее ФИРС, распространяется перпендикулярно полярной оси кристалла.

К третьей группе относятся только два исследованных нами кристалла $LiNbO_3$:Y(0.46 вес.%) и $LiNbO_3$:Y(0.24 вес.%):Mg(0.63), рис. 3.24 (13, 14). Раскрытие их индикатрисы ФИРС происходит очень быстро, практически в течение первой секунды облучения кристалла лазерным излучением, рис. 3.25.

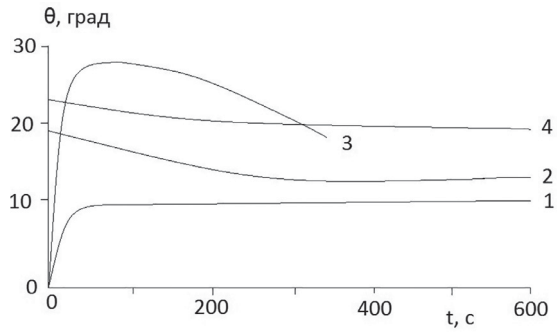


Рисунок 3.25. Зависимости от времени угла индикатрисы ФИРС в кристаллах $LiNbO_{3стех}$ (1, P = 30 мВт), $LiNbO_3$:Y(0.24 вес. %):Mg(0.63) (2), $LiNbO_{3стех}$ (3), $LiNbO_3$:Y(0.46 вес. %) (4). P = 160 мВт. λ_o = 532 нм.

Необходимо отметить, что для кристалла $LiNbO_3$:Y(0.46 вес.%) на протяжении более чем 60 с облучения в картине ФИРС отсутствует центральный слой (лазерное пятно), характерный для всех остальных образцов, рис. 3.24. Центральный (очень слабый) слой появляется только по прошествии 360 с облучения (рис. 3.24 в), уже после того, как сформировались второй и третий слои индикатрисы ФИРС. При этом центральный слой спекл-структуры ФИРС кристалла $LiNbO_3$:Y(0.46 вес.%) (лазерное пятно) представлен в виде отдельных точек (рис. 3.24 в), в то время как для других кристаллов центральный слой представляет единое яркое пятно. Можно предположить, что данное явление является следствием особенностей взаимодействия лазерного излучения с заряженными дефектами структуры фоторефрактивного кристалла $LiNbO_3$:Y(0.46 вес.%) и может быть связано с наличием двулучепреломления, с перераспределением энергии (вследствие перераспределения зарядов) между обыкновенным и необыкновенным лучами. Лазерный луч, испытывая двулучепреломление при распространении перпендикулярно полярной оси, разделяется на два близко расположенных луча меньшей мощности, которые не создают трек, поскольку значительная часть энергии луча диссипирует в объем кристалла. Однако спустя 60 с центральный слой начинает проявляться в виде отдельных близко расположенных ярких точек, рис. 3.24 (13). Спустя еще 360 с лазерный луч уже можно наблюдать как целое яркое пятно. Такое поведение свидетельствует о том, что кристалл по прошествии более 360 с облучения оказывается неспособным далее диссипировать весь лазерный поток.

В картине ФИРС кристалла $LiNbO_3$:Y(0.24 вес. %):Mg(0.63) в первые же секунды появляется сильно асимметричный центральный слой, однако со временем на периферии появляется меньшее пятно, которое постепенно диссипирует со временем, рис. 3.24 (14). При этом центральное пятно остается цельным и деления его на две половины не происходит. Таким образом, для кристалла $LiNbO_3$:Y(0.24 вес. %):Mg(0.63) со временем также наблюдается сложное перераспределение энергии между обыкновенным и необыкновенным лучами.

Кинетика раскрытия угла индикатрисы ФИРС для некоторых кристаллов второй и третьей групп показана на рис. 3.25. Из рис. 3.25 отчетливо видно,

что индикатриса ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$:Y(0.46 вес. %) и $LiNbO_3$:Y(0.24 вес. %):Mg(0.63) раскрывается практически мгновенно (в первую секунду облучения), но со временем происходит уменьшение угла рассеяния. Для кристалла $LiNbO_{3стех}$ характерно раскрытие индикатрисы ФИРС в течение приблизительно 60 секунд с начала облучения. При этом уменьшение угла рассеяния со временем при мощности возбуждающего излучения 160 мВт, на наш взгляд, обусловлено нагревом кристалла $LiNbO_{3стех}$ лазерным излучением и уменьшением вследствие этого эффекта фоторефракции [110–113]. При мощности возбуждающего излучения в 35 мВт, когда нагрев кристалла излучением существенно меньше, для кристалла $LiNbO_{3стех}$ не наблюдается уменьшение угла раскрытия индикатрисы ФИРС, рис. 3.25.

В таблице 3.7 приведены результаты расчета по формулам (3.18)–(3.25) значений фотоэлектрических полей (фотовольтаического E_{PV} и диффузионного E_D) и угла раскрытия ФИРС. Характерным является то, что в ряду исследованных кристаллов фотоэлектрические поля и эффект фоторефракции (наведенное двулучепреломление) минимальны для кристаллов $LiNbO_3$:Er(3.1 вес.%), $LiNbO_3$:Gd(0.23):Mg(0.75), $LiNbO_3$:Y(0.46), кристалла ниобата лития стехиометрического состава ($LiNbO_{3стех}$) и максимальны для кристалла $LiNbO_3$:Mg(0.35), табл. 3.7. Следует отметить, что фотоэлектрические поля и величина наведенного двулучепреломления определялись с учетом геометрических размеров кристаллов, их ориентации в оптической схеме и при одинаковом значении угла рассеянного излучения ~6° ввиду того, что большинство исследуемых кристаллов обладают явно пониженным эффектом фоторефракции и наибольший угол отклонения ФИРС едва ли достигает 15°. Только в кристалле $LiNbO_{3стех}$ угол ФИРС достигает 56°, при этом максимальное фотовольтаическое поле ~7.5 кВ/см.

Таким образом, для исследованных кристаллов наблюдается корреляция в значениях ширины запрещенной зоны, величины фотоэлектрических полей, величин и временной зависимости параметров ФИРС, вида коноскопических картин и спектров КРС [62–72], рис. 3.24, табл. 3.7, 3.4. За эффект фоторефракции в кристалле $LiNbO_3$ ответственны дефекты с локализованными на них электронами. Основными такими дефектами в номинально чистом кристалле являются катионы Nb^{5+}, расположенные в позициях катионов Li^+ идеальной структуры (Nb_{Li}) и дефекты в виде мелких ловушек электронов [31]. Причем чем больше величина R = Li/Nb, тем меньше в кристалле дефектов Nb_{Li}, но тем больше дефектов в виде мелких ловушек электронов [31]. Из полученных данных видно также, что чем большие фотоэлектрические поля создаются в кристалле, тем больше эффект фоторефракции, тем больше индикатриса ФИРС. При этом, соответственно, увеличивается наведенное двулучепреломление.

Таблица 3.7. Фотоэлектрические параметры ФИРС и ширина запрещенной зоны кристаллов ниобата лития при t = 25 °C

№ п/п	Кристалл	λ = 532 нм, I ~ 6.29 Вт/см^2		
		E_{pv}, В/см	E_D, В/см	$\Delta n*10^{-5}$
1.	*$LiNbO_3$:Gd(0.23 вес. %):Mg (0.75)	3800	745	5.3
2.	*$LiNbO_3$:Zn(2.05 вес. %)	4770	75	5.6
3.	*$LiNbO_{3конг}$	5620	104	6.7
4.	*$LiNbO_3$:Er(3.1 вес. %)	4400	81	5.2
5.	*$LiNbO_3$:Mg(0.35 вес. %)	7405	295	9.0
6.	$LiNbO_3$:Y(0.24 вес. %):Mg(0.63)	5440	98	6.5
7.	$LiNbO_3$:Y(0.46 вес. %)	4340	237	5.3
8.	$LiNbO_{3стех}$	3178	1360	5.3
9.	$LiNbO_3$:B(0.12 вес. %)	5374	99	6.4
10.	*$LiNbO_3$:Gd(0.26 вес. %)	-	-	-
11.	*$LiNbO_3$:Fe(0.0036 вес. %):Mg(0.86)	4655	127	5.6
12.	$LiNbO_3$:Ta(1.13 вес. %):Mg(0.01)	6052	115	7.1

*Для указанных кристаллов индикатриса ФИРС не развивается при I ~ 6.29 Вт/см^2.

Исследованные кристаллы обладают сравнительно низким эффектом фоторефракции и перспективны в качестве материалов для преобразователей частоты, электрооптических модуляторов и затворов, оптических материалов с микронными и субмикронными периодическими структурами. Двойное легирование перспективно для получения кристаллов повышенной оптической прочности. Фоторефрактивные свойства исследованных кристаллов $LiNbO_3$ существенно определяются присутствием фотовольтаически активных примесей и заряженных структурных дефектов с локализованными на них электронами. При этом величина электрооптического эффекта определяет величину угла раскрытия индикатрисы ФИРС, которое в кристалле ниобата лития происходит преимущественно вдоль полярной оси. Величина и скорость угла раскрытия индикатрисы ФИРС определяют чувствительность и быстродействие голографической записи информации, электрооптических модуляторов и затворов.

Глава 4

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ШИХТЫ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННОЙ БОРОМ

В настоящее время для получения кристаллов $LiNbO_3$:B используют три способа синтеза легированной бором шихты ниобата лития:

1. Твердофазный синтез гранулированной шихты из гомогенизированной смеси Li_2CO_3:Nb_2O_5:H_3BO_3.
2. Способ гомогенного легирования, основанный на синтезе шихты $LiNbO_3$:B с использованием прекурсора Nb_2O_5:B и Li_2CO_3.
3. Жидкофазный способ получения шихты $LiNbO_3$:B.

4.1. Твердофазный синтез шихты $LiNbO_3$:B и анализ условий выращивания из нее монокристаллов методом Чохральского

Основой для синтеза шихты ниобата лития, легированной бором, являются особенности фазовой диаграммы тройной системы Li_2O–B_2O_3–Nb_2O_5 (см. разд.5.2). В работе [1] были определены субсолидусные фазовые соотношения в тройной системе Li_2O–B_2O_3–Nb_2O_5 и построена фазовая диаграмма, на которой идентифицирована область кристаллизации $LiNbO_3$ (см. разд. 4.3). Серия образцов Li_2O–B_2O_3–Nb_2O_5 с различным ингредиентным составом была приготовлена путем твердофазной реакции на воздухе с использованием смесей Li_2CO_3, Nb_2O_5 и B_2O_3 марки «ос.ч.». Пробы измельчали в агатовой ступке и нагревали в алюминиевых тиглях до температуры ниже 850 °C в муфельной печи для последующих термообработок. Температуры нагрева в богатой литием области обычно были ниже. Затем образцы охлаждали до комнатной температуры со скоростью 20 К/ч. Фазовую идентификацию образцов проводили на дифрактометре PANalytical X'Pert Prodiffractometer с CuKα-излучением (45 кВ × 40 мА) в непрерывном режиме со скоростью $2\theta = 5°$/мин. Процесс повторяли несколько раз до тех пор, пока рентгенограмма образца не переставала изменяться после последовательных термообработок.

Исследования, проведенные авторами работы [2], показали, что использование для выращивания легированных бором монокристаллов ниобата лития шихты $LiNbO_3$:B, синтезированной твердофазной реакцией из Li_2CO_3, B_2O_3 и Nb_2O_5, является нецелесообразным, т. к. оксид бора обладает высокой твердостью и гигроскопичностью в измельченном состоянии. Этот факт ведет к невозможности получения хорошо гомогенизированной смеси исходных компонентов перед стадией ее термической обработки, следствием этого является неоднородное распределение легирующей примеси бора в кристалле. В работе [2] приведены также результаты твердофазного синтеза шихты ниобата лития $LiNbO_3$:B, полученной

из смеси Li_2CO_3:Nb_2O_5:H_3BO_3, которую предварительно перемешивали в смесителе «пьяная бочка» в течение 24 ч. Все исходные компоненты смеси соответствовали марке «ос. ч.». При этом Li_2CO_3 и Nb_2O_5 брались в соотношении, равном составу конгруэнтного плавления ниобата лития R = [Li]/[Nb] = 0.946, а количество H_3BO_3 рассчитывалось на номинально чистый Nb_2O_5. По данным дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГ) анализов было установлено, что температура плавления данной смеси составляет 1254.8°C, причем она несколько выше температуры плавления номинально чистого ниобата лития (1253ºC) [3]. Однако при этом температура грануляции может быть снижена до 1243.2°C. На основании этих данных были определены условия получения шихты $LiNbO_3$:B: нагрев исходной механической смеси Li_2CO_3:Nb_2O_5:H_3BO_3 в печи ПВК-1.4-25 со скоростью 200 град/ч до 1243°C и выдержка при этой температуре 8 ч. Была синтезирована гранулированная монофазная шихта с насыпным весом ~2.8 г/см^3 и содержанием бора [B] = 0.18 мас. % при расчетном значении [B] = 0.25 мас. %.

Из шихты выращены монокристаллы $LiNbO_3$:B и отработаны технологические режимы (табл. 4.1), позволившие снизить дефектность полученных кристаллов. Исследования показали, что содержание бора в кристаллах на уровне [B] < $1\cdot10^{-4}$ мас. % способствует уменьшению количества дефектов и улучшению оптических свойств ниобата лития. Напротив, при концентрациях [B] > $1\cdot10^{-4}$ мас. % наблюдается потеря прозрачности, происходит изменение цвета кристалла на желто-зеленый и появляются макродефекты в кристаллах, значительно ухудшающие их оптическое качество. Кроме этого затрудняется затравливание кристалла из-за появления вязкой пленки на поверхности расплава. Следует отметить, что для всех кристаллов $LiNbO_3$:B, полученных данным методом, характерно крайне неоднородное распределение примеси в объеме кристалла, концентрация бора в конусе и торце кристалла может отличаться на порядок (табл. 4.1). Это связано с тем, что бор оказывает сильное влияние на расплав, изменяя размер и структуру кластеров в расплаве, а это, в свою очередь, приводит уже при следовых концентрациях бора в кристаллах $LiNbO_3$:B к изменению их структуры и свойств (см. главу 5).

Анализ экспериментальных данных, приведенный в работе [2], позволил определить оптимальные условия выращивания монокристаллов $LiNbO_3$:B: осевой градиент над расплавом должен составлять 3 град/мм, должна обеспечиваться изотермическая область в зоне послеростового отжига кристалла над расплавом. При указанных тепловых условиях скорость роста монокристалла не должна превышать 0.61 мм/ч. В иных условиях кристаллы получаются мутными, наблюдаются трещины и ячеистый рост практически во всем объеме кристалла. Было также установлено, что для выращивания оптически и структурно однородных кристаллов $LiNbO_3$:B из шихты, синтезированной твердофазным методом, концентрация бора в расплаве не должна превышать ~0.1 мас. %. При этом концентрация бора в выращенном кристалле $LiNbO_3$:B составляет ~10^{-5} мас. %.

Таблица 4.1. Технологические режимы и концентрация бора в кристаллах $LiNbO_3$:B

№ кристалла	1	2	3	4	5
Температурный градиент *dT*/*dZ*, град/мм	2	2	<2	3	3
Скорость вытягивания $V_в$, мм/ч	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5
Диаметр кристалла, мм	35	32	32	32	30
Скорость роста $V_р$, мм/час	0.82	0.78	0.78	0.63	0.61
Доля расплава, %	12	10	10	10	8
Продолжительность выдержки кристалла после отрыва при максимальной температуре, мин	30	300	60	60	240
[B], вес. % $C_{конус}$ [B], вес. % $C_{торец}$	0.00062 0.00239	0.00013 0.00047	0.00144 0.00954	0.00001 0.00041	0.00006 0.00028

4.2. Синтез и исследования шихты $LiNbO_3$:B, полученной методом гомогенного легирования

Метод гомогенного легирования ниобата лития бором предусматривает на начальном этапе получение прекурсора Nb_2O_5:B, в который примесь вводится в количестве, обеспечивающем получение шихты $LiNbO_3$:B с заданной концентрацией бора. Впервые один из способов гомогенного легирования был описан в работе [4]. Предлагаемая технологическая схема представлена на рис. 4.1. Борную кислоту растворяли в высокочистом ниобийсодержащем растворе в расчетном количестве. При этом H_3BO_3 может добавляться как в Nb-реэкстракт [4], образующийся в процессе экстракционного передела исходного сырья, так и в ниобиевый фторидный раствор, получаемый путем растворения оксида ниобия Nb_2O_5 (ос. ч.) в HF (ос. ч.). Проведенные исследования показали, что потери бора при получении прекурсора Nb_2O_5:B этим способом значительны. Только на стадиях выделения гидроксида ниобия с фильтратами и промывными водами теряется 74–77 % бора за счет образования хорошо растворимого в воде тетрафторобората аммония NH_4BF_4. Эти результаты были получены исходя из заданных значений концентраций бора в Nb_2O_5: 0.1, 0.5, 1.0 мас. % B. Последующие потери бора происходили в процессе сушки и прокалки гидроксида ниобия. В результате были получены прекурсоры составов Nb_2O_5:[B] = $1\cdot10^{-4}$–$8.4\cdot10^{-4}$ мас. %. Концентрация бора в них определялась методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ELAN 9000. Однако установлено, что с увеличением расчетной концентрации бора в Nb_2O_5 в пределах 1.5–5 мас. % потери его при сушке и прокаливании уменьшаются. Так, при заданных концентрациях 1.5, 2, 3 и 5 мас. % B в Nb_2O_5 получены прекурсоры соответственно следующих составов, в мас. %: Nb_2O_5:[B] = 0.004, Nb_2O_5:[B] = 0.005, Nb_2O_5:[B] = 0.01, Nb_2O_5:[B] = 0.022.

На основе полученных прекурсоров Nb_2O_5:B с добавлением в них Li_2CO_3 (ос. ч) в количестве, обеспечивающем R=[Li]/[Nb]=0.946, была синтезирована шихта $LiNbO_3$:B, из которой методом Чохральского выращены

кристаллы, в которых отсутствовали микродефекты [4]. Данный факт свидетельствует о высокой оптической однородности и стойкости к оптическому повреждению кристаллов $LiNbO_3$:B.

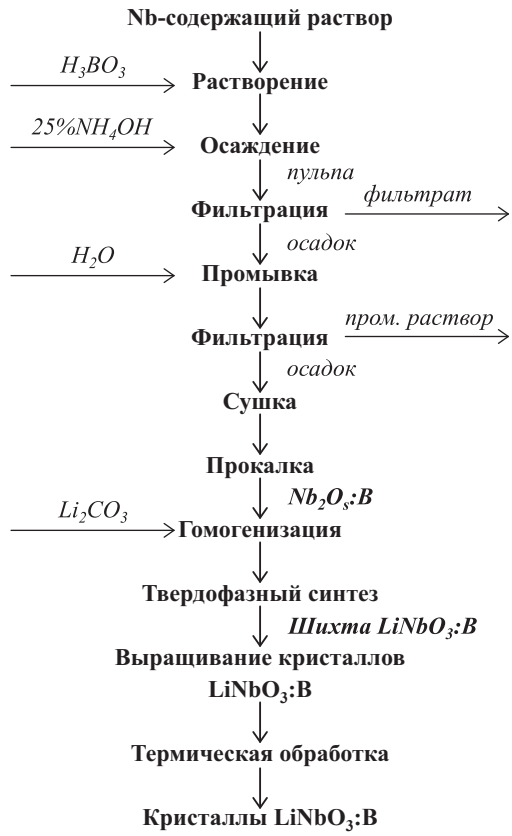


Рисунок 4.1. Технологическая схема получения шихты $LiNbO_3$:B для выращивания легированных бором монокристаллов ниобата лития

Другой способ получения прекурсора Nb_2O_5:B и шихты $LiNbO_3$:B на его основе [5] заключается в том, что раствор борной кислоты вводится в высокочистый гидроксид ниобия в соответствии с технологической схемой, представленной на рис. 4.2. В исследованиях были использованы высокочистые растворы, полученные при экстракционной переработке фторидно-сернокислых (раствор 1) [6] и фторидно-солянокислых (раствор 2) [7] ниобийсодержащих растворов, а также фторидный раствор (раствор 3), полученный растворением Nb_2O_5(ос. ч.) Соликамского магниевого завода в HF(ос.ч.). Растворы имели состав, г/л: 1 – Nb_2O_5 85.3, F^- 90.6, SO_4^{2-} 33.81; 2 – Nb_2O_5 80.0, F^- 80.0, Cl^- 0.77; 3 – Nb_2O_5 151.99, F^- 163.5. Количество вводимого бора в прекурсор $Nb_2O_5\langle B\rangle$ рассчитывали исходя из предполагаемого его содержания от 1 до 5 мас. % в Nb_2O_5.

В высокочистые растворы для осаждения гидроксида ниобия вводили 25 %-ный раствор NH_4OH до значения pH = 8–9. Осадок отфильтровывали на нутч-фильтре и затем репульпацией осуществляли трехкратную промывку осадка деионизированной водой от ионов аммония и фтора при соотношении твердой и жидкой фаз $T:V_ж = 1:2÷3$. После сушки влажный (~65 %) очищенный гидроксид ниобия в течение 1–2 ч смешивали при Т:Vж = 1:(1÷1.5) с раствором H_3BO_3 с заданной концентрацией по бору. Полученную пульпу упаривали до вязкого состояния и сушили при 110–140°С, а затем прокаливали при 1000°С в течение 2–3 ч в зависимости от массы образца. Раствор борной кислоты приготавливали растворением навески кристаллической H_3BO_3(ос. ч.) в деионизированной воде.

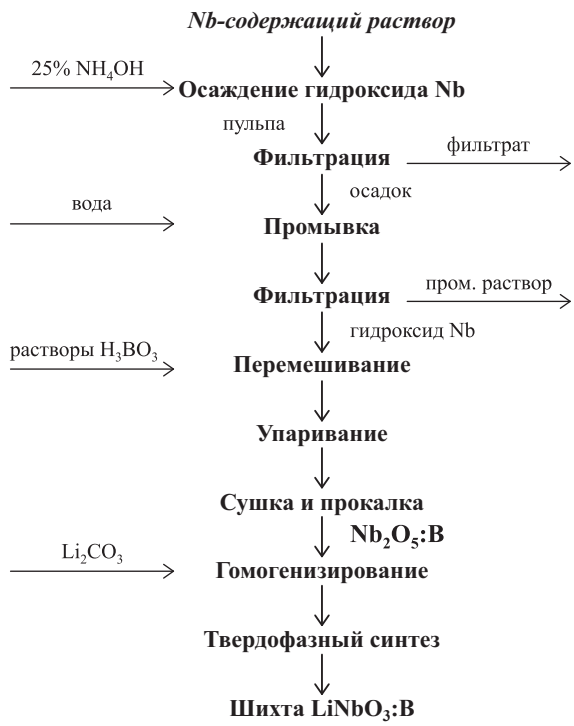


Рисунок 4.2. Технологическая схема получения шихты $LiNbO_3$:B для выращивания легированных бором монокристаллов ниобата лития и получения функциональной керамики

Проведенные исследования показали, что в процессе получения легированных бором пентаоксидов ниобия в соответствии с технологической схемой (рис. 4.2), наблюдается существенное снижение концентрации вводимой примеси за счет образования летучих соединений бора. Экспериментальные данные свидетельствуют, что введение бора в Nb_2O_5 до ~1 мас. % приводит к образованию оксида ниобия, содержащего следовые количества бора (менее 0.001 мас. % B). Определение бора в прекурсорах Nb_2O_5:B, а также в шихте $LiNbO_3$:B осуществляли методом атомно-абсорбционного

анализа с индуктивно связанной плазмой на приборе ISPE-9000 с предварительным переводом твердых образцов в раствор.

Установлено, что в процессе получения прекурсора Nb_2O_5:B в диапазоне изученных концентраций зависимость содержания введенного B (рассчитанного по навеске H_3BO_3) C_p и определенного химическим анализом C_a носит линейный характер и описывается уравнением типа $C_a = a \cdot C_p + b$ (рис. 4.3), где a и b – коэффициенты, которые зависят от состава исходного фторидного ниобийсодержащего раствора. Таким образом, для учета потерь бора в виде $[BF_4]NH_4$ или других летучих соединений B при сушке и прокалке гидроксида ниобия необходимо на основе эксперимента для каждого исходного раствора строить градуировочный график $C_a = f(C_p)$, по которому определять концентрацию бора C_p для заданного его содержания C_a в Nb_2O_5.

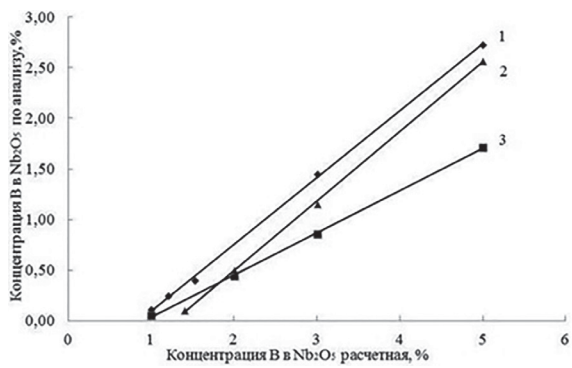


Рисунок 4.3. Зависимость концентрации бора в Nb_2O_5 по данным химического анализа (C_a) от рассчитанной по навеске борной кислоты (C_p). 1, 2, 3 – исходные Nb-содержащие растворы

Фазовый состав прекурсоров Nb_2O_5:B разного генезиса с содержанием легирующей примеси от 0.11 мас. % до 2.57 мас. % был изучен на дифрактометре ДРОН-2 (скорость движения счетчика 2 град·мин$^{-1}$, CuK_α-излучение, графитовый монохроматор). Результаты РФА (рис. 4.4) свидетельствуют об образовании новой модификации Nb_2O_5 (моноклинная сингония с параметрами ячейки: a = 28.51, b = 3.83, c = 17.48, β = 120.8 и пр. гр. C2/m) [8] или об образовании фазы Nb_3BO_9 [9], так как их рентгенограммы имеют большое сходство. Наиболее интенсивные пики фазы чистого Nb_2O_5 и фазы, полученной при добавлении примеси бора, накладываются друг на друга, по этой причине трудно говорить о количественном соотношении этих фаз в образцах.

Образцы Nb_2O_5:B были исследованы также методом ИК-спектроскопии (рис. 4.5). ИК-спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 в области 4000–400 см$^{-1}$ в таблетках с KBr. Исследования [10] показали, что спектр чистого Nb_2O_5 характеризуется полосами поглощения при 964, 834, 747, 711, 625, 560, 502 см$^{-1}$ (рис. 4.5). Такой характер спектра свидетельствует о присутствии в образце нескольких кристаллических модификаций Nb_2O_5, обладающих как кислородно-октаэдрической (соответствующей структуре ниобата лития), так и островной структурой. Изменения в спектре

наблюдаются уже при минимальном содержании бора (0.11 мас. %) (рис. 4.5 кривая 2). В области 1500–1000 см$^{-1}$ проявляются полосы поглощения B_2O_3 [11], причем интенсивность этих полос с ростом содержания бора до 2.57 мас. % растет (рис. 4.5 кривые 3–5). Существенные изменения претерпевает спектр и в области колебаний полиэдра Nb_2O_5. При содержании 0.11 мас. % В спектр заметно сглаживается, что может свидетельствовать об аморфизации структуры. При больших содержаниях бора – 0.5 и 1.15 мас. % форма полос становится более четко выраженной. Кроме того, появляется новая полоса поглощения при 900 см$^{-1}$. Изменяется также форма полосы с ν_{max} 711 см$^{-1}$: исчезает плечо при 747 см$^{-1}$ и появляется плато при 715–650 см$^{-1}$. Следует отметить также уменьшение и последующее практически полное исчезновение полосы при 560 см$^{-1}$ с ростом содержания бора до 2.57 мас. % (рис. 4.5 кривые 3–5). Отметим некоторое сглаживание спектра в области 1000–400 см$^{-1}$ при содержании бора 2.57 мас. %, что можно трактовать как свидетельство аморфизации структуры Nb_2O_5.

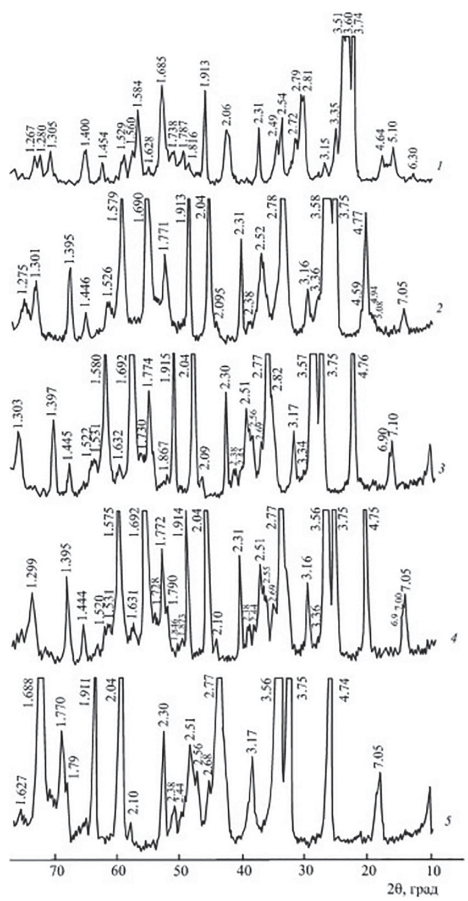


Рисунок 4.4. Дифрактограммы образцов прекурсора Nb_2O_5:B, полученных из раствора 3: 1 – Nb_2O_5; 2 – Nb_2O_5:0.11 мас . % B; 3 – Nb_2O_5:0.5 мас. % B; 4 – Nb_2O_5:1.15 мас. % B; 5 – Nb_2O_5:2.57 мас. % B.

Проведенный анализ ИК-спектров позволяет сделать следующие выводы. Бор входит в Nb_2O_5 уже при минимальном его содержании – 0.11 мас. %, при этом происходит изменение структуры полиэдра Nb_2O_5, что может быть связано как с переходом Nb_2O_5 в другую модификацию, стабилизируемую бором, так и с появлением новой фазы, содержащей бор.

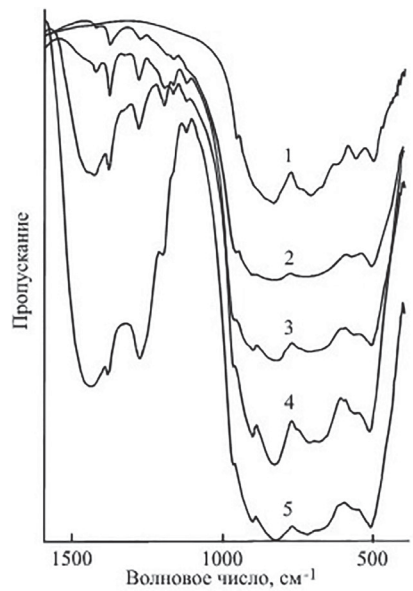


Рисунок 4.5. ИК-спектры прекурсоров Nb_2O_5:B, полученных из раствора 3:
1 – Nb_2O_5; 2 – Nb_2O_5:0.11 мас. % B; 3 – Nb_2O_5:0.3 мас. % B; 4 – Nb_2O_5:1.15 мас. % B;
5 – Nb_2O_5:2.57 мас. % B.

Образцы Nb_2O_5:B были использованы в синтезе шихты $LiNbO_3$:B конгруэнтного состава. Nb_2O_5:B смешивали с карбонатом лития, высушенным в течение 2 ч при 250°C. Количество вводимого Li_2CO_3 рассчитывали, исходя из мольного отношения [Li]/[Nb] = 0.946. Смесь гомогенизировали в смесителе, помещали в платиновый тигель и слегка подпрессовывали при помощи пуансона из органического стекла. Далее проводили термическую обработку смеси в камерной печи при 1180°C в течение 3 ч для получения порошковой шихты ниобата лития.

На основе результатов спектрального анализа, проведенного на приборе ДФС-13, установлено, что шихта по содержанию катионных микропримесей (Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al менее $2 \cdot 10^{-4}$, Ca, Si менее $1 \cdot 10^{-3}$ мас. %) относится к высокочистой. При этом концентрация фтора в ней, определенная методом пирогидролиза, составляет менее $1 \cdot 10^{-3}$ мас. %. Данные РФА показали, что в выбранных условиях синтеза монофазная шихта $LiNbO_3$ получается при содержаниях бора в ней менее 2 мас. % (рис. 4.6 кривая 1). При более высоких концентрациях бора наряду с основной фазой Nb_2O_5 образуется фаза $Li_2Nb_4B_2O_{14}$ (рис. 4.6 кривая 2).

Исследования показали, что независимо от генезиса исходных прекурсоров Nb_2O_5:B в процессе синтеза шихты $LiNbO_3$:B не происходит потерь бора

в виде его летучих соединений. Концентрации бора в образцах $LiNbO_3$:B и рассчитанные по его содержанию в Nb_2O_5:B хорошо коррелируют между собой (рис. 4.7). Коэффициент линейной аппроксимации (среднеквадратичное отклонение) составляет 0.990.

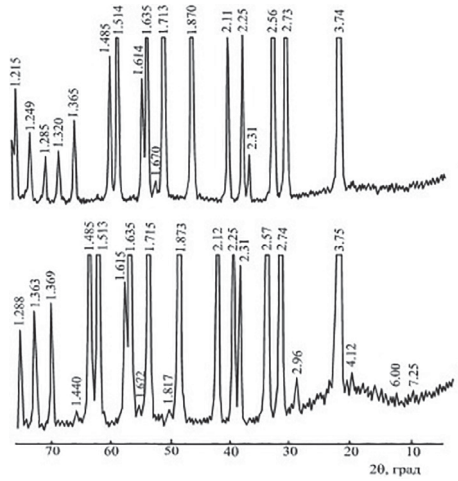


Рисунок 4.6. Дифрактограммы шихты ниобата лития, синтезированной из твердых прекурсоров Nb_2O_5:1.15 мас. % B (1) и Nb_2O_5:2.57 мас. % B (2).

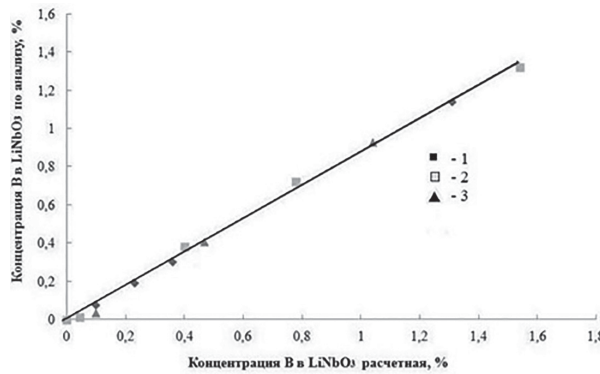


Рисунок 4.7. Зависимость концентрации бора в $LiNbO_3$:B по данным анализа от рассчитанной по содержанию бора в Nb_2O_5:B. $LiNbO_3$:B получен из растворов 1, 2, 3

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в пределах изученных концентраций бор, по-видимому, уже определенным образом входит в структуру оксида ниобия, а присутствие лития стабилизирует его положение в структуре $LiNbO_3$. Предлагаемый метод учета потерь бора в процессе технологических операций позволяет с достаточной точностью определять количество вводимого бора в виде раствора борной кислоты в высокочистый гидроксид ниобия для получения прекурсора Nb_2O_5:B и шихты $LiNbO_3$:B заданного состава.

Из анализа двух способов гомогенного легирования следует, что суммарные потери бора при получении Nb_2O_5:B из расчета $\leq$ 1 мас. % B в прекур-

соре примерно одинаковые. Однако они значительно меньше по способу 2 при введении > 1 мас. % B.

Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) и лазерной абляцией (ЛА) определен состав твердых прекурсоров Nb_2O_5:B и синтезированной на их основе шихты $LiNbO_3$:B, а также изучено распределение легирующей примеси бора в них.

В работе [12] приведены и обоснованы условия применения метода ЛА МС-ИСП для анализа таблетированных без связующего образцов прекурсоров и шихты. С помощью аналитического комплекса, включающего масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (ELAN 9000 DRC-e) и, в качестве инструмента вскрытия пробы, приставку лазерной абляции UP-266 MACRO (New Wave Research, США) с источником излучения Nd:YAG (иттрий-алюминиевый гранат, легированный неодимом; длина волны излучения 266 нм) в ультрафиолетовом диапазоне длины волны определены концентрации бора в образцах Nb_2O_5:B и $LiNbO_3$:B и проведено сравнение результатов с данными АЭС-АСП (прибор ISPE-9000 Shimadzu), табл. 4.2. Авторы отмечают, что при минимальном содержании бора в образцах (расчетное значение 0.09 % мас.) наблюдается существенное занижение результатов анализа (0.035 % мас.). Это может быть вызвано образованием летучих соединений аналита при пробоподготовке или погрешностью определения при приближении концентрации раствора пробы, поступающей в измерительную часть спектрометра, к минимально определяемому значению для метода АЭС-ИСП $2.3 \cdot 10^{-3}$.

Таблица 4.2. Концентрация бора (мас. %) в прекурсоре Nb_2O_5:B: и шихте $LiNbO_3$:B

№ опыта	в Nb_2O_5			в $LiNbO_3$		
	Расчетная*	АЭС-ИСП	ЛА МС-ИСП	Расчетная**	АЭС-ИСП	ЛА МС-ИСП
1	5	2.57	3.4	2.32	2.34	2.28
2	3	1.15	1.32	1.04	0.93	1.00
3	2	0.3	0.48	0.27	0.2	0.25
4	1.4	0.1	0.18	0.09	0.035	0.06

* – концентрация бора в Nb_2O_5 по навеске борной кислоты.
** – концентрация бора в $LiNbO_3$, рассчитанная по содержанию бора в Nb_2O_5 (данные анализа АЭС-ИСП) с учетом синтеза шихты конгруэнтного состава.

Использование сканирования поверхности лазерным пучком или послойный анализ пробы в результате прожига образца в точке локализации лазерного пучка позволил исследовать образцы на микрогомогенность их химического состава по легирующему компоненту бору. Вывод о равномерном распределении бора в образцах был сделан по величине относительного стандартного отклонения интенсивности аналитического сигнала S_r при регистрации ионного тока в режиме «скачков по пикам» масс-спектра: три скачка на пике, три сканирования, три реплики. Значения S_r для образцов с бором приведены в табл. 4.3. На рис. 4.8 показано изменение аналитического сигнала изотопов ^{10}B и ^{11}B в ходе ЛА МС-ИСП анализа. Аналогичный

характер имели профили интенсивности аналитического сигнала при анализе всех исследуемых образцов. Полученные значения не превышают погрешности данного метода анализа (до 10 %), что предполагает химическую однородность распределения бора.

Таблица 4.3. Относительное стандартное отклонение (S_r) интенсивности аналитического сигнала B, мас. % (диаметр лазерного луча Ø = 100 мкм, частота следования импульсов ν = 8 Гц, мощность лазерного излучения W = 80 %)

№ опыта	Nb_2O_5	$LiNbO_3$
1	3.43	6.24
2	3.50	6.11
3	4.01	7.25
4	4.68	6.88

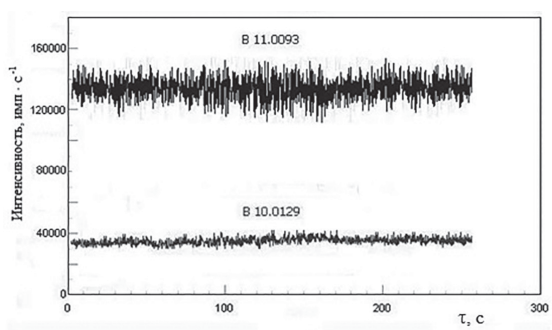


Рисунок 4.8. Изменение аналитического сигнала изотопов ^{10}B и ^{11}B в ходе ЛА МС-ИСП анализа $LiNbO_3$:B (оп. 2, табл. 4.3)

4.4. Получение прекурсоров Nb_2O_5:Me:B и шихты $LiNbO_3$:Me:B и исследования их химического и фазового составов

Основной задачей здесь является разработка методики синтеза монофазной одновременно допированной бором и металлическими примесями (Me = Mg, Gd, Zn) шихты ниобата лития $LiNbO_3$:Me:B заданного состава для ее последующего использования при получении легированных монокристаллов.

4.4.1. Прекурсор Nb_2O_5:Gd:B и шихта $LiNbO_3$:Gd:B

Необходимо было синтезировать шихту ниобата лития, содержащую 1 мас. % Gd и < 0.1 мас. % B. Для получения гомогенного раствора целесообразно было бы проводить одновременное смешивание исходного ниобийсодержащего раствора с растворами $Gd(NO_3)_3$ и H_3BO_3. Однако в этом случае при аммиачном осаждении из такого раствора гидратного осадка об-

разуются: осадок фторида гадолиния и тетрафтороборат аммония NH_4BF_4, хорошо растворимый в воде. В связи с этим примеси гадолиния и бора вводили в соответствии с разработанной технологической схемой, приведенной на рис. 4.9.

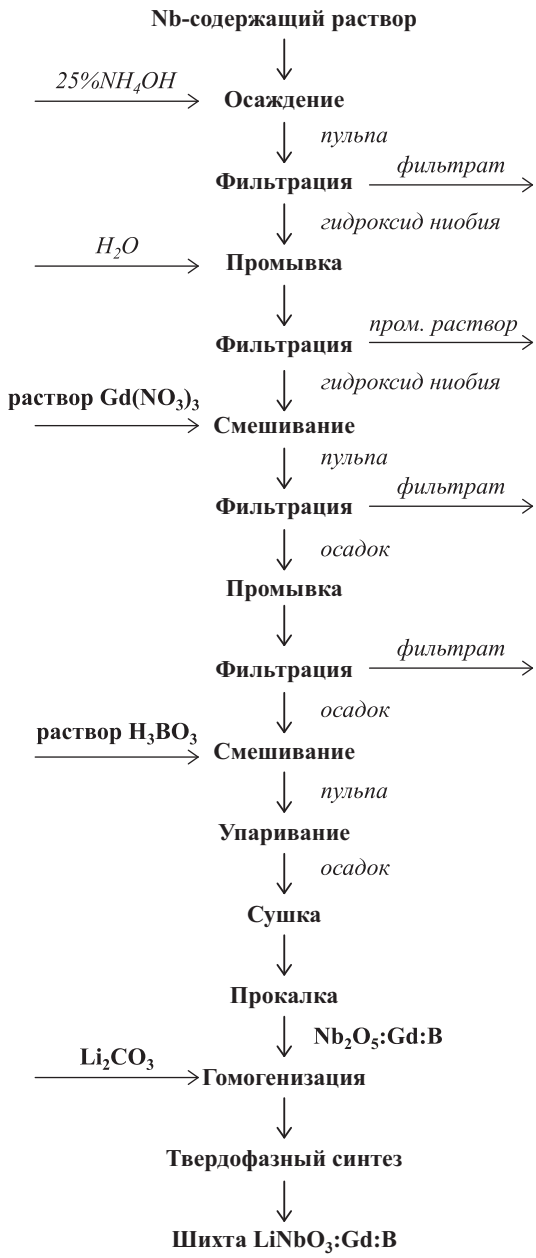


Рисунок 4.9. Технологическая схема получения шихты ниобата лития двойного легирования $LiNbO_3$:Gd:B

В исследованиях были использованы высокочистые фторидные ниобийсодержащие растворы состава, г·л$^{-1}$: Nb_2O_5 – 140.1 , F^- – 130, которые получали при растворении оксида Nb_2O_5 (ос. ч) в HF (ос. ч). Из высокочистого Nb-содержащего раствора 25 %-ным раствором NH_4OH (ос. ч) осаждали гидроксид ниобия до pH ~8–9. Осадок отфильтровывали на нутч-фильтре и далее репульпацией трехкратно промывали деионизированной водой от ионов аммония и фтора при соотношении твердой и жидкой фаз $T:V_ж = 1:3$. Подсушенный до влажности 60–70 % при 90°C высокочистый гидроксид ниобия смешивали при $T:V_ж = 1:2$ с раствором $Gd(NO_3)_3$, который готовили растворением навески Gd_2O_3 (ос.ч) в азотной кислоте (ос. ч). Концентрацию Gd в $Gd(NO_3)_3$ рассчитывали исходя из заданного его содержания в шихте $LiNbO_3$:Gd:B. Смесь перемешивали в течение 3 ч и отфильтровывали. Осадок промывали деионизированной водой и после фильтрации смешивали с раствором H_3BO_3 (х. ч) заданной концентрации. Последующие стадии обработки пульпы показаны на рис. 4.9. Получали прекурсор Nb_2O_5:Gd:B, из которого синтезировали шихту $LiNbO_3$:Gd:B, проводя гомогенизирование прекурсора с Li_2CO_3 с последующей термической обработкой полученной смеси в камерной печи при 1240–1250°C в течение 4 ч.

В этих условиях по данным МС-ИСП средняя концентрация допирующих примесей гадолиния и бора в прекурсоре Nb_2O_5:Gd:B составила 0.91 мас. % Gd и 0.0027 мас. % B, в шихте $LiNbO_3$:Gd:B – 0.85 мас. % Gd и 0.0025 мас. % B, соответственно. Среднее содержание гадолиния в фильтратах находилось на уровне $4\cdot10^{-5}$ мг/л, а в промывных водах – $5\cdot10^{-5}$ мг/л. С учетом объемов этих растворов можно считать, что Gd полностью переходил в гидратный осадок. Аналогично концентрация бора в фильтратах и промывных растворах имела следовые количества, основные потери бора наблюдались на стадиях сушки и прокалки осадков.

По данным спектрального анализа концентрация катионных примесей в прекурсорах Nb_2O_5:Gd:B составила, мас. %: Mo, Zr, Al, Ti, Co < $5\cdot10^{-4}$; Fe ≤ $2\cdot10^{-4}$; Mn, Ni, Cu, V < $1\cdot10^{-4}$; Cr, Pb, Sn < $3\cdot10^{-4}$; Ca, Si < $1\cdot10^{-3}$, что соответствует техническим условиям, необходимым для синтеза шихты ниобата лития. Индивидуальное содержание микропримесей в $LiNbO_3$:Gd:B соответствовало, мас. %: Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al < $2\cdot10^{-4}$; Ca, Si < $1\cdot10^{-3}$; Ta < $1\cdot10^{-2}$; F < $1\cdot10^{-3}$, что удовлетворяет требованиям к шихте, используемой для выращивания монокристаллов ниобата лития. Из результатов химического анализа следует, что в легированной шихте $LiNbO_3$:Gd:B содержание ниобия составляет 62.29 мас. %, лития – 4.40 мас. %. Следовательно, мольное отношение [Li]/[Nb] в шихте соответствует составу конгруэнтного плавления (R = 0.946).

Образцы прекурсоров Nb_2O_5:Gd:B и шихты $LiNbO_3$:Gd:B исследовали методом РФА. Для идентификации фаз использовали базу данных JCPDS-ICDD 2002 (Международный центр дифракционных данных). Исследования фазового состава прекурсора Nb_2O_5:Gd:B показало, что он является монофазным, но в нем присутствуют пентаоксиды ниобия двух модификаций (карточки 30-0872 и 27-1311), относящиеся к разным сингониям. Результаты РФА свидетельствуют, что в пределах погрешности данного метода (3 %) шихта $LiNbO_3$:Gd:B, синтезированная из прекурсора

Nb_2O_5:Gd:B, содержит одну фазу, соответствующую соединению $LiNbO_3$ (карточка 89-0289, рис. 4.10).

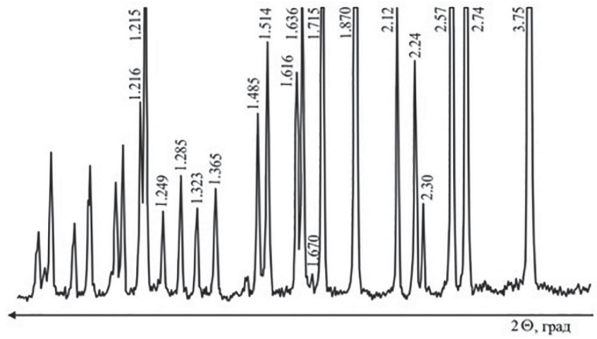


Рисунок 4.10. Дифрактограмма шихты ниобата лития, синтезированной из прекурсора Nb_2O_5:0.91 мас. % Gd:0.0027 мас. % B. 2θ – угол Брэгга (град)

4.4.2. Прекурсор Nb_2O_5:Zn:B и шихта $LiNbO_3$:Zn:B

Задачей исследований являлось получение шихты ниобата лития $LiNbO_3$:Zn:B (7.5 мол. % Zn, <0.1 мас. % B). Синтез шихты осуществлен методом гомогенного легирования на основе прекурсора Nb_2O_5:Zn:B (7.93 мол. % Zn, ≤0.11 мас. % B), полученного по технологической схеме (рис. 4.9), в которой вместо раствора $Gd(NO_3)_3$ был использован раствор $Zn(NO_3)_2$ заданной концентрации.

Предварительные опыты показали, что при аммиачном осаждении гидратного осадка из смеси растворов $Zn(NO_3)_2$, H_3BO_3 и исходного фторидного Nb-содержащего потери цинка и бора с фильтратом весьма значительны. Цинк образует комплексные ионы $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ или $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, бор – тетрафтороборат аммония NH_4BF_4, хорошо растворимый в воде.

В соответствии со схемой (рис. 4.9) был получен прекурсор Nb_2O_5:Zn:B, в котором по данным атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) (спектрометр Analyst 400) и рентгенофлуоресцентной спектрометрии (прибор Спектроскан МАКС-GV) средняя концентрация легирующей примеси Zn составила 3.83 и 3.84 мас. %, соответственно. При этом шихта $LiNbO_3$:Zn:B, синтезированная на основе прекурсора, содержала 3.54 и 3.68 мас. % Zn, соответственно. Как видно, результаты анализов хорошо согласуются между собой. Содержание бора (метод МС-ИСП) в разных образцах шихты $LiNbO_3$:Zn:B колебалось от 0.008 до 0.1 мас. % в зависимости от концентрации бора в H_3BO_3.

По данным спектрального анализа концентрация катионных примесей в прекурсорах Nb_2O_5:Zn:B составила, мас. %: Mo, Zr, Al, Ti, Co < $5\cdot10^{-4}$; Fe ≤ $2\cdot10^{-4}$; Mn, Ni, Cu, V < $1\cdot10^{-4}$; Cr, Pb, Sn < $3\cdot10^{-4}$; Ca, Si < $1\cdot10^{-3}$, что соответствует техническим условиям, необходимым для синтеза шихты ниобата лития.

Индивидуальное содержание микропримесей в $LiNbO_3$:Zn:B соответствовало, мас.%: Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al < $2\cdot10^{-4}$; Ca, Si < $1\cdot10^{-3}$; Ta < $1\cdot10^{-2}$; F < $1\cdot10^{-3}$, что удовлетворяет требованиям к шихте, используемой для выращивания монокристаллов ниобата лития.

Результаты химического анализа показали, что в легированной шихте $LiNbO_3$:Zn:B содержание ниобия составляет 61.98 мас. %, лития – 4.38 мас. %, что соответствует составу конгруэнтного плавления (R = 0.946).

Образцы прекурсоров Nb_2O_5:Zn:B и шихты $LiNbO_3$:Zn:B исследовали методами РФА и ИК-спектроскопии (ИК-спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet-6700 в области 4000–400 см$^{-1}$ в таблетках с KBr).

Установлено, что образцы Nb_2O_5:Zn:B в области изученных концентраций легирующих примесей не являются монофазными (рис. 4.11). На рентгенограммах фиксируется новая фаза – $ZnNb_2O_6$ (рис. 4.11, кривая 2) с характерным пиком 2.95, в ИК спектре появляется новая полоса поглощения при 903 см$^{-1}$ (рис. 4.12, кривая 2).

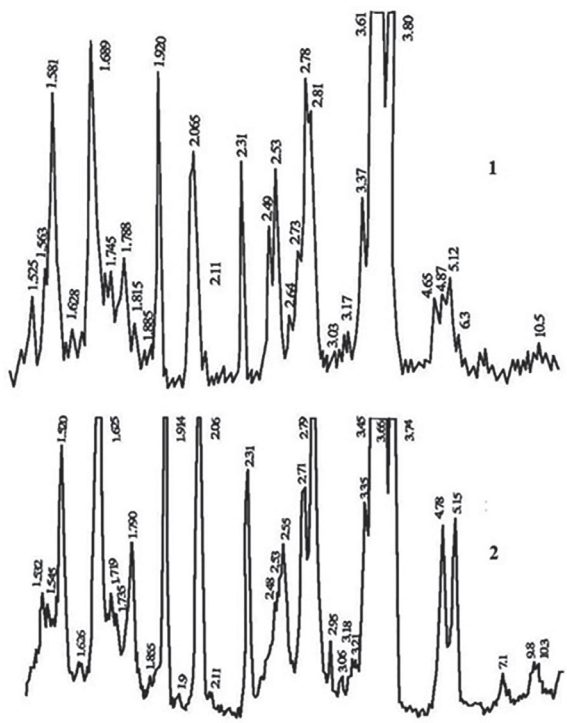


Рисунок 4.11. Дифрактограммы образцов чистого Nb_2O_5 (1) и легированного цинком и бором прекурсора Nb_2O_5:3.83 мас. % Zn, 0.008 мас. % B (2)

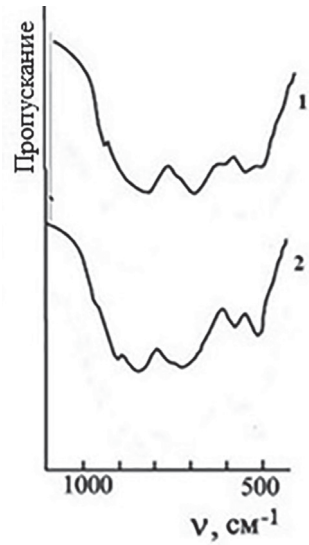


Рисунок 4.12. ИК-спектры образцов чистого Nb_2O_5 (1) и легированного цинком и бором прекурсора Nb_2O_5:3.83 мас. % Zn, 0.008 мас. % B (2)

В то же время результаты РФА свидетельствуют, что в пределах погрешности данного метода (3 %) шихта $LiNbO_3$:Zn:B, синтезированная из прекурсора Nb_2O_5:Zn:B, содержит одну фазу, соответствующую соединению $LiNbO_3$ (карточка 89-0289, рис. 4.11).

4.4.3. Прекурсор Nb_2O_5:Mg:B, шихта и кристаллы $LiNbO_3$:Mg:B

Проведены исследования по получению пентаоксидов ниобия с двойным легированием Nb_2O_5:Mg:B, на основе которых синтезирована шихта $LiNbO_3$:Mg:B с концентрациями [Mg] = 4–5 мол. % и бора менее 0.1 мас. %.

На рис. 4.13 приведена разработанная технологическая схема, в соответствии с которой в высокочистый ниобийсодержащий раствор (состав, г/л: Nb_2O_5 – 151.6, F^- – 138.5) вводили оксид магния MgO (ос.ч) с 1 %-ным избытком от расчетного значения [19]. При pH = 11–12 аммиачным осаждением получали гидроксидный остаток, содержащий ниобий и магний, его промывали три раза деионизированной водой при соотношении $T:V_ж$ = 1:3 для удаления ионов NH^{4+} и F^- и подсушивали при 90°C. Затем остаток смешивали с раствором H_3BO_3 заданной концентрации. Все последующие операции по получению легированной магнием и бором шихты ниобата лития были описаны в разделе 4.1.

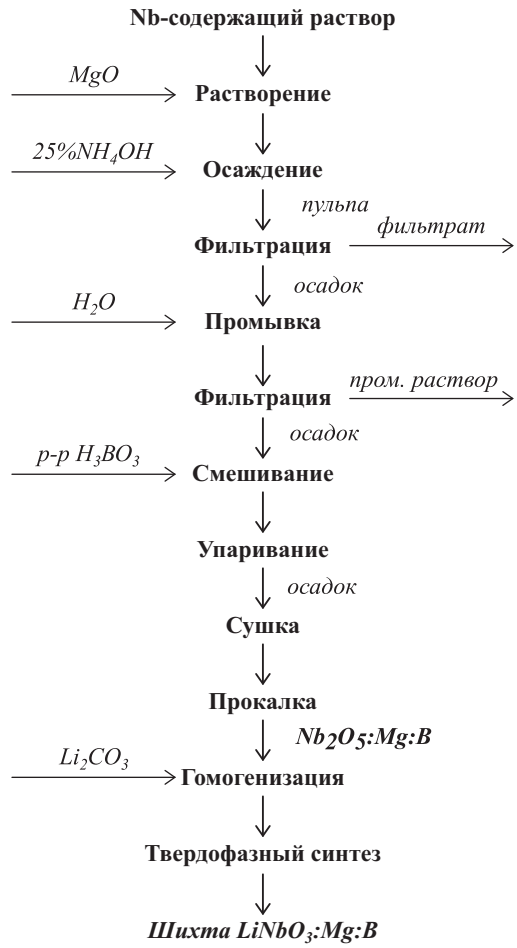


Рисунок 4.13. Технологическая схема получения шихты ниобата лития двойного легирования $LiNbO_3$:Mg:B

Результаты РФА свидетельствуют, что в пределах изученных концентраций прекурсоры Nb_2O_5:Mg:B не являются монофазными. На рентгенограммах образцов, прокаленных при 1000°С в течение 3 ч, четко отмечается пик 2.94, соответствующий фазе $MgNb_2O_6$ (карточка 88-0708), остальные рефлексы совпадают с основной фазой Nb_2O_5 (карточка 30-0872). Однако шихта $LiNbO_3$:Mg:B, синтезированная из прекурсоров Nb_2O_5:[0.72 мас. % Mg]:[0.014 мас. % B] и Nb_2O_5:[0.87 мас. % Mg]:[0.01 мас. % B], по результатам РФА является монофазной и соответствует фазе $LiNbO_3$ (карточка 88-0289).

Определение концентрации Mg в прекурсорах и шихте проводили методом фундаментальных параметров на приборе Спектроскан МАКС-GV. Анализ экспериментальных данных показал, что легирующая примесь Mg в пределах допустимых погрешностей метода анализа практически количественно переходит в прекурсор Nb_2O_5:Mg:B, и ее содержание в $LiNbO_3$:Mg:B соответствует заданному. Концентрацию бора анализировали методом МС-ИСП.

На основе прекурсора Nb_2O_5:[0.72 мас. % Mg]:[0.014 мас. % B], в котором концентрация катионных примесей по данным спектрального анализа составляла, мас. %: Mo, Zr, Al, Ti, Co < $5\cdot10^{-4}$; Fe ≤ $3\cdot10^{-4}$; Mn, Ni, Cu, V < $2\cdot10^{-4}$; Cr, Pb, Sn < $3\cdot10^{-4}$; Ca, Si ≤ $1\cdot10^{-3}$, была получена партия шихты ниобата лития $LiNbO_3$:[0.583 мас. % Mg]:[0.0086 мас. % B], из которой выращен монокристалл $LiNbO_3$:Mg:B (рис. 4.14).

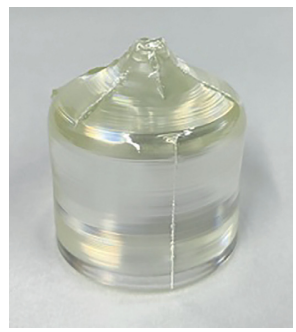


Рисунок 4.14. Внешний вид кристалла ниобата лития, легированного магнием и бором

Кристалл ниобата лития, диаметром 30 мм и длиной цилиндрической части 25 мм, легированный магнием и бором, растили в направлении (001) методом Чохральского из платиновых тиглей диаметром 85 мм в воздушной атмосфере на ростовой установке индукционного типа «Кристалл 2». Скорость перемещения составляла 0.6 мм/ч и скорость вращения – 12 об/мин. Вес кристалла составлял 104.2 г, при этом расходовалось не более 6 % расплава.

Из гомогенно легированной магнием и бором шихты получена серия из четырех кристаллов $LiNbO_3$:Mg:B. После выращивания первого кристалла происходила догрузка тигля чистой шихтой $LiNbO_3$. Все кристаллы $LiNbO_3$:Mg:B были прозрачные, имели одинаковые геометрические размеры и были получены в одинаковых тепловых условиях.

С целью снятия термоупругих напряжений монокристаллы подвергались термической обработке (ТО) при T = 1230°C в течение 15 часов в высокотемпературной отжиговой печи ПВК-1.4-25. Скорость нагрева и охлаждения составляла 50 град/ч.

Для определения концентрации бора и магния после термической обработки в легированных монокристаллах были срезаны пластины с верхней и нижней цилиндрической части були. Анализ экспериментальных данных (АЭС-ИСП) показал, что монокристаллы $LiNbO_3$:Mg:B обладают высокой химической однородностью распределения легирующей примеси. Как видно из табл. 4.4, концентрация магния фактически не изменяется от конуса к торцу кристаллов $LiNbO_3$:Mg:B. Равномерное распределение Mg наблюдается и в плаве, содержание магния на его поверхности и в объеме составило [Mg] = 0.40 мас. %.

Таблица 4.4. Концентрация магния в кристалле LiNbO3:Mg:B

№ кристалла	1	2	3	4
[Mg], мас. % $C_{конус}$	0.71	0.66	0.62	0.61
[Mg], мас. % $C_{торец}$	0.71	0.66	0.61	0.60

4.5. Жидкофазный метод получения легированной цинком и бором шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов и синтеза керамики

4.5.1. Синтез шихты $LiNbO_3$:Zn:B

Легированную цинком и бором шихту ниобата лития $LiNbO_3$:Zn:B синтезировали при концентрациях в ней: цинка ~3.2 мас. % и бора 0.002÷1 мас. %. В исследованиях были использованы те же высокочистые фторидные ниобийсодержащие растворы, состав которых приведен в разделе 4.1.

На рис. 4.14 представлена разработанная технологическая схема. Отличие ее от схемы, приведенной на рис. 4.13, состоит в том, что в ней отсутствуют стадии получения прекурсора Nb_2O_5:Zn:B и последующие стадии, связанные с твердофазным синтезом шихты $LiNbO_3$:Zn:B. Осадок, содержащий гидроксид ниобия, допированный катионами цинка, промывали деионизированной водой, подсушивали и смешивали с растворами H_3BO_3 (х. ч) и $LiNO_3$ (ос. ч). Образовавшуюся пульпу упаривали до вязкого состояния, сушили при 140°C и прокаливали при ~1100°C в течение 3 ч. Концентрацию бора в H_3BO_3 рассчитывали исходя из его заданного содержания в шихте $LiNbO_3$:Zn:B с учетом потерь бора в процессе термической обработки [5]. Раствор $LiNO_3$ получали из Li_2CO_3 (ос. ч) и HNO_3 (ос. ч) с концентрацией Li в растворе, соответствующей мольному отношению [Li]/[Nb] = 0.946.

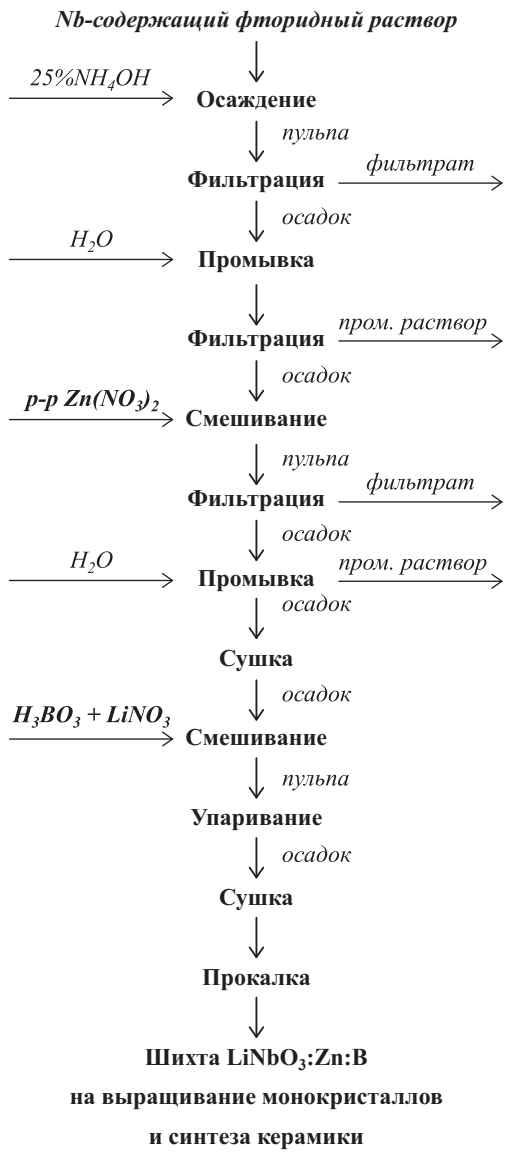


Рисунок 4.15. Технологическая схема синтеза шихты $LiNbO_3$:Zn:B

Данные РФА показали, что шихта $LiNbO_3$:Zn(3.3 мас. %):B(0.74 мас. %), синтезированная при прокалке упаренного остатка при 1100°C, не является монофазной, в ней присутствуют другие фазы: Nb_3BO_9 (карточка 19-867) и $Nb_{34}Zn_2O_{87}$ (карточка 28-1478). Монофазность шихты подтверждена результатами РФА до концентрации бора в ней [B] = 0.525 мас. % при фиксированном значении второго легирующего компонента [Zn] = 3.2–3.3 мас. %.

Результаты химического анализа показали, что содержание ниобия в различных образцах легированной шихты $LiNbO_3$:Zn:B составляет

~61.2–61.9 мас. %, лития – ~4.38–4.39 мас. %. Это соответствует заданному мольному отношению [Li]/[Nb]. Содержание фтора в образцах $LiNbO_3$:Zn:B находится ниже предела чувствительности используемого метода пирогидролиза (то есть [F] < 0.001 мас. %). Индивидуальное содержание микропримесей в $LiNbO_3$ по данным спектрального анализа соответствовало, мас. %: Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al менее $2\cdot10^{-4}$, Ca, Si менее $1\cdot10^{-3}$, Ta менее $1\cdot10^{-2}$, что удовлетворяет требованиям к шихте, используемой для выращивания монокристаллов ниобата лития и изготовления из нее функциональных керамических материалов.

Насыпной вес монофазной шихты $LiNbO_3$:Zn:B, синтезированной при 1100°C и выдержанной при этой температуре в течение 3 ч, составил ~ 2.3 г·см$^{-3}$, что немного ниже (~2.7 г·см$^{-3}$) получаемого при твердофазном синтезе гранулированной шихты из смеси Li_2CO_3–Nb_2O_5 в едином цикле синтез-грануляция [15]. В этом случае температура грануляции находится в области предплавления и равна 1240–1250°C, а время выдержки при максимальной температуре при грануляции составляет 5 ч [15].

По разработанной технологической схеме была подготовлена партия шихты $LiNbO_3$:Zn(3.25 мас. %):B(0.0022 мас. %) для выращивания методом Чохральского легированных кристаллов ниобата лития (см. гл. 5). Следует отметить, что при выращивании из расплава кристаллов $LiNbO_3$:B бор, являясь сильным комплексообразователем, практически не входит в структуру кристалла (только на уровне следовых количеств ~ 10^{-4}–10^{-5} мас. %). При этом бор, существенно изменяя структуру расплава, вызывает приближение состава и структуры кристалла $LiNbO_3$:B к стехиометрическому [21]. В то же время при высокотемпературном синтезе шихты по разработанному методу и спекании керамики $LiNbO_3$:Zn:B определенное количество бора, по-видимому, может входить в структуру ниобата лития, поскольку вплоть до концентрации бора [B] ≤ 0.525 мас. % шихта остается монофазной.

4.5.2. Получение керамики из шихты $LiNbO_3$:Zn:B различного состава и изучение ее люминесцентных свойств

Керамические образцы были изготовлены в виде таблеток из порошков монофазной шихты $LiNbO_3$:Zn:B, синтезированной при 1100°C с концентрациями легирующих примесей, мас. %: [B] = 0.0022, [Zn] = 3.25 (образец 1); [B] = 0.307, [Zn] = 3.35 (образец 2); [B] = 0.525, [Zn] = 3.28 (образец 3). В качестве связующего использован поливиниловый спирт. Прессование таблеток проводили при P ~ 38 кг/см^2. Таблетки выдерживали в печи сопротивления Nabertherm GmbH при 1400°C в течение 5 часов.

Спектры фотолюминесценции синтезированной керамики $LiNbO_3$:Zn:B регистрировали при комнатной температуре в видимой области спектра (390 ≤ λ ≤ 800 нм) с помощью спектрографа SL100M (Solar TII) с ПЗС-детектором (FLICCDML0673710). В качестве источника возбуждения служил непрерывный He-Cd лазер ($\lambda_{возб}$ = 325 нм) мощностью 15 мВт. Для уменьшения случайных флуктуаций сигнала ПЗС-матрица охлаждалась элементом Пельтье до –30°C. Ширина входной щели монохроматора составляла ~ 0.4 мм. Из каждого спектра фотолюминесценции вычитался фоновый сигнал.

Люминесцентные свойства керамики $LiNbO_3$:Zn:B ранее никем не были исследованы. В связи с тем, что спектры фотолюминесценции давали существенно разные сигналы относительно положения лазерного луча на поверхности порошковой шихты, проводилась регистрация серии фотолюминесцентных спектров в 5 разных точках на поверхности керамических таблеток $LiNbO_3$:Zn:B. Такая процедура дает возможность оценить однородность исследуемого материала с точки зрения основных центров свечения и усреднить полученные результаты. На рис. 4.16 приведены серии спектров фотолюминесценции, полученные в разных точках облучаемой поверхности керамических образцов (№ 1–3) $LiNbO_3$:Zn:B с различной концентрацией бора и близкой концентрацией цинка. На рис. 4.16 г представлено сравнение усредненных спектров фотолюминесценции от трех исследованных нами керамических образцов $LiNbO_3$:Zn:B.

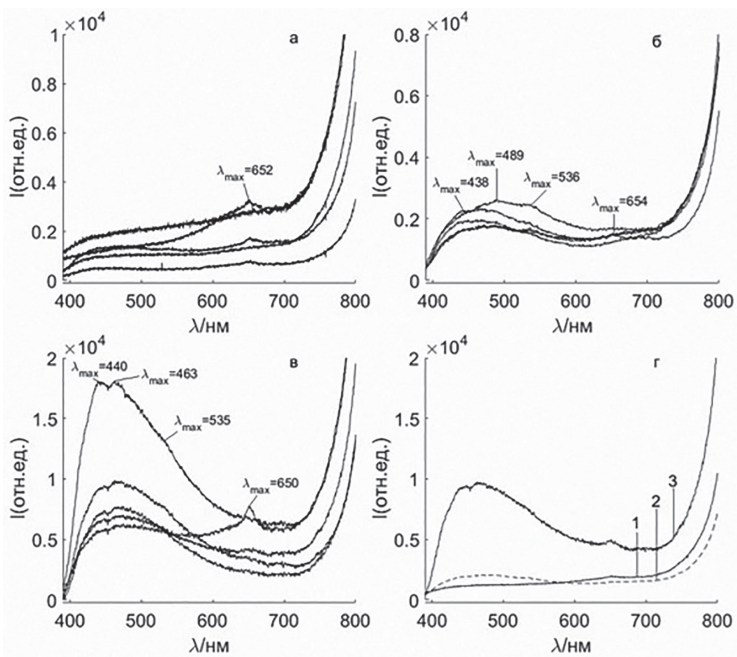


Рисунок 4.16. Серии спектров фотолюминесценции керамических образцов $LiNbO_3$:Zn:B: а – образец 1, б – образец 2, в – образец 3, г – сравнение усредненных спектров фотолюминесценции образцов 1–3

На всех спектрах видно, что относительная интенсивность люминесценции заметно зависит от места попадания лазерного луча на поверхность исследуемого керамического образца, рис. 4.16 а–в. Такая особенность говорит о несколько неоднородном распределении центров свечения по поверхности образца. Однако форма спектра, в целом, совпадает вне зависимости от места попадания лазерного луча на поверхность исследуемого образца. В общем случае люминесценцию образцов можно разделить на две области: область спектра в диапазоне ~390–700 нм и в длинноволновой области в диапазоне 700–800 нм (рис. 4.16 а–в). В длинноволновой области

спектра наблюдается для всех образцов резкий подъем интенсивности люминесценции. По-видимому, пик находится в ИК-области спектра, регистрация которого ограничена аппаратурными возможностями и, следовательно, рассмотрение природы данного максимума не представляется возможным в рамках данной работы.

В сине-зеленой области спектра ($430 \leq \lambda \leq 550$ нм) наблюдается интенсивное ассиметричное гало люминесценции с относительно резким подъемом на коротковолновой стороне и пологим спуском по мере увеличения длины волны, рис. 4.16 б–в. Кроме того, на всех спектрах наблюдаются выраженные максимумы при ~440, 463, 489, 535, 650 нм. Природа каждого отдельного максимума связана с дефектами, присутствующими в структуре $LiNbO_3$:Zn:B . Как известно [21, 22], природа максимума при ~440 нм обусловлена электронно-дырочной рекомбинацией между катионом Nb^{4+} с захваченным электроном и анионом O^- с захваченной дыркой (Nb^{4+}–O^-). Наличие антиструктурного дефекта в виде катиона Nb^{5+} в позиции лития (Nb_{Li}) в монокристалле $LiNbO_3$ приводит к появлению центра свечения при 510–520 нм [23, 24]. На основании наших данных, наиболее близкими к данному центру свечения относятся максимумы при ~535 и 536 нм, рис. 4.16 б–в. Появление данных полос люминесценции при ~440 и 535 нм наиболее выражено в образцах с концентрацией бора больше ≥ 0.307 мас. %. Остальные максимумы могут быть обусловлены другими комплексными дефектами, присутствующими в структуре ниобата лития. Так, размытый максимум при ~650 нм может быть связан либо с генерацией второй гармоники возбуждающего лазерного излучения, либо с влиянием другого комплексного центра люминесценции, отличного от центров Nb^{4+}–O^- и Nb^{Li}.

С увеличением концентрации бора в $LiNbO_3$:Zn:B происходит усиление интенсивности люминесценции в области видимого спектра. Это говорит о том, что бор играет ключевую роль в преобразовании энергии УФ диапазона в видимую область спектра.

От образца к образцу № 1–3 керамики $LiNbO_3$:Zn:B наблюдаются вариации концентрации цинка (3.25, 3.35 и 3.28 мас. %, соответственно). Известно, что в кристалле $LiNbO_3$:Zn изменение содержания цинка ведет к изменению интенсивности люминесценции при ~ 460 нм [21]. В нашем случае такой тенденции не наблюдается, рис. 4.16 а–в. Следовательно, можно сделать предварительный вывод, что существенного влияния катионов Zn^{2+} на люминесцентные свойства керамики $LiNbO_3$:Zn:B нет.

При малом содержании бора происходит равномерное распределение излучательной энергии во всем спектральном диапазоне, рис. 4.16 а. При концентрации B = 0.307 мас. % (образец 2) наблюдается усиление люминесценции в интервале 420–550 нм, рис. 4.16 б, и падение интенсивности в длинноволновой области спектра, рис. 4.16 г. Дальнейшее увеличение концентрации бора до 0.525 мас. % в шихте $LiNbO_3$:Zn:B (образец 3) показывает резкое увеличение относительной интенсивности всего спектра фотолюминесценции. При этом интенсивность максимума при 440 нм, обусловленная центрами $Nb_{Nb^{4+}}$–O^-, возрастает более чем в два раза по сравнению с максимумами на спектрах образцов 1 и 2, рис. 4.16 г. Таким образом, бор может выступать в качестве посредника в передаче энергии между

основными центрами свечения. По-видимому, наличие бора в структуре может приводить к перестройке энергетических уровней и изменению расстояния между электронно-дырочными парами в кислородно-октаэдрической структуре. Последнее может приводить либо к нарушению безызлучательных переходов, либо появлению новых уровней энергии в запрещенной зоне. Через эти уровни часть поглощенной энергии лазерного излучения, по-видимому, переводится на активные уровни, которые в свою очередь излучают энергию в соответствующем диапазоне длин волн, что мы и наблюдаем в сине-зеленой области спектра для образца 3, рис. 4.16 в, г.

Таким образом, можно сделать вывод, что при малом содержании бора в $LiNbO_3$:Zn:B имеет место равновероятное испускание люминесценции в видимом диапазоне длин волн через все возможные излучательные переходы с резким усилением в ближней ИК области спектра. Существенное увеличение концентрации бора приводит к его активному участию в процессе переноса поглощенной энергии к центрам люминесценции, излучение которых находится в сине-зеленой области спектра. Таким образом, бор в $LiNbO_3$:Zn:B выступает в качестве активатора люминесценции в высокоэнергетической области видимого спектра.

Глава 5

ПОЛУЧЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ $LiNbO_3$, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ ШИХТЫ, ЛЕГИРОВАННОЙ БОРОМ

5.1. Получение номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$ из шихты, легированной бором

Одним из способов повышения стойкости кристаллов $LiNbO_3$ к повреждению оптическим излучением является выращивание монокристаллов из конгруэнтного расплава с добавкой химически активного неметаллического элемента бора, обладающего малым ионным радиусом [1–12]. Для валентного состояния III ионный радиус бора составляет 0.15 Å, для валентного состояния IV – 0.25 Å. Неметаллические катионы малого радиуса, обладающие иными, чем у металлических катионов, механизмами химической связи и, как следствие, другими механизмами влияния на физические характеристики системы кристалл-расплав, не способны входить в кислородные октаэдры O_6 структуры кристалла $LiNbO_3$. В силу малого ионного радиуса элемент B^{3+} не способен образовывать в кислородном октаэдре O_6 кристалла $LiNbO_3$ три ковалентные связи. По этой причине он не входит в октаэдрические пустоты кристалла $LiNbO_3$ (коэффициент вхождения K_p<<<1). Так, при введении в расплав около 1–2 мол. % B_2O_3 в кристалле методом масс-спектрометрии обнаруживается всего лишь около $4\cdot10^{-4}$ мол. % B_2O_3, что соответствует концентрации многочисленных посторонних следовых примесей металлов Zr, Mo, Ca, Fe, Ti и др. [1], табл. 3.1. Однако при этом элемент бор, как химически очень активный элемент, способен образовывать химические комплексы в расплаве и, в отличие от аналогичных концентраций следовых количеств других примесных металлов, обладающих гораздо меньшей химической активностью, способен оказывать значительное влияние на физические свойства расплава и, соответственно, на физические свойства кристалла [1, 2, 5, 8, 13]. Кроме того, как показывают исследования [1, 13, 14], элемент бор, обладающий малым ионным радиусом, способен входить в тетраэдрические пустоты структуры кристалла $LiNbO_3$ и тем самым существенно деформировать кислородные октаэдры O_6, изменяя длины O–O связей, изменять порядок чередования катионов в катионной подрешетке, уменьшать концентрацию дефектов Nb_{Li}.

В работах [2–22] из шихты конгруэнтного состава были получены и исследованы физические свойства кристаллов $LiNbO_3$:B(0.55–1.24 мол. % B_2O_3 в шихте). Легированная шихта для выращивания кристаллов $LiNbO_3$:B(0.55–1.24 мол. % B_2O_3 в шихте) была получена введением легирующей добавки (B_2O_3/H_3BO_3) квалификации Ос.Ч. в шихту конгруэнтного

состава [1, 2, 22–24]. Гранулированную шихту конгруэнтного состава для выращивания кристаллов $LiNbO_3$:B(0.55, 0.69 и 0.83 мол. % B_2O_3 в шихте) получали из смеси Li_2CO_3:Nb_2O_5:B_2O_3 [1]. Стоит отметить, что согласно технологической схеме, по которой были выращены монокристаллы $LiNbO_3$:B(0.55–0.83 мол. % B_2O_3 в шихте), легирующий компонент (B_2O_3) подвергали длительному измельчению перед его введением в шихту конгруэнтного состава из-за его высокой твердости и гигроскопичности [1, 22]. Шихта для выращивания кристалла $LiNbO_3$:B(1.24 мол. % B_2O_3 в шихте) была получена методом прямого твердофазного легирования с использованием смеси Li_2CO_3:Nb_2O_5:H_3BO_3 марки Ос.Ч. (глава 4) [22]. Для приготовления легированной шихты $LiNbO_3$:B методом синтез-грануляции в качестве источника катионов B^{3+} была выбрана борная кислота H_3BO_3, поскольку использование оксида бора на практике очень затруднительно вследствие его высокой твердости и гигроскопичности [22]. Необходимое количество Li_2CO_3 и Nb_2O_5 для синтеза шихты $LiNbO_3$:B брали в соотношении, соответствующему конгруэнтному составу, а количество H_3BO_3 рассчитывали на номинально чистый Nb_2O_5.

Согласно данным масс-спектрометрии, концентрация бора в кристаллах $LiNbO_3$:B находится на уровне следовых количеств (~10–4 мас. %) [3]. Выращивание кристаллов из шихты, содержащей бор, имеет свои лимитирующие особенности. В частности, для выращивания кристаллов высокого оптического качества с низким эффектом фоторефракции концентрация бора не должна превышать ~0.1 мас. % в расплаве [1, 10, 28]. При большем содержании бора затравливание кристалла затрудняется из-за появления вязкой пленки на поверхности расплава, а выращенные кристаллы будут обладать макродефектами, неустранимыми послеростовым обжигом [1, 28].

Технологическая схема и особенности получения прекурсоров и шихты для выращивания монокристаллов $LiNbO_3$:B подробно описаны в главе 4. Прекурсор Nb_2O_5:B получают исходя из расчетного значения бора в Nb_2O_5 1.3 мас. % в соответствии с технологической схемой, представленной на рис. 4.1 (см. главу 4). При этом, по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП), содержание бора в Nb_2O_5 составило [B] = $4.2\cdot10^{-3}$ мас. %. Гранулированную шихту $LiNbO_3$:B конгруэнтного состава синтезировали из гомогенизированной смеси Nb_2O_5:B и Li_2CO_3 (ос. ч.). Ввиду малой концентрации бора, сравнимой с концентрацией примесного состава Nb_2O_5, расчет необходимого количества Li_2CO_3 проводили без учета его содержания в прекурсоре Nb_2O_5:B. Процесс синтеза-грануляции шихты осуществляли в отжиговой печи ПВК-1.4-25. Нагрев производили со скоростью 200 град/ч до температуры 1230°C с последующей выдержкой в течение 5 часов. Была синтезирована шихта с насыпным весом 2.9 г/см^3, которая по данным РФА представляла монофазный продукт, соответствующий соединению $LiNbO_3$ (см. главу 4). Было установлено, что по содержанию ниобия (62,25 мас. %) и лития (4,38 мас. %) состав шихты соответствовал составу конгруэнтного плавления. Содержание катионных микропримесей в шихте, мас. %: Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al < $2\cdot10^{-4}$; Ca, Si < $1\cdot10^{-3}$; Ta < $1\cdot10^{-2}$. Концентрация F < $1\cdot10^{-3}$ мас. %, что ниже предела чувствительности используемого метода анализа.

Монокристалл ниобата лития из шихты, легированный бором, был выращен в направлении (001) методом Чохральского из платинового тигля диаметром 85 мм в воздушной атмосфере на ростовой установке индукционного типа «Кристалл 2» [28]. Технологические режимы выбирали, исходя из условий плоского фронта кристаллизации. Высоко инерционный тепловой узел обеспечивал осевой градиент температуры на границе раздела фаз – 3°С/мм и протяженную изотермическую область с температурой 1205°С в зоне послеростового отжига кристалла. Скорость роста составляла 1.42 мм/ч, скорость вращения – 12 об/мин, скорость приращения – 0.170 г/м, продолжительность ростового цикла – 35 ч. С целью снятия термоупругих напряжений кристалл подвергали термической обработке при Т = 1230°С в течение 27 ч в высокотемпературной отжиговой печи ПВК-1.4-25. Скорость нагрева и охлаждения составляла 50 град/ч. В этих условиях был выращен прозрачный кристалл (рис. 5.1), диаметром 40 мм, длиной цилиндрической части 50 мм, весом 315 г. Для определения концентрации бора в кристалле после его термической обработки были срезаны пластины с верхней и нижней цилиндрической части були. Оставшуюся часть були монодоменизировали посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига (ВТЭДО) путем приложения постоянного тока при охлаждении образца в температурном интервале 1230–871°С. По данным МС ИСП анализа концентрация бора в пластинах, срезанных с конусной и торцевой части кристалла, составляла, соответственно, $8 \cdot 10^{-5}$ и $9 \cdot 10^{-5}$ мас. % [B], что свидетельствует об однородном распределении легирующей примеси в кристалле вдоль оси его роста. Анализ полученных результатов также показал, что примесь бора была равномерно распределена также и в объеме расплава, что не наблюдается при выращивании кристаллов $LiNbO_3$:B из шихты твердофазного синтеза. Кроме того, низкая концентрация бора в шихте позволила существенным образом увеличить скорость роста кристалла и, следовательно, снизить время ростового цикла при выращивании кристалла ниобата лития.

Рисунок 5.1. Кристалл $LiNbO_3$:B, выращенный методом Чохральского на установке «Кристалл 2»

Оценку оптического качества монокристалла $LiNbO_3$:B можно производить по количеству центров рассеяния в кристалле, обусловленных дефектами структуры и внутренними напряжениями, возникающими в процессе роста и последующей технологической обработки, а также присутствием примесных катионов. Схема установки экспресс-оценки оптического качества монокристалла и описание исследований представлены в работе [24]. Предварительно полировали торцевые (001) и продольную (010) плоскости були кристалла. В ходе измерений лазер и фокусирующую линзу располагают на оптической скамье стационарно, в то время как исследуемый образец с помощью координатного столика плавно перемещали в горизонтальной и вертикальной плоскости перпендикулярно лазерному лучу. Сканирование кристалла лазерным лучом происходит с определенным шагом, который определяется размерами кристалла и, как правило, варьируется от 3 до 8 мм. При исследовании данного кристалла шаг сканирования в вертикальной и горизонтальной плоскости был равен 5 мм. В процессе сканирования производили подсчет количества центров рассеяния (светящихся точек микродефектов) в каждом луче (ряду) n_i. Далее рассчитывается среднее количество центров рассеяния в ряду:

$\bar{n}_i = \frac{\sum_i n_i}{i}$, где i – количество рядов.

Среднее значение плотности микродефектов вычисляли по формуле:

$\bar{\rho} = \frac{\bar{n}_i}{\pi \cdot r^2 \cdot l}$, где r – радиус луча, l – длина образца.

Результаты экспресс-оценки оптического качества исследуемых кристаллов $LiNbO_3$:B выявили отсутствие протяженных оптических дефектов. Величина плотности микродефектов исследуемого образца составила $\bar{\rho}$ = 5.41см$^{-3}$ (табл. 5.1), что соответствует высокой степени его оптической однородности, т. к. считается, что образец соответствует хорошему оптическому качеству, если средняя плотность микродефектов в объеме кристалла $\bar{\rho} \leq 10$ см$^{-3}$ [24].

Таблица 5.1. Результаты расчета плотности микродефектов в кристалле $LiNbO_3$:B

Количество рядов, i	Суммарное количество центров рассеяния, Σn_i	Среднее количество центров рассеяния $\overline{n}$ в ряду,	Плотность микродефектов, см$^{-3}$, $\overline{\rho}$
30	5	0.17	5.41

Оценку монодоменности кристалла осуществляли пьезоакустическим методом. Структурная схема установки измерений резонансных характеристик кристалла представлена на рис. 5.2. Перед проведением измерений на отшлифованные торцевые поверхности кристалла наносили проводящую пасту, образующую в результате высыхания тонкие проводящие слои – электроды. Далее образец 2 помещали в контактную систему держателя. Конструкция держателя, помимо измерений адмиттанса, обеспечивала минимальную площадь и усилие контакта во избежание демпфирования колебаний образца. Держатель с образцом устанавливали в измерительную камеру 8. Генератор «RIGOL DG 2041A»-1 обеспечивал выходной сигнал синусоидальной формы, частота которого регулировалась в диапазоне 10 кГц – 100 МГц дискретно с шагом 10^{-4} установленного предела, и плавно в диапазоне 10^{-4} от установленного значения.

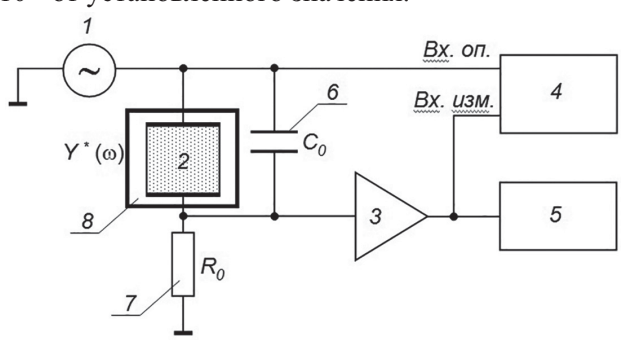


Рисунок 5.2. Схема установки для контроля степени монодоменности кристалла $LiNbO_3$:B пьезоакустическим методом: 1 – генератор «RIGOL DG 2041A», 2 – исследуемый образец (кристалл), 3 – усилитель с коэффициентом усиления по напряжению k_U = 20, 4 – измеритель разности фаз Ф2-34, 5 – вольтметр «В7-78/1», 6 – конденсатор емкостью C_0 = 274 пФ, 7 – резистор (датчик тока) с сопротивлением R_0 = 50 Ом (с возможностью переключения на 500 Ом), 8 – измерительная камера. «Вх. оп.» – опорный сигнал, поступающий с генератора на вход измерителя разности фаз Ф2-34. «Вх. изм.» – усиленный сигнал с измерительной камеры, поступающий на вход измерителя разности фаз Ф2-34

На рис. 5.3 показана амплитудно-частотная характеристика (АЧХ) исследуемого кристалла. Известно [24], что для монокристаллов ниобата лития z-ориентации характерно наличие одного основного и одного побочного пика электроакустического резонанса. В данном кристалле основной пик (главный резонанс) наблюдался на частоте 133.05 кГц, амплитуда пика главного резонанса примерно в двадцать раз превышала фоновое значение. Кроме основного резонанса на амплитудно-частотной характеристике наблюдался ярко выраженный второстепенный пик, на частоте 91 кГц, а также еще один незначительный резонанс на частоте 77.5 кГц, по амплитуде всего

в два раза превышающий фоновое значение. Данные, полученные пьезоакустическим методом, свидетельствуют о том, что после проведения процесса монодоменизации рассматриваемый кристалл однозначно можно считать монодоменным.

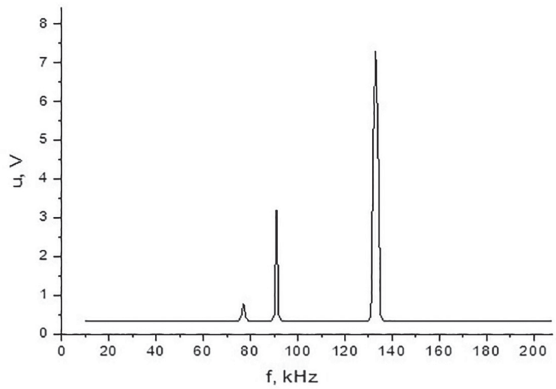


Рисунок 5.3. Амплитудно-частотная характеристика низкочастотной части спектра исследуемого кристалла ниобата лития. *U* – напряжение, *f* – частота

Одним из основных показателей степени структурной однородности и монодоменности кристаллов ниобата лития является значение его пьезоэлектрического модуля d_{333}. Для точного определения величины пьезомодуля проводили исследование статического пьезоэлектрического эффекта рассматриваемого кристалла. Структурная схема установки для исследования статического пьезоэлектрического эффекта представлена на рис. 5.4. Исследуемый кристаллический образец помещали в измерительную ячейку (1), с помощью промаркированных грузов создавали одноосное механическое напряжение, приводящее к возникновению статического пьезоэлектрического эффекта в кристалле. Величину возникающего в результате прямого пьезоэлектрического эффекта поляризационного заряда $Q_П$ измеряли прецизионным электрометром «Keithley» (2), работающем в режиме непосредственного измерения заряда. После чего данные с электрометра сначала поступали на АЦП «ZET-220» (3), а затем передавались на ПК, где обрабатывались программным комплексом «ZETLab» (4). Согласно работам [29, 30], прямой пьезоэлектрический эффект d_{ijk} в общем виде может быть рассчитан из формулы: $P_i = d_{ijk}\sigma_{jk}$, где P_i – компоненты вектора поляризации, σ_{jk} – компоненты тензора механического напряжения (i, j, k = 1, 2, 3). В рассматриваемой нами геометрии измеряли компоненту вектора поляризации $P_3 = d_{333}\sigma_{33}$. Исходя из того, что направление прилагаемой силы F и единичный вектор совпадают с кристаллофизической осью 3, компоненту пьезомодуля рассчитывали по формуле $d_{333} = Q_П/F$.

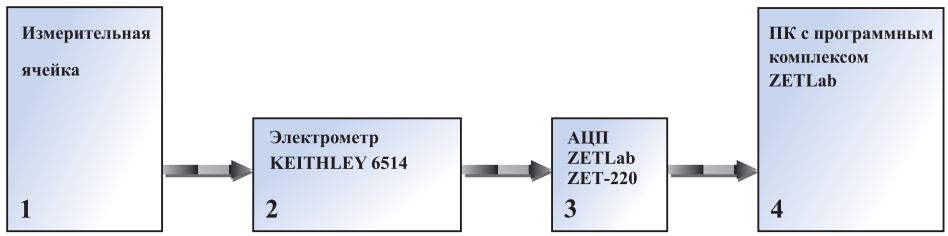


Рисунок 5.4. Структурная схема установки экспериментального исследования статического пьезоэлектрического эффекта

На рис. 5.5 представлены линейные зависимости $Q_П = f(F)$, полученные в результате трех последовательных измерений величины $Q_П$ исследуемого монокристалла, прошедшего процесс монодоменизации. Рассчитанные значения пьезоэлектрического модуля d_{333} для каждого измерения составили (Кл/Н): $d_{333(№1)} = 9.34 \cdot 10^{-12}$; $d_{333(№2)} = 9.45 \cdot 10^{-12}$; $d_{333(№3)} = 9.25 \cdot 10^{-12}$. Данные хорошо согласуются друг с другом. Среднее значение компоненты пьезомодуля равно $d_{333(ср.)} = 9.35 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н.

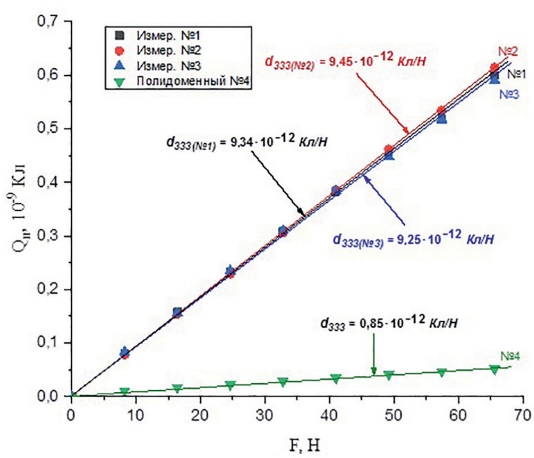


Рисунок 5.5. Зависимости $Q_П = f(F)$: № 1 – № 3 – измерения после монодоменизации кристалла, № 4 – полидоменный кристалл

На рис. 5.5 представлены также результаты измерений величины $Q_П$ исследуемого монокристалла до проведения процесса монодоменизации. Расчетное значение компоненты пьезомодуля в этом случае составляет всего $d_{333} = 0.85 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н. Для монодоменного кристалла ниобата лития значения пьезомодуля d_{ijk} по различным публикациям представлены в [31] и находятся в диапазоне $(d_0)_{333} = (8 \div 12) \cdot 10^{-12}$ Кл/Н. Следовательно, полученная величина компоненты пьезомодуля $d_{333} = 9.35 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н входит в диапазон указанных значений. Это свидетельствует о высокой степени структурной однородности и монодоменности исследуемого кристалла ниобата лития, легированного бором.

5.2. Фазовая диаграмма тройной системы $Li_2O–B_2O_3–Nb_2O_5$ и особенности вторичной структуры номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$, выращенных из шихты, легированной бором

По причине вхождения элемента бора в структуру кристалла $LiNbO_3$ на уровне следовых количеств многочисленных неконтролируемых примесей (табл. 3.1) в литературе исследования влияния бора на особенности вторичной структуры и физических характеристик кристалла практически не проводились. Вопрос, посвящённый выращиванию и исследованиям свойств кристаллов $LiNbO_3$ из расплавов, содержащих бор, на сегодняшний день остается открытым [1, 2, 8, 14]. Как уже упоминалось (глава 1), при изменении состава кристалла $LiNbO_3$ в пределах области гомогенности изменяется его вторичная структура, определяющая количество дефектов в виде глубоких и мелких электронных ловушек, определяющих эффект фоторефракции. Есть основания полагать, что химически активный элемент бор, как активный комплексообразователь, будет существенно влиять на ход химических реакций при синтезе шихты ниобата лития, изменять физические характеристики расплава (вязкость и др.) и тем самым кардинально изменять особенности вторичной структуры и физические характеристики кристалла $LiNbO_3$. Так, в работах [1, 2, 8] установлено, что температура Кюри (T_c) номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$, выращенных из шихты, содержащей бор, возрастает ~ на 47 К, а температура плавления – ~ на 10 К по сравнению с номинально чистым конгруэнтным кристаллом, выращенным из шихты, не содержащей бор. Это может свидетельствовать об изменении состава (по сравнению с конгруэнтным кристаллом), вязкости расплава, а также структуры и размеров кластеров и химически активных комплексов в расплаве, вследствие присутствия бора. В работах [32–34] сделан вывод о том, что расплав ниобата лития состоит из достаточно устойчивых кластеров и кристаллизация происходит путем их присоединения к растущему кристаллу. Компьютерное моделирование процессов кластерообразования в кристалле ниобата лития было выполнено в работах [1, 13, 14]. В работе [35] показано наличие широкого спектра разнообразных химически активных ионных комплексов, существующих в нелегированном расплаве ниобата лития конгруэнтного состава. Естественно предположить, что состав и структура кластеров и химически активных комплексов становятся еще более сложными при введении химически активного элемента бора.

Способ получения номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$ из расплавов, содержащих бор, внешне напоминает способ получения кристаллов методом HTTSSG с использованием флюсов щелочных металлов. В главе 1 описан способ выращивания монокристаллов $LiNbO_3$ с разным отношением Li/Nb, в том числе стехиометрических монокристаллов высокой композиционной однородности с пониженным фоторефрактивным эффектом из конгруэнтного расплава в присутствии щелочного растворителя (флюса), содержащего оксиды щелочных металлов K_2O, Rb_2O, Cs_2O, – метод HTTSSG (High

temperature top seeded solution growth) [36, 37, 39–41]. При этом в качестве флюса предпочтительнее всего оказалось использовать K_2O. При выращивании кристалла $LiNbO_3$ с добавлением флюса K_2O из расплавов, в которых отношение Li/Nb соответствует составу конгруэнтного плавления, кристалл с Li/Nb ≈ 1 может быть получен при содержании K_2O в расплаве ≈ 6.0 мас. % [39, 41]. При таком способе выращивания кристалла изоморфное замещение лития или ниобия калием в катионной подрешетке не происходит из-за значительной разницы ионных радиусов ниобия, лития и калия (0.68 Å, 0.68 Å и 1.38 Å, соответственно). То есть металл калий, обладающий большим ионным радиусом, не входит в кислородные октаэдры кристалла $LiNbO_3$. Метод HTTSSG позволяет получать достаточно совершенные номинально чистые стехиометрические кристаллы с постоянным показателем преломления вдоль оси роста из расплава конгруэнтного состава. Однако метод HTTSSG обладает существенным недостатком – малая скорость выращивания монокристалла. Кристалл выращивается в течение нескольких недель. В этой связи более перспективным способом выращивания номинально чистых монокристаллов с разным отношением Li/Nb (в том числе кристаллов, близких к стехиометрическому составу) может быть их выращивание из расплавов тройной системы Li_2O–B_2O_3–Nb_2O_5 [1, 2, 8, 22].

Особенности вторичной структуры и физические характеристики номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$, выращенных из шихты, легированной бором, определяются, в том числе, возможными химическими взаимодействиями в тройной системе Li_2O–B_2O_3–Nb_2O_5, происходящими при твердофазном синтезе с повышением температуры, а также в расплаве и в процессе роста кристалла [1, 2, 5, 20]. При этом определяющее значение имеют химические процессы, происходящие в расплаве, существенно зависящие от состава. Характер различных химически активных комплексов в расплаве (кластеров) и их динамика с приближением температуры к точке кристаллизации существенно влияют на особенности вторичной структуры и структурные характеристики выращенных кристаллов $LiNbO_3$ [35]. Согласно данным работы [32–35], расплав ниобата лития состоит из достаточно устойчивых взаимодействующих между собой кластеров, состоящих из сложных анионов вида: $[NbO_n]$, n = 3÷2.5, и кристаллизация расплава происходит путем их присоединения к поверхности растущего кристалла. Таким образом, особенности структуры выращенного кристалла $LiNbO_3$ будут определяться строением, размером и разновидностью кластеров в расплаве, а также их химической активностью.

Фазовая диаграмма тройной системы Li_2O–B_2O_3–Nb_2O_5 (рис. 5.6) исследована в работе [42]. Авторами было проанализировано более 30 различных мольных соотношений компонентов и подтверждено образование в ходе твердофазных химических реакций ряда боратов лития, ниобия и трех ниобатов лития ($LiNb_3O_8$, $LiNbO_3$, Li_3NbO_4). Согласно данным работ [42, 43], бораты лития проявляют хорошую растворимость в ниобате лития при температуре ниже 1100°C и, таким образом, могут подходить для выращивания кристаллов в качестве флюса. При этом концентрационная область кристаллизации $LiNbO_3$ является достаточно широкой в тройной системе Li_2O–B_2O_3–Nb_2O_5, рис. 5.6. Как видно из фазовой диаграммы, левая часть

области кристаллизации заключена в боратной фазе, верхняя и нижняя в областях Li_3NbO_4 и $LiNb_3O_8$, соответственно. Важно отметить то, что среди известных флюсовых систем система $Li_2O–B_2O_3$ – одна из немногих, которая не содержит переходных металлов, повышающих эффект фоторефракции, а температура эвтектической реакции для псевдобинарной системы $LiNbO_3–LiBO_2$ значительно ниже, чем температура Кюри ниобата лития [44]. Таким образом, применение в качестве флюса оксида бора B_2O_3 может быть перспективным для получения номинально чистых монокристаллов $LiNbO_3$ с разным отношением Li/Nb, в том числе монокристаллов с составом, близким к стехиометрическому, отличающихся высокой композиционной однородностью, постоянным показателем преломления вдоль оси роста и низким эффектом фоторефракции.

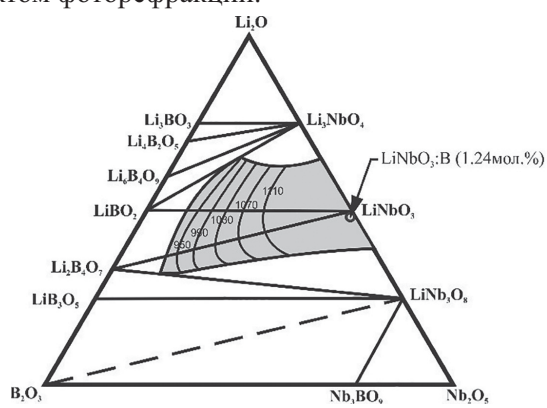


Рисунок 5.6. Фазовая диаграмма тройной системы $Li_2O–Nb_2O_5–B_2O_3$ [42]

Разнообразие кристаллохимии оксидных соединений бора определяется возможностью существования атома бора в гибридизации двух видов: sp^2- и sp^3-, которым соответствуют разные геометрические фигуры: $[BO_3]^{3–}$ – треугольники и $[BO_4]^{5–}$ тетраэдры [45]. При этом ионный радиус элемента бора в октаэдрическом окружении составляет 0.15 Å (B(III)), а в тетраэдрическом – 0.25 Å для (B(IV)). В основном состоянии атом бора обладает двумя вакантными p-орбиталями, благодаря которым, посредством образования донорно-акцепторного взаимодействия, координационное число бора может увеличиться с III до IV. Три угла тетраэдра $[BO_4]^{5–}$ заняты атомами и атомными группами, в то время как в четвертом углу располагается электрическое поле значительной интенсивности, объясняющее ярко выраженную способность соединений бора образовывать прочные молекулярные комплексы. Треугольные и тетраэдрические комплексы могут полимеризоваться между собой через атомы кислорода [45], что объясняет повышение плотности расплавов при добавлении B_2O_3 [46]. В работе [47] при исследовании расплавов метабората лития по температурным спектрам КРС было показано присутствие в расплаве цепочечного бор-кислородного аниона. В свою очередь авторы [46] подчеркнули, что оксиды щелочных металлов являются модификаторами борокислородной сетки расплава и способствуют образованию тетраэдров $[BO_4]^{5–}$.

В расплаве двойной системы $Li_2O–Nb_2O_5$ компоненты Li_2O и Nb_2O_5 ионизируются до Li^+, OLi^-, $Nb_2O_4V^{2+}$ и O^{2-}, соответственно [48]. При этом концентрация ионов и ионных комплексов зависит от состава (включая следовые количества неконтролируемых примесей) и от температуры расплава. Однако в процессе роста кристалла концентрация ионов и ионных комплексов в расплаве изменяется из-за явлений накопления или истощения, существующих в пограничном слое (диссоциация-ассоциация и ионизация-рекомбинация) [35]. Очевидно, что при введении в расплав химически активного элемента бора, обладающего ярко выраженной комплексообразующей способностью, состав и структура комплексов заметно усложняются. Из анализа фазовой диаграммы тройной системы $Li_2O–B_2O_3–Nb_2O_5$ (рис. 5.6) следует, что в данной системе, помимо образования целевого компонента ($LiNbO_3$), могут образовываться бораты разного состава, находящиеся в пределах концентрационной области кристаллизации $LiNbO_3$:

$$Li_2O + B_2O_3 = 2\ LiBO_2 \quad (5.1)$$
$$Li_2O + 2\ B_2O_3 = Li_2B_4O_7 \quad (5.2)$$
$$Li_3NbO_4 + B_2O_3 = 2\ LiBO_2 + LiNbO_3 \quad (5.3)$$
$$Li_3NbO_4 + 2\ B_2O_3 = Li_2B_4O_7 + LiNbO_3 \quad (5.4)$$
$$3\ Li_2O + 2\ B_2O_3 = Li_6B_4O_9\ (Li_3B_2O_{4.5}) \quad (5.5)$$

Авторы работы [49] подтверждают образование тетрабората лития по реакции (2). Таким образом, в процессе высокотемпературного синтеза шихты в системе $Li_2O–B_2O_3–Nb_2O_5$ происходят твердофазные химические реакции с образованием различных ниобатов и боратов, которые влияют на состав и физические свойства расплава. При этом в качестве основной концепции в литературе рассматривается существование в расплаве прочно связанных группировок из атомов или ионов (кластеров) определенного строения [35]. В работах [32–34, 47, 50] для исследования процесса кристаллизации веществ из расплава и исследования комплексов в расплаве была эффективно применена высокотемпературная спектроскопия КРС. В предкристаллизационной области температур по спектрам КРС было обнаружено заметное изменение структуры расплава и несоответствие строения анионных мотивов в расплаве и кристалле ниобата лития. Различие анионного строения расплава и кристалла ниобата лития способно повлиять на процессы роста кристаллических граней и образование структурных дефектов при росте кристаллов [47, 50].

В [51] было показано, что расплавы неорганических полимеров, образующие цепочечные и кольцевые структуры с включенными ионами растворяемого вещества (B_2O_3, $Na_2B_4O_7$, $Li_6B_4O_9$, и др.) и склонные образовывать стекла, проявляют себя в качестве хороших растворителей. Например, в работе [51] сообщается об образовании высокотемпературного малорастворимого бората Al_5BO_9, т. е. из расплава удаляется изрядное количество Al_2O_3. Можно предположить, что катионы металлов, присутствующие в расплаве и переходящие в структуру выращенного кристалла в виде неконтролируемых примесей [52], также будут удаляться из расплава, в результате чего выращенный кристалл ниобата лития будет более совершенным.

В работе [53] было исследовано образование кластеров в расплаве $Li_2O–Nb_2O_5$ в пределах температурного диапазона 1240–1400°C с помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей с использованием синхротронного излучения и высокотемпературной дифракции с использованием рентгеновского и нейтронного излучений. Согласно данным этой работы, микрокластеры в расплаве представлены цепочками из двух, трех или четырех октаэдров NbO_6 и блоков, состоящих из двух слоев. Каждый слой представляет собой комплекс оксида ниобия, имеющий по 4 связи на 4 углах структуры, соединенные атомом лития [53]. При охлаждении расплава ниже 1277°C наблюдается перегруппировка указанных микрокластеров [53]. Результаты работы [53] хорошо коррелируют с результатами, полученными в работах [32–34, 47, 50] методом высокотемпературной спектроскопии КРС.

На основании исследований расплава [54–56] и вышеупомянутого наблюдения формирования кластеров в работе [52], химическое равновесие для цепочечного типа кластеров между атмосферой (атм) и расплавом (распл) можно записать следующим образом [57]:

$$O_{2(атм)} \leftrightarrow O_2(2O^{2-})_{(распл)}, \quad (5.6)$$

$$NbO_5 \cdot O \cdot NbO_{5(распл)} + 1/2\ O_{2(распл)} \leftrightarrow 2NbO_{6(распл)}, \quad (5.7)$$

$$NbO_5 \cdot O \cdot NbO_4 \cdot O \cdot NbO_{5(распл)} + O_{2(распл)} \leftrightarrow 3NbO_{6(распл)}, \quad (5.8)$$

$$NbO_5 \cdot O \cdot NbO_4 \cdot O \cdot NbO_4 \cdot O \cdot NbO_{5(распл)} + 3/2\ O_{2(распл)} \leftrightarrow 4NbO_{6(распл)}. \quad (5.9)$$

Понижение концентрации O^{2-} в объеме расплава при снижении температуры способствует смещению равновесия влево, что приводит к образованию кластеров. Стоит отметить, что уравнения 5.6–5.9 не являются единственными и существуют иные химические равновесия [56]. При этом анион O^{2-} играет роль связующего звена во многих равновесиях, существующих в расплаве [57].

Один из важных выводов работ А.А. Соболя, Ю.К. Воронько и др. [32-34, 47, 50] – кристаллизация происходит путем присоединения к растущему кристаллу именно кластеров. Это подтверждают и расчеты кластерообразования в кристалле ниобата лития, выполненные методом компьютерного моделирования [1, 13, 14, 19]. Можно утверждать, что кластеры в расплаве будут иметь различные структуру и размер в зависимости от концентрации бора в расплаве. Соответственно, расплавы с разной концентрацией бора при прочих равных условиях будут кристаллизоваться по-разному. Это приводит, в частности, к различиям во вторичной (дефектной) структуре, в композиционной однородности и в других структурных характеристиках кристаллов. Известно, что при выращивании кристалла в изотермических условиях предпочтение в кристаллизации получают ионные комплексы (кластеры) в расплаве с максимальной электрохимической активностью [35, 48, 58], которые и обеспечивают соответствующие данному составу расплава оптические характеристики и структуру кристалла. При другом состоянии (составе) расплава возможно проявление активности других комплексов и, следовательно, будут получены иные вторичная структура и физические характеристики кристалла. Проявление этой закономерности и имеет место при выращивании

кристаллов $LiNbO_3$:B из расплавов с разной концентрацией бора, использующих прекурсоры $LiNbO_3$:B с разной концентрацией бора. При этом монокристалл, выращенный из такого расплава с измененной структурой (по крайней мере, при сравнительно малых концентрациях бора в расплаве), обладает более высокой оптической и структурной однородностью по сравнению с номинально чистым кристаллом конгруэнтного состава [1, 8, 28].

Добавление химически активного элемента бора в шихту конгруэнтного состава способствует увеличению разнообразия ионных комплексов, присутствующих в расплаве. Это, в свою очередь, приводит к увеличению вязкости расплава, что сказывается на его физико-химических характеристиках, структурных особенностях и особенностях вторичной структуры монокристалла, выращенного из такого расплава. Согласно данным ДТА кристаллов $LiNbO_3$:B(0.83 и 1.24 мол. % B_2O_3), рис. 5.7, температура Кюри (1189 и 1190°C), и особенно температура плавления (1262 и 1264°C) увеличиваются в системе Li_2O–Nb_2O_5–B_2O_3 по сравнению с кристаллом конгруэнтного состава (1145 и 1257°C). Для сравнимого по величине изменения T_c кристалла $LiNbO_3$, легированного гораздо менее химически активными металлами (Mg, Zn и др.), требуются существенно большие концентрации легирующей добавки (~ 2–3 мас. %).

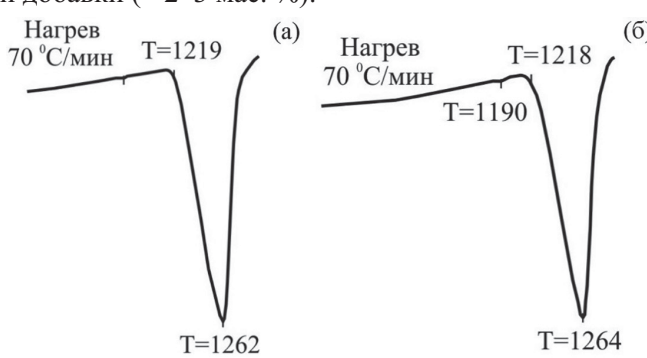


Рисунок 5.7. Кривые ДТА кристаллов: а – $LiNbO_3$:B (0.83 мол. % B_2O_3 в шихте), б – $LiNbO_3$:B (1.24 мол. % B_2O_3 в шихте)

В работах [59, 60] было отмечено, что температура Кюри (T_c) заметно изменяется с изменением стехиометрии кристалла $LiNbO_3$ и концентрации в нем легирующей примеси. Данные различных авторов по определению T_c в образцах $LiNbO_3$ различного состава и генезиса систематизированы в табл. 5.2. O'Bryan в работе [59] приводит эмпирические формулы для определения концентрации Li_2O в номинально чистых кристаллах $LiNbO_3$, табл. 5.2. В работе [60] проведены экспериментальные данные для T_c керамических образцов $LiNbO_3$ с разным отношением Li/Nb, табл. 5.2. Авторы работ [61, 62] приводят эмпирические формулы для определения концентрации оксида лития в кристаллах $LiNbO_3$ по данным ДТА. В табл. 5.2 приведена также формула, полученная в работе [63], позволяющая рассчитать концентрацию дефектов Nb_{Li} в нелегированных кристаллах $LiNbO_3$ в зависимости от отношения Li/Nb, а также значения температуры Кюри исследованных образцов, определенной методом ДТА, рис. 5.7.

Таблица 5.2. Расчет концентрации Li_2O ([Li_2O], мол. %) и дефектов Nb_{Li} ([Nb_{Li}], мол. %) в кристаллах $LiNbO_{3конг}$ и $LiNbO_3$:B (0.83 и 1.24 мол. % B_2O_3 в шихте) на основе T_c.

Формулы для расчета концентрации Li_2O и дефектов Nb_{Li}		$LiNbO_{3конг}$	$LiNbO_3$:B (0.83 мол. % B_2O_3)	$LiNbO_3$:B (1.24 мол. % B_2O_3)
	Tc, °C	1145	1189	1190
Tc = –637.30+36.70·C(Li_2O), [58]	[Li_2O]	48.56	49.76	49.76
Tc = 9095.2–369.05·C(Li_2O)+ 4.228·C^2(Li2O), [58]		48.57	49.54	49.56
Tc = –442.77+32.617·C(Li_2O), [59]		48.68	50.03	50.06
Tc = –11328+477.77·C(Li_2O)– 4.551·C^2(Li2O), [59]		48.68	50.28	50.33
Tc = –39.26·C(Li_2O)–760.67, [60]		48.54	49.66	49.68
Tc = –39.064·C(Li_2O)–746.73, [61]		48.43	49.55	49.57
Tc = 3.7827·C^2(Nb_{Li})- 49.47·C(Nb_{Li})+1186.6, [62]	[Nb_{Li}]	0.9	0	0

На основе анализа данных, приведенных в табл. 5.2, можно заключить, что при увеличении концентрации бора в шихте ниобата лития наблюдается увеличение отношения R = Li/Nb в выращенных кристаллах $LiNbO_3$, то есть состав кристалла сдвигается в сторону стехиометрического состава. С точки зрения классического определения идеальной стехиометрической структуры кристалла, необходимо выполнение условия чередования катионов (Li, Nb и вакантный октаэдр) вдоль полярной оси с одновременным условием сохранения стехиометрии (отношения Li/Nb = 1) и отсутствия точечных дефектов в виде рядом расположенных одноименных катионов.

5.3. Расчет изобарно-изотермического потенциала образования боратов регламентируемых металлических примесей в расплаве ниобата лития конгруэнтного состава с присутствием флюса B_2O_3

Изучению состава расплава и электрохимической активности ионных комплексов нелегированного ниобата лития уделено большое внимание в работах [32-34, 47, 48, 65, 66]. Однако данные о влиянии состава расплава системы Li_2O–Nb_2O_5–B_2O_3 на тип и электрохимическую активность входящих в него комплексов, участвующих в высокотемпературной кристаллизации, из-за сложностей проведения экспериментов при высоких температурах на данный момент отсутствуют. По этой причине влияние бора и борпроизводных соединений на свойства расплава ниобата лития различного состава возможно исследовать лишь с позиции анализа свойств и структурных особенностей уже выращенных монокристаллов.

Согласно результатам комплексного исследования структурных особенностей и оптических свойств [1–13, 28], кристаллы $LiNbO_3$:B

и $LiNbO_{3стех}$ обладают повышенным упорядочением структурных единиц катионной подрешетки по сравнению с кристаллом $LiNbO_{3конг}$. Однако кристалл $LiNbO_{3стех}$ характеризуется более высоким эффектом фоторефракции. Присутствие следовых количеств катионов бора ($4 \cdot 10^{-4}$ мол. %) в структуре кристалла $LiNbO_3$:B препятствует образованию структурных дефектов Nb_{Li} [1, 8]. Одна из концепций, объясняющая повышение оптической стойкости кристаллов $LiNbO_3$:B, заключается в следующем. Бор, обладая высокой комплексообразующей способностью, связывает катионы регламентируемых следовых количеств примесных металлов (Al, Ca, Pb и др.) в расплаве, тем самым предотвращает их переход в структуру кристалла. Наличие примесных металлов в структуре кристалла негативно сказывается на их окрашивании [67, 68], появлении эффекта фоторефракции и центров рассеяния. Столь своеобразный способ очистки расплава от примесных катионов Al^{3+}, в частности, использован в [69], где образование высокотемпературного малорастворимого алюмобората состава Al_5BO_9 способствует удалению некоторого количества Al_2O_3 из реакционной смеси. По этой причине, с целью подтверждения данной концепции, актуально выполнить расчет свободной энергии Гиббса образования боратов различного состава для суждения о потенциально возможном протекании данных процессов.

Под свободной энергией Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) понимают величину, изменение которой при протекании химического взаимодействия отображает изменение внутренней энергии системы, т. е. какая доля полной энергии системы в заданных условиях необходима для осуществления химического превращения либо получена в результате его осуществления. Свободная энергия Гиббса позволяет оценить принципиальную возможность протекания химического взаимодействия: при постоянных давлении и температуре реакция самопроизвольно протекает в направлении убывания энергии Гиббса ($G < 0$), в случае $G > 0$ равновесие смещается в сторону реагентов, при $G = 0$ устанавливает равновесие.

Расчет энергии Гиббса в первом приближении можно выполнить по формуле:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298.15} - T \cdot \Delta S_{298.15} \quad (5.10),$$

где ΔG_T – изобарно-изотермический потенциал рассматриваемого химического процесса при температуре T (кДж/моль); $\Delta H_{298.15}$ и $\Delta S_{298.15}$ – изменение энтальпии и энтропии химического процесса при температуре 298.15 K, равные разнице сумм соответствующих величин продуктов и реагентов химической реакции (кДж/моль и Дж/моль·K).

Другим способом расчета свободной энергии Гиббса является метод, предложенный в работе [55]:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298.15} - T \cdot \Delta S_{298.15} - T \cdot (\Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_{-2}) \quad (5.11),$$

где M_0, M_1 и M_{-2} – коэффициенты, выведенные М.И. Тёмкиным и Л.А. Шварцманом [55]. Данный подход, по сравнению с предыдущим, позволяет осуществить более точный расчет энергии Гиббса при заданной температуре с использованием в расчетах $\Delta H_{298.15}$ и $\Delta S_{298.15}$.

Однако для наиболее правильного расчета изменения изобарно-изотермического потенциала с ростом температуры необходимо использовать в расчетах уравнение истинной теплоемкости и в удовлетворяющем ее

применению интервале температур учитывать энергетические изменения, связанные с фазовым переходом (ф/п) каждого из участников реакции. Используя уравнение истинной теплоемкости, отвечающей бесконечно малому приращению теплоты при бесконечно малом изменении температуры, можно перейти от значений термодинамических функций при одной температуре (298.15 К) к их значениям при другой, входящей в интервал применимости уравнения теплоемкости.

Последовательность расчета свободной энергии Гиббса с применением уравнения теплоемкости и учетом ф/п заключается в следующем [46]. Осуществляется расчет ΔH_{298} и ΔS_{298} рассматриваемой химической реакции при температуре 298.15 К по уравнениям (5.12 и 5.13):

$$\Delta H_{298.15} = \sum H_{298.15}\,(\text{продукты}) - \sum H_{298.15}\,(\text{реагенты}) \tag{5.12}$$

$$\Delta S_{298.15} = \sum S_{298.15}\,(\text{продукты}) - \sum S_{298.15}\,(\text{реагенты}) \tag{5.13}$$

Затем вычисляются коэффициенты уравнения зависимости теплоемкости реакции от температуры по уравнению:

$$\Delta C_p = \sum C_p\,(\text{продукты}) - \sum C_p\,(\text{реагенты}) \tag{5.14}$$

считая, что уравнение теплоемкости имеет вид:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-2} \tag{5.15}$$

где ΔC_p – теплоемкость (Дж/моль*К); a, b и c – постоянные, характерные для каждого конкретного вещества; Т – расчетная температура (в Кельвинах).

Зависимость энтальпии и энтропии от уравнения теплоемкости можно представить в следующем виде:

$$\Delta H_T = \Delta a \cdot T + \tfrac{1}{2}\Delta b \cdot T^2 + \Delta c \cdot T^{-1} + x \tag{5.16}$$

$$\Delta S_T = \Delta a \cdot \ln T + \Delta b \cdot T - \tfrac{1}{2}\Delta c \cdot T^{-2} + y \tag{5.17}$$

где x и y – постоянные интегрирования, которые можно вычислить, зная $\Delta H_{298.15}$ и $\Delta S_{298.15}$:

$$x = \Delta H_{298.15} - \Delta a \cdot 298.15 - \tfrac{1}{2}\Delta b \cdot 298.15^2 + \Delta c \cdot 298.152^{-1} \tag{5.18}$$

$$y = \Delta S_{298.15} - \Delta a \cdot \ln 298.15 - \Delta b \cdot 298.15 + \tfrac{1}{2}\Delta c \cdot 298.152^{-2} \tag{5.19}$$

Используя постоянные интегрирования x и y, по уравнениям (5.18 и 5.19) находят значения ΔH_T и ΔS_T при температуре ф/п ($T_{ф/п}$). Энтальпия ф/п ($\Delta H_{ф/п}$) соответствует теплоте ф/п и обратна ей по знаку (5.20), а энтропия ф/п ($\Delta S_{ф/п}$) есть частное от деления энтальпии ф/п ($\Delta H_{ф/п}$) на $T_{ф/п}$ (5.21):

$$\Delta H_{ф/п} = -\Delta Q_{ф/п} \quad (5.20)$$

$$\Delta S_{ф/п} = \Delta H_{ф/п}/T_{ф/п} \quad (5.21)$$

$\Delta H_{ф/п}$ и $\Delta S_{ф/п}$ являются табличными величинами. Их необходимо учитывать при расчете свободной энергии Гиббса выше температуры ф/п. Для этого необходимо провести алгебраическое суммирование рассчитанных с использованием уравнений (5.19) и (5.17) ΔH_T и ΔS_T, соответственно, с $\Delta H_{ф/п}$ и $\Delta S_{ф/п}$ с учетом того, что продукт (+) или реагент (–) претерпевает ф/п. Затем, используя полученные значения, используют методику расчета так же, как и от температуры 298.15 К.

В конечном итоге уравнение зависимости свободной энергии Гиббса от требуемой температуры с учетом всех ф/п примет вид:

$$\Delta G_T = x + (\Delta a - y) \cdot T - \Delta a \cdot T \cdot \ln T - \tfrac{1}{2}\Delta b \cdot T^2 - \tfrac{1}{2}\Delta c \cdot T^{-1} \quad (5.22)$$

Используя подход к расчету изобарно-изотермического потенциала [55] и справочные данные необходимых термодинамических величин [56-60] был выполнен расчет изменения энергии Гиббса ряда химических реакций:

$Li_2CO_3 + B_2O_3 = 2LiBO_2 + CO_2$ (5.23)

$Li_2CO_3 + 2B_2O_3 = Li_2B_4O_7 + CO_2$ (5.24)

$Li_2CO_3 + 3B_2O_3 = Li_2B_6O_{10} + CO_2$ (5.25)

$2Al_2O_3 + B_2O_3 = Al_4B_2O_9$ (5.26)

$CaO + B_2O_3 = CaB_2O_4$ (5.27)

$CaO + 2B_2O_3 = CaB_4O_7$ (5.28)

$2CaO + B_2O_3 = Ca_2B_2O_5$ (5.29)

$3CaO + B_2O_3 = Ca_3B_2O_6$ (5.30)

$PbO + B_2O_3 = PbB_2O_4$ (5.31)

Результаты расчетов, выполненные для реакций (5.23–5.31) до температуры 1573 К (1300°С), приведены в табл. 5.3. По причине ограниченного диапазона применимости уравнения теплоемкости для некоторых компонентов энергия Гиббса для ряда соединений рассчитана при меньшей температуре.

Таблица 5.3. Энергия Гиббса, рассчитанная для химических реакций в расплаве конгруэнтного состава с применением флюса B_2O_3

№	Соединение	ΔG, кДж/моль	T, K
1	$LiBO_2$	–179.504	1573
2	$Li_2B_4O_7$	–217.706	1573
3	$Li_2B_6O_{10}$	–142.195	1107
4	$Al_4B_2O_9$	–86.528	1308
5	CaB_2O_4	–112.586	1573
6	CaB_4O_7	–116.118	1573
7	$Ca_2B_2O_5$	–181.428	1573
8	$Ca_3B_2O_6$	–234.669	1573
9	PbB_2O_4	–39.873	1400

Согласно приведенным в табл. 5.3 отрицательным значениям ΔG_T можно утверждать, что с теоретической точки зрения связывание примесных металлов бором в расплаве (Al, Ca, Pb) осуществимо. Несмотря на то, что результирующее влияние на характеристики выращенного кристалла $LiNbO_3$:B связанных в расплаве примесных металлов бором невелико, а вклад в снижение эффекта фоторефракции и дефектности, согласно данной концепции, на фоне влияния бора на катионную подрешетку выращенных кристаллов в составе группы $[BO_3]^{3-}$ незначителен, можно предположить, что в совокупности эти факторы приводят к заметному снижению эффекта фоторефракции и улучшению в целом оптического качества кристаллов $LiNbO_3$:B.

5.4 Моделирование локализации катионов бора в структуре монокристаллов $LiNbO_3$:B

В настоящее время практически отсутствуют доступные экспериментальные и теоретические методы анализа процессов структурирования, происходящих в высокотемпературных расплавах. При «классическом» прямом механизме легирования кристалла $LiNbO_3$ происходит встраивание легирующего металла Me^{n+} в литиевый, ниобиевый или вакантный кислородные октаэдры. Причем распределение основных (Nb^{5+} и Li^{+}) и легирующих катионов по октаэдрам и механизм встраивания определяются особенностями и концентрацией легирующего катиона [61–64]. Основная роль легирующего металла проявляется в регулировании порядка чередования катионов вдоль полярной оси кристалла, в изменении длин O–O связей кислородных октаэдров O_6, а также в изменении концентрации глубоких и мелких ловушек электронов. В номинально чистом кристалле $LiNbO_3$ наиболее глубокими ловушками электронов являются точечные дефекты Nb_{Li} (катионы Nb, находящиеся в позициях катионов Li идеальной стехиометрической структуры), а также следовые количества многозарядных катионов переходных металлов Fe, Cu и др. [64].

Стехиометрические кристаллы $LiNbO_3$ высокой композиционной однородности можно вырастить из расплава конгруэнтного состава методом HTTSSG путем добавления флюса K_2O на основе металла – калия (~6 мас. %) [36, 37, 39–41]. При этом кристаллы $LiNbO_{3стех}$:K_2O (6 мол. %) оказываются гораздо более композиционно и оптически однородными, чем кристаллы $LiNbO_{3стех}$, выращенные из шихты с избытком Li_2O – 58.6 мол. % [62]. Важно отметить, что калий (K^{+}), как и бор (B^{3+}) входят в структуру кристалла $LiNbO_3$ на уровне следовых количеств ($\approx 10^{-4}$ мас. %). При этом элемент калий в силу своего большого ионного радиуса не способен встраиться в кислородно-октаэдрическую структуру кристала. Элемент бор, наоборот, в силу малого ионного радиуса (0.15 Å для B^{3+} и 0.25 Å для B^{4+}) геометрически может пройти в кислородные октаэдры O_6 структуры кристалла, но не способен, находясь в кислородном октаэдре, образовывать какие-либо стабильные химические связи с анионной подрешеткой. Поэтому наиболее вероятным расположением бора в структуре кристалла ниобата

лития могут выступать тетраэдрические пустоты, играющие роль «буфера» при искажении анионной подрешетки и обладающие существенно меньшим объемом по сравнению с вакантными октаэдрами. Таким образом, в настоящее время остается открытым вопрос о пространственном расположении следовых количеств катионов бора в структуре кристалла. Есть стерические основания полагать, что элемент бор в следовых количествах может присутствовать в структуре не в октаэдрических, а тетраэдрических пустотах кристалла $LiNbO_3$. Для подтверждения этой гипотезы в работах [1, 13, 14] были выполнены расчеты электростатического взаимодействия точечных зарядов в структуре кристалла $LiNbO_3$, содержащего малые количества элемента бора в составе группы $[BO_3]^{3-}$.

Расчеты суммарной энергии кулоновского взаимодействия точечных зарядов (U, эВ) кислородно-октаэдрического кластера кристалла ниобата лития (Li^+, Nb^{5+}, O^{2-}) с катионом B^{3+}, рассматриваемым в sp^2-гибридном состоянии в составе плоских треугольников $[BO_3]^{3-}$, были выполнены с использованием потенциала:

$$U = \frac{k \cdot q_1 \cdot q_2}{r_{12}} \qquad (5.32),$$

где q_1 и q_2 – заряды в долях электрона, r_{12} – расстояние между центрами взаимодействующих зарядов [Å], k – константа, выражающаяся по формуле (эВ Å):

$$k = \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot 10^{-10}} = 14.41971 \qquad (5.33),$$

где e – заряд электрона, ε_0 –диэлектрическая постоянная.

Рассмотренная нами система (кластер), состоящая из шести кислородных октаэдров, включающая в себя два иона Li^+, два иона Nb^{5+}, один ион B^{3+} (в семи различных тетраэдрических гранях) и двадцать ионов кислорода O^{2-}, не является электронейтральной. Рассмотрение такого кластера, «вырванного» из большой электронейтральной системы, вполне оправдано, поскольку нас интересовала только тенденция изменения энергии взаимодействия катиона B^{3+} с окружающим его фрагментом структуры кристалла $LiNbO_3$ в зависимости от положения B^{3+} в тетраэдрах. Изучение электростатического взаимодействия катиона B^{3+} в большем фрагменте структуры нецелесообразно, поскольку для него характерно сильное уменьшение энергии взаимодействия с расстоянием. Для проводимого математического эксперимента более предпочтительны минимальные значения энергий взаимодействия, поскольку высокие значения соответствуют близкому расположению одноименно заряженных ионов в рассмотренном кластере. Позиции катионов Li^+ и Nb^{5+} в октаэдрах соответствуют структуре сегнетоэлектрической фазы $LiNbO_3$: литий смещен к нижней кислородной плоскости, ниобий – к верхней кислородной плоскости. За основу расчетов были взяты структурные данные конгруэнтного кристалла $LiNbO_3$ [65].

В расчетах смоделированы два процесса. В первом случае рассчитывается энергия кулоновского взаимодействия иона B^{3+} с фрагментом структуры конгруэнтного кристалла $LiNbO_3$ (6 октаэдров O_6). При этом координаты

фрагмента структуры соответствуют координатам базиса ячейки, изменяющимся с ростом температуры, но с неизменными параметрами решетки: *a* и *c* = 5.1483 и 13.8631 Å, соответственно. Во втором случае рассчитывается энергия кулоновского взаимодействия элемента B^{3+} с тем же фрагментом структуры $LiNbO_3$, но с различными параметрами решетки *a* и *c*. Для этого была произведена нормировка параметров ячейки по температуре 297 К. По причине аналогичных результатов, полученных при моделировании в первом и втором случаях, в дальнейшем будут обсуждаться только данные эксперимента с постоянными параметрами *a* и *c*.

Фрагмент структуры (6 кислородных октаэдров), взятый для моделирования, представлен на рис. 5.8. В расчетах рассматривались 7 возможных расположений катиона бора: в центрах тетраэдрических граней первого и второго октаэдрических слоев, граничащих с соответствующими октаэдрами (литиевым, ниобиевым и вакантным), а также в плоскости кислородной тройки, разделяющей кислородно-октаэдрические слои. При этом в расчетах не учитывалось замещение лития ниобием.

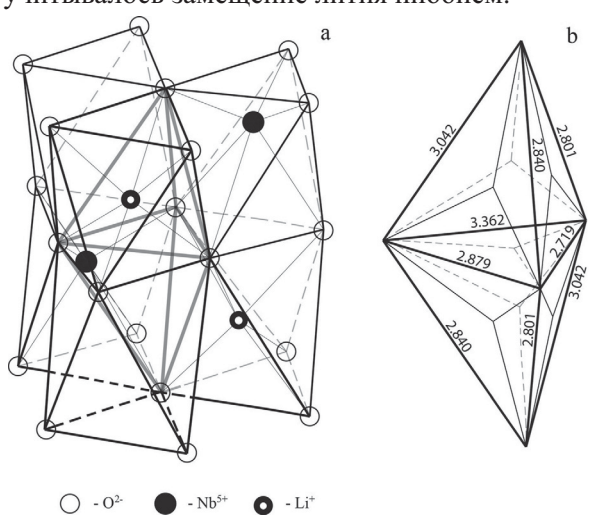


Рисунок 5.8 – Модельный кластер (a), полученный на основе рентгеноструктурных данных $LiNbO_{3конг}$ [79], включающий два ниобиевых (Nb_1, Nb_2), два литиевых ($Li1$, Li_2) и два вакантных (V_1, V_2) кислородных октаэдра. Длины связей <O–O> формируемых октаэдрами тетраэдров отражают размеры $LiNbO_{3конг}$, взятого для моделирования. Расположение B^{3+}(III) в составе группы $[BO_3]^{3-}$ предполагается в середине граней тетраэдра (b)

Результаты расчетов представлены на рис. 5.9. Согласно рис. 5.9, максимальное значение энергий для обоих случаев соответствует нахождению катиона бора в составе группы $[BO_3]^{3-}$, граничащей с ниобиевыми октаэдрами. Для остальных возможных расположений бора сумма энергии кулоновского взаимодействия значительно ниже, что может рассматриваться как теоретически возможное расположение катионов B^{3+} в структуре кристалла. Влияние бора, находящегося в тетраэдрической грани, на точечные заряды вне рассматриваемой системы в расчетах не учитывалось, поскольку с расстоянием это влияние будет существенно уменьшаться. Необходимо отметить, что ион B^{3+}, встраиваясь в тетраэдрические пустоты структуры в процессе

роста кристалла, привносит в систему избыточный положительный заряд. Однако этот заряд мал ввиду незначительной концентрации B^{3+} в кристалле и легко может быть скомпенсирован за счет снижения в кристалле количества дефектов Nb_{Li} или уменьшения концентрации следовых количеств примесных катионов. Увеличение концентрации точечных дефектов Nb_{Li}, при внедрении катиона B^{3+} в тетраэдрические пустоты кристалла маловероятно, поскольку это приведет к росту суммарной энергии из-за высокой локализации положительных зарядов. Таким образом, согласно расчетам, нахождение иона B^{3+} в структуре кристалла $LiNbO_3$ будет препятствовать образованию такой глубокой электронной ловушки, как дефект Nb_{Li}. Таким образом, катионы B^{3+} в малой концентрации ($\approx 4\cdot 10^{-4}$ мол. % B_2O_3), встраиваясь в процессе роста кристалла $LiNbO_3$ в тетраэдрические пустоты структуры, могут препятствовать образованию в катионной подрешетке точечных дефектов Nb_{Li}, которых в структуре конгруэнтного кристалла может быть до 6 мас. % [1, 13, 14]. Рассчитанные концентрации точечных ддефектов Nb_{Li} и V_{Li} даны в таблице 5.4.

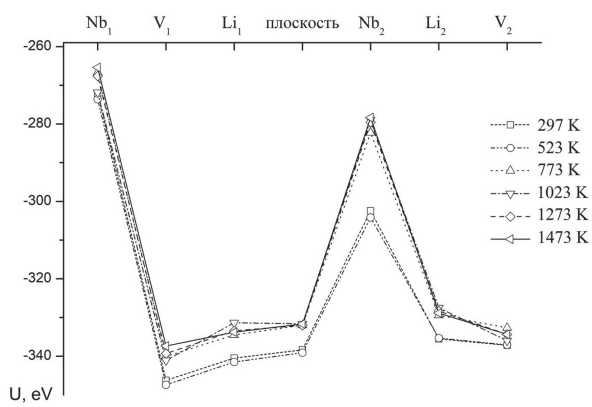


Рисунок 5.9 – суммарная энергия кулоновского взаимодействия точечных зарядов в кластере, состоящем из двух катионов Li^+, двух катионов Nb^{5+}, одного катиона B^{3+} и двадцати анионов кислорода O^{2-} при постоянных параметрах *a* и *c*. Пара Nb_1–B^{3+} расположена в грани тетраэдра, граничащего с NbO_6 из первого слоя, пара V_1–B^{3+} расположена в грани тетраэдра, граничащего с вакантным октаэдром первого слоя, и т. д.

Таблица 5.4. Рассчитанные величины (R = [Li]/[Nb]) и концентрации структурных дефектов (Nb_{Li} и V_{Li}, мол. %) в кристаллах $LiNbO_{3стех}$, $LiNbO_{3конг}$ и $LiNbO_3$:B (0.55, 0.69 и 0.83 мол. % B_2O_3 в шихте).

$LiNbO_{3стех}$		$LiNbO_{3конг}$		$LiNbO_3$:B(0.55 мол. % B_2O_3 в шихте)		$LiNbO_3$:B(0.69 мол. % B_2O_3 в шихте)		$LiNbO_3$:B(0.83 мол. % B_2O_3 в шихте)	
R=[Li]/[Nb]									
1		0.942		0.967		0.977		0.970	
Концентрация структурных дефектов (теоретическая)									
Nb_{Li}	V_{Li}	Nb_{Li}	V_{Li}	Nb_{Li}	V_{Li}	Nb_{Li}	V_{Li}	Nb_{Li}	V_{Li}
0	0	0.976	3.904	0.553	2.212	0.385	1.540	0.503	2.010

Полученные в ходе моделирования результаты свидетельствуют о том, что, в отличие от «металлического» флюса K_2O, когда элемент калий не входит в структуру выращенного кристалла, «неметаллический» и химически гораздо более активный флюс B_2O_3 оказывает заметное комплексное влияние на структурные особенности монокристаллов $LiNbO_3$. Флюс B_2O_3 определенным образом структурирует расплав, изменяя микроскопические механизмы кристаллизации, и тем самым выравнивает и приближает к единице K_{Li} и K_{Nb} (коэффициенты распределения лития и ниобия в кристалле $LiNbO_3$:B). Кроме того, он уменьшает образование точечных дефектов Nb_{Li}, по меньшей мере, на количество катионов B^{3+}, встроившихся в тетраэдрические пустоты структуры кристалла $LiNbO_3$:B (~ $4 \cdot 10^{-4}$ мол. %).

Стоит отметить, что катионы B^{3+}, входя в малых количествах в структуру кристалла, согласно данным спектроскопии КРС, заметно искажают октаэдры O_6 (см. разд. 5.5). Согласно полученным данным, можно утверждать, что бор, внедряясь в грани тетраэдров, оказывает влияние на длины <O–O> связей. Вследствие этого в кристалле $LiNbO_3$:B устанавливается такое энергетически выгодное распределение катионов по октаэдрам, при котором порядок расположения катионов вдоль полярной оси повышается и при этом происходит искажение кислородных октаэдров по сравнению с октаэдрами номинально чистых кристаллов $LiNbO_{3стех}$ и $LiNbO_{3конг}$. Действительно, из данных, приведенных в разделе 5.5, видно, что анионная подрешетка структуры кристалла $LiNbO_3$:B оказывается более искаженной по сравнению с подрешеткой конгруэнтного кристалла [1, 3–8]. При этом поляризуемость кислородных октаэдров, определяющая нелинейно-оптические свойства кристалла, изменяется.

5.5. Спектры комбинационного рассеяния света номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$, выращенных из шихты, легированной бором

Искажения кислородных октаэдров, вызванные внедрением следовых количеств бора в тетраэдрическе пустоты кристаллов $LiNbO_3$:B, уверенно проявляются в спектре КРС (рис. 5.10, рис. 5.11, табл. 5.5). Линии в спектре с частотами 576 и 630 см$^{-1}$, отвечающие, соответственно, дважды вырожденным E(TO) и полносимметричным A_1(TO) колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров O_6, испытывают существенное уширение (≈ в 2 раза) по сравнению с аналогичными линиями в спектре кристаллов $LiNbO_{3стех}$ и $LiNbO_{3конг}$. Кроме того, с увеличением концентрации бора в шихте происходит заметное увеличение интенсивностей линий с частотами 630 и 878 см$^{-1}$. В то же время изменения в спектре в области 150–450 см$^{-1}$, где проявляются фундаментальные колебания внутриоктаэдрических катионов, основных (Li и Nb) и примесных, гораздо менее существенные. Этот факт может свидетельствовать о том, что следовое содержание бора, находящееся в тетраэдрических пустотах кристалла, оказывает сильное влияние на кислородный каркас кристалла $LiNbO_3$, изменяя длины <O–O> связей, аналогично тому, как это происходит при внедрении в октаэдрические

пустоты O_6 металлических элементов (Zn^{2+}, Mg^{2+}) при концентрациях выше второго порогового значения [64, 70, 72–74].

Из рис. 5.11 и табл. 5.5 видно, что происходит уменьшение ширин некоторых линий в спектре КРС кристаллов $LiNbO_3$:B по сравнению с кристаллом $LiNbO_{3конг}$. В частности, ширина линии с частотой ≈ 876 см$^{-1}$ в спектрах КРС кристаллов $LiNbO_3$:B (0.55–1.24 мол. % B_2O_3 в шихте), соответствующая валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода A_1(LO) типа симметрии вдоль полярной оси в мостике Me–O–Me (Me–Li^+, Nb^{5+}, примесный катион), занимает промежуточное значение между ширинами этой линии в спектре кристаллов $LiNbO_{3стех}$ (20 см$^{-1}$) и $LiNbO_{3конг}$ (30 см$^{-1}$) – 25, 25, 26 и 31 см$^{-1}$, соответственно. Уменьшение ширины линии с частотой ≈ 876 см$^{-1}$ в спектре кристаллов $LiNbO_3$:B может быть связано с повышением упорядочения катионной подрешетки данных кристаллов.

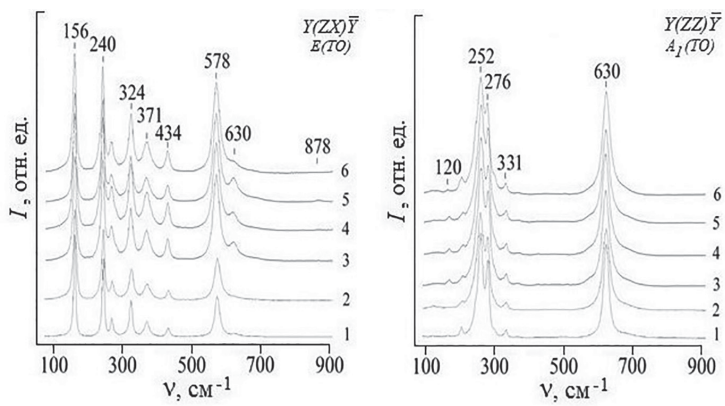


Рисунок 5.10. Спектры КРС номинально чистых монокристаллов $LiNbO_3$ в геометриях рассеяния Y(ZX)Ȳ (а) и Y(ZZ)Ȳ (б) стехиометрического (1), конгруэнтного (2) состава, а также легированных катионами B^{3+}: 0.55 (3), 0.69 (4), 0.83 (5), 1.24 (6) мол. % B_2O_3 в шихте

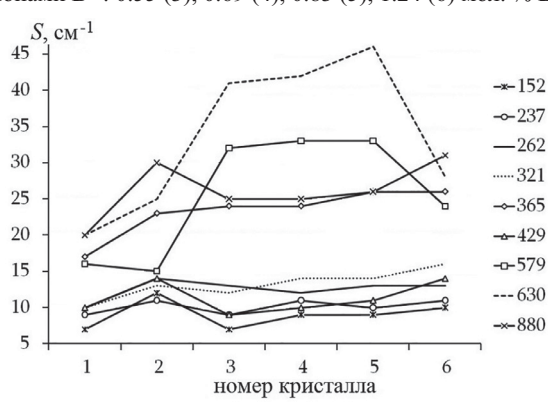


Рисунок 5.11. Зависимости ширин некоторых линий в спектрах КРС номинально чистых монокристаллов $LiNbO_3$ стехиометрического (1), конгруэнтного (2) состава, а также выращенных из шихты, содержащей 0.55 (3), 0.69 (4), 0.83 (5), 1.24 (6) мол. % B_2O_3

Таблица 5.5. Параметры линий, проявляющиеся в спектрах КРС монокристаллов $LiNbO_{3стех}$, $LiNbO_{3конг}$ и $LiNbO_3$:B (0.55 – 1.24 мол. % B_2O_3 в шихте)

$LiNbO_{3стех}$		$LiNbO_{3конг}$		$LiNbO_3$:B (0.55 мол. %)		$LiNbO_3$:B (0.69 мол. %)		$LiNbO_3$:B (0.83 мол. %)		$LiNbO_3$:B (1.24 мол. %)	
v	*s*	*v*	*s*	*v*	*s*	*v*	*s*	*v*	*s*	*v*	*s*
156	7	156	12	156	7	155	9	155	9	155	10
240	9	240	11	41	9	241	11	240	10	240	11
268	10	268	14	270	13	271	12	270	13	270	13
324	10	324	13	325	12	324	14	324	14	323	16
371	17	371	23	371	24	370	24	370	26	371	26
434	10	434	14	432	9	432	10	432	11	432	14
576	16	576	15	575	32	576	33	576	33	575	24
626	20	626	25	626	41	628	42	626	46	626	28
876	20	876	30	875	25	877	25	875	26	875	31

Выравнивание коэффициентов распределения K_{Li} и K_{Nb} в процессе роста кристалла объясняет приближение отношения Li/Nb к 1 в кристаллах $LiNbO_3$:B, а наличие бора в кислородных тетраэдрах ограничивает образование структурного дефекта – Nb_{Li}. Таким образом, упорядочение катионной подрешетки кристалла проявляется в спектре КРС не только в диапазоне 200–300 см$^{-1}$, соответствующем колебаниям катионов металлов в кислородных октаэдрах вдоль полярной оси, но также косвенно прослеживается по параметрам линии ≈ 876 см$^{-1}$. Согласно полученным данным, можно заключить, что бор, встраиваясь в кислородные тетраэдры структуры кристалла $LiNbO_3$ даже в следовых количествах, заметно искажает анионный каркас, что приводит к заметной асимметрии кислородных октаэдров (по сравнению с таковой в кристаллах $LiNbO_{3конг}$) и изменению поляризуемости кластеров NbO_6. Деформация и поляризуемость кислородных октаэдров O_6, в свою очередь, определяют электрооптические свойства кристалла $LiNbO_3$ [73, 74]. При этом катионная подрешетка кристаллов $LiNbO_3$:B, напротив, оказывается более упорядоченной по сравнению с катионной подрешеткой кристалла $LiNbO_{3конг}$, что также подтверждается данными КРС, табл. 5.5.

Важно отметить, что вакантные тетраэдры структуры кристалла $LiNbO_3$ играют роль «буфера», то есть выступают в качестве пустот, компенсирующих деформационные изменения кислородного каркаса структуры кристалла. Они компенсируют собой различные влияния на анионную подрешетку, в том числе препятствуют (демпфируют) искажениям кислородных октаэдров, возникающим при внедрении в них катионов металлов (Zn, Mg и др). В случае с кристаллами $LiNbO_3$:B часть тетраэдров оказывается уже заполненной катионами бора, что отрицательно сказывается на «буферной» способности тетраэдрических пустот компенсировать возможные деформации кислородных октаэдров, что и объясняет резкое увеличение в спектре КРС ширин линий с частотами 576 и 630 см$^{-1}$ и увеличение интенсивности линии с частотой 878 см$^{-1}$ (рис. 5.10, рис. 5.11, табл. 5.5), относяшихся к колебаниям кислородного каркаса кристалла. Отсюда становится также понятным

и то, почему в тетраэдрических пустотах концентрация ионов B^{3+} мала и не может превышать следовые количества. При больших концентрациях воздействие бора на кислородный каркас кристалла $LiNbO_3$ окажется слишком велико, что приведет к возникновению сильных энергетических и – как следствие – сильных механических напряжений в кристалле. Аналогично при внедрении высоких концентраций металлов в октаэдры O_6 в кристалле $LiNbO_3$ возникают сильные напряжения, в результате которых кристалл «трещит» и становится неустойчивым [75].

Элемент бор оказывает заметное влияние также на локализацию атомов водорода в структуре кристалла $LiNbO_3$. Присутствие OH-групп в кристалле $LiNbO_3$ повышает проводимость, эффект фоторефракции и понижает величину коэрцитивного поля [36, 37, 76–78]. По ИК-спектрам поглощения в области валентных колебаний OH-групп можно определять соответствие структуры кристалла ниобата лития высокосовершенной структуре стехиометрического состава [79, 80] (см. раздел 5.2, табл. 5.2, а также главу 1, табл. 1.3). Из табл. 1.3 (раздел 1.7) видно, что в ИК-спектре поглощения кристаллов $LiNbO_3$:B интенсивности и ширины линий, соответствующие валентным колебаниям, OH-групп меньше, чем в спектре конгруэнтного кристалла. По формулам, предложенным в [77, 78], можно расчитать отношение Li/Nb и концентрацию собственных дефектов в исследуемых кристаллах ниобата лития. Результаты расчетов приведены в табл. 5.2. Согласно модели компенсации Li-вакансий, в кристаллической решетке конгруэнтного кристалла $LiNbO_3$ существует 1 мол. % дефектов Nb_{Li} и 4 мол. % дефектов V_{Li} [26, 27]. В идеальном стехиометрическом кристалле дефекты Nb_{Li} отсутствуют. Для кристаллов $LiNbO_3$:B отношение Li/Nb и концентрация точечных структурных дефектов Nb_{Li} и V_{Li} принимают промежуточные значения между значениями этих концентраций для кристаллов $LiNbO_{3стех}$ и $LiNbO_{3конг}$, табл. 5.2. Интересно отметить, что из серии исследованных кристаллов, выращенных с использованием флюса B_2O_3, концентрация OH-групп минимальная для кристалла $LiNbO_3$:B (0.69 мол. % B_2O_3 в шихте). Полученное значение концентрации хорошо согласуется со значением концентрации структурных дефектов, минимальной для того же кристалла ($C[OH^-]=3.4\cdot10^{17}$ см$^{-3}$, $C[Nb_{Li}]$ и $[V_{Li}]$ = 0.385 и 1.540 мол. %, соответственно). Поскольку наличие глубокой ловушки электронов (Nb_{Li}) и OH-групп в кристалле отвечают за эффект фоторефракции, можно считать, что кристалл $LiNbO_3$:B (0.69 мол. % B_2O_3 в шихте) обладает наибольшим сопротивлением повреждению лазерным излучением. Эти данные хорошо согласуются с результатами исследования ФИРС и лазерной коноскопии, полученными для данных кристаллов, раздел 5.5. Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают данные спектроскопии КРС о приближении структуры кристалла $LiNbO_3$:B, выращенного из шихты, легированной бором, к стехиометрической структуре. Более подробно особенности водородных связей в кристалле $LiNbO_3$:B описаны в разделе 5.9.

Из рис. 5.10 и рис. 5.11 также видно, что с изменением концентрации B^{3+} в кристалле $LiNbO_3$ наблюдаются изменения во всем спектре КРС: в области двухчастичных состояний акустических фононов (100–150 см$^{-1}$), в области колебаний катионов, находящихся в кислородных октаэдрах (200–300 см$^{-1}$),

в области колебаний атомов кислорода кислородных октаэдров (500–900 см$^{-1}$). Полученные данные свидетельствуют о том, что даже при очень незначительном изменении концентрации бора в шихте (и, соответственно, в расплаве) происходит изменение порядка чередования основных, легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла, при одновременном «возмущении» (разупорядочении) октаэдров BO_6, а также изменение резонансного взаимодействия фундаментальных колебаний A_1(TO) типа симметрии с двухчастичными состояниями акустических фононов A_1(TO) типа симметрии [64, 81]. При этом изменениям подвержены только ширины и интенсивность спектральных линий, в то время как их частоты остаются постоянными в пределах ошибок эксперимента, что свидетельствует о малости влияния эффектов изменения вторичной структуры, возникающих при изменении концентрации легирующей добавки, на квазиупругие постоянные решетки кристалла $LiNbO_3$. Стоит также отметить, что вклад в увеличение ширины линий в спектре КРС при изменении состава кристалла $LiNbO_3$ при постоянной температуре вносят, прежде всего, эффекты разупорядочения структуры [65, 81]. Вклад в изменение интенсивности линий вносят эффекты разупорядочения структуры и эффект фоторефракции [64].

Как известно, изменение структуры и свойств расплава, так же как и легирование кристалла, оказывает влияние на тонкие особенности структуры кристалла (вторичную структуру) и, соответственно, на дополнительные примесные уровни в запрещенной зоне, тем самым изменяя фоторефрактивные свойства кристалла [64, 82]. В спектре КРС в геометрии рассеяния Y(ZX)$\bar{Y}$, в которой проявляется максимальное раскрытие индикатрисы ФИРС, наиболее чувствительна к эффекту фоторефракции линия с частотой 630 см$^{-1}$, соответствующая колебаниям кислородных октаэдров A_1(TO) типа симметрии, запрещенная правилами отбора в данной геометрии рассеяния [64]. Эта линия обычно в литературе используется в качестве аналитической при оценке по спектрам КРС эффекта фоторефракции в кристалле ниобата лития [64, 83]. Из рис. 5.12 видно, что концентрационное поведение интенсивности линии с частотой 630 см$^{-1}$ в геометрии рассеяния Y(ZX)$\bar{Y}$ в спектре кристаллов $LiNbO_3$:B (0.55–1.24 мол. % B_2O_3 в шихте) хорошо коррелирует с концентрационным поведением угла θ раскрытия спекл структуры ФИРС. Это однозначно указывает на то, что эффект фоторефракции в кристаллах $LiNbO_3$:B (0.55–1.24 мол. % B_2O_3 в шихте) зависит от концентрации бора в шихте.

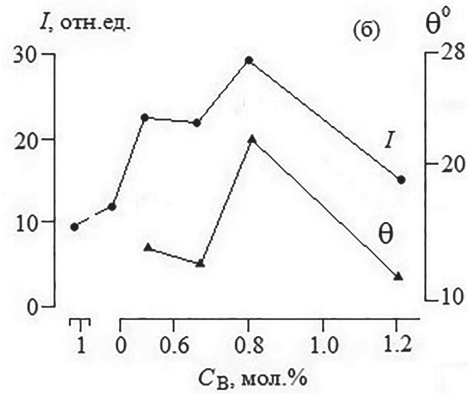


Рисунок 5.12. Концентрационные зависимости интенсивности (I) линии с частотой 630 см$^{-1}$ в спектре КРС и угла раскрытия θ спекл-структуры индикатрисы ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$:B (0.55−1.24 мол. % в шихте), 1 – стехиометрический кристалл, 0 –конгруэнтный кристалл

Увеличение концентрации бора приводит к общему уширению линий в спектрах исследуемых кристаллов. Но в то же время для большинства линий легирование небольшими количествами бора приводит к уменьшению их ширин в сравнении с ширинами линий, проявляющихся в спектре номинально чистого монокристалла $LiNbO_3$ конгруэнтного состава, что свидетельствует об увеличении упорядочения структуры таких кристаллов, рис. 5.10, рис. 5.11, табл. 5.5. Следует отметить тот факт, что аналогичная тенденция уже отмечалась нами ранее при анализе спектров КРС монокристаллов $LiNbO_3$, легированных небольшими концентрациями цинка [6, 7, 84–86].

Из рис. 5.10 и рис. 5.11 видно, что легирование шихты небольшими количествами бора проявляется в анизотропном влиянии легирующей добавки на структуру кристалла. Обращает на себя внимание тот факт, что наиболее сильную зависимость от концентрации бора испытывают линии, расположенные в области колебаний кислородных октаэдров. Линии с частотами 576 E(TO) и 630 A_1(TO) см$^{-1}$, соответствующие дважды вырожденным и полносимметричным колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров, соответственно, испытывают существенное уширение при легировании оксидом бора конгруэнтного расплава $LiNbO_3$ вплоть до 0.83 мол. % B_2O_3 в шихте. При этом видно, что наибольшее значение ширина линии с частотой 630 см$^{-1}$ имеет в спектре КРС кристалла $LiNbO_3$:B, содержащего 0.83 мол. % B_2O_3 в шихте, что свидетельствует о максимальном искажении кислородных октаэдров для исследованного нами диапазона концентраций бора. При переходе к кристаллу с содержанием 1.24 мол. % B_2O_3 в шихте ширина линии с частотой 630 см$^{-1}$ значительно уменьшается, что хорошо коррелирует с раскрытием спекл-структуры ФИРС, рис. 5.11. Эти факты свидетельствуют об уменьшении «возмущения» октаэдров O_6 вследствие увеличения упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристалла. При этом увеличивается эффект фоторефракции. Интересно отме-

тить то, что ширина линии с частотой 880 A_1(LO) см$^{-1}$, соответствующая валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода вдоль полярной оси, сначала уменьшается в спектре КРС (до концентрации 0.69 мол. % B_2O_3 в шихте), а затем незначительно увеличивается. Полученные данные убедительно свидетельствуют об отличии геометрии кислородных октаэдров номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$ конгруэнтного и стехиометрического состава от геометрии кислородных октаэдров кристаллов, выращенных из шихты, легированной бором. То есть при легировании расплава бором получаются кристаллы с геометрией кислородных октаэдров, отличающейся от геометрии октаэдров номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$. Явно проявляется «возмущение» кислородных октаэдров кристалла $LiNbO_3$ при легировании расплава бором. Этот факт свидетельствует об изменении длин O–O связей в кристалле при легировании расплава бором и хорошо подтверждает расчетные данные, приведенные в разделе 5.4. Этот результат является практически значимым, поскольку «возмущение» кислородных октаэдров в кристалле $LiNbO_3$ приводит к изменению поляризуемости кластеров NbO_6, определяющих сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства кристалла.

В низкочастотной области спектров КРС всех монокристаллов $LiNbO_3$, легированных бором, присутствует малоинтенсивная линия с частотой 120 см$^{-1}$, отвечающая двухчастичным состояниям акустических фононов A_1(TO) типа симметрии с суммарным волновым вектором, равным нулю [64], рис. 5.13. Ранее было отмечено [64, 87, 88], что в спектре кристалла стехиометрического состава, отличающегося более упорядоченной катионной подрешеткой и отсутствием основных структурных дефектов Nb_{Li} по сравнению с кристаллом конгруэнтного состава, линия в области 120 см$^{-1}$ отсутствует, рис. 5.13. В свою очередь, в спектре кристалла конгруэнтного состава, вследствие улучшения правил отбора по волновому вектору суммарных акустических фононов A_1(TO) типа симметрии [64, 87–89], наблюдается расщепление линии с частотой 120 см$^{-1}$ на две линии с частотами 105 и 118 см$^{-1}$, рис. 5.13. Из рис. 5.13 также видно, что интенсивность этой линии в спектре кристаллов $LiNbO_3$:B сначала увеличивается с увеличением концентрации бора в шихте, а затем уменьшается. Уменьшение интенсивности линии с частотой 120 см$^{-1}$ также подтверждает существование области упорядочения структурных единиц катионной подрешетки в кристаллах $LiNbO_3$, выращенных из расплава, структурированного бором. При этом интенсивности данной линии в спектрах КРС номинально чистого конгруэнтного кристалла и кристалла, содержащего 1.24 мол. % B_2O_3 в шихте, практически совпадают. В спектре кристалла $LiNbO_3$:B (1.24 мол. % B_2O_3 в шихте) линия расщеплена на два компонента с частотами 112 и 123 см$^{-1}$, рис. 5.13, что свидетельствует о высоком структурном совершенстве этого кристалла. Из рис. 5.13 также видно, что наибольшую интенсивность данная линия имеет в спектре кристалла $LiNbO_3$, выращенного из шихты, содержащей 0.55 мол. % B_2O_3.

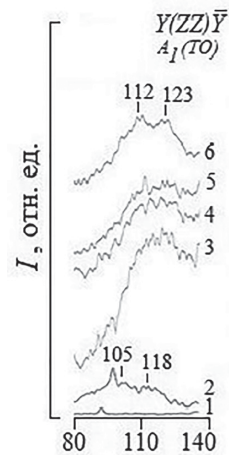


Рисунок 5.13. Фрагменты спектров КРС номинально чистых монокристаллов $LiNbO_3$ в геометрии рассеяния Y(ZZ)Ȳ стехиометрического (1), конгруэнтного (2) состава, а также выращенных из шихты, содержащей 0.55 (3), 0.69 (4), 0.83 (5), 1.24 (6) мол. % B_2O_3

Обращает на себя внимание тот факт, что в отличие от спектров монокристаллов $LiNbO_3$, легированных катионами цинка, в которых интенсивность линии с частотой 120 см$^{-1}$ увеличивается с ростом концентрации цинка [7, 71, 72, 84–86], в спектрах КРС монокристаллов $LiNbO_3$:B наименьшая интенсивность линии с частотой 120 см$^{-1}$ соответствует спектру кристалла $LiNbO_3$:B с максимальным содержанием B^{3+} в шихте. Факт снижения интенсивности пика с частотой 120 см$^{-1}$ при увеличении содержания бора в шихте можно объяснить следующим образом. Катионы металла Zn при внедрении в структуру кристалла обладают характерными пороговыми концентрациями, при превышении которых не только снижается эффект фоторефракции [73, 74], но также повышается композиционная неоднородность кристаллов, что подтверждают данные КРС, ФИРС и лазерной коноскопии [5–10, 71, 72, 83–86]. В то же время, коэффициент распределения Zn, зачастую, весьма неоднозначен и изменяется вдоль оси роста в процессе выращивания монокристаллической були [75]. В то же время коэффициент распределения неметаллического элемента бора изначально много меньше единицы [1–4]. По этой причине бор, структурируя расплав, не переходит в структуру кристалла в значительном количестве. Это подтверждает наше предположение о том, что из расплава конгруэнтного состава, содержащего B_2O_3 в определенном диапазоне концентраций, можно получить кристаллы ниобата лития максимально приближенные по упорядочению структурных единиц катионной подрешетки к кристаллам стехиометрического состава, но обладающие более высоким сопротивлением повреждению оптическим излучением.

Считается, что коэффициент вхождения k_0 равен единице при строго конгруэнтном составе, поскольку линия солидуса совпадает с линией ликвидуса и, таким образом, состав твердой и жидкой фаз идентичны [75]. Можно предположить, что борсодержащие полианионы, образуя устойчивые в расплаве ковалентные связи с ниобий содержащими полианионами, связывают избыток ниобия в составах с Li/Nb<1, увеличивают тем самым

соотношение Li/Nb в расплаве, выравнивая при этом значения k_0 лития и ниобия. В результате чего выращенный кристалл приближается по составу и по степени упорядочения структурных единиц катионной подрешетки к стехиометрическому кристаллу, так же, как это происходит при использовании щелочных флюсов K_2O, Rb_2O, Cs_2O в методе HTTSSG, см. главу 1. Такой кристалл характеризуется пониженным содержанием дефектов Nb_{Li} и литиевых вакансий (V_{Li}).

Таким образом, можно заключить, что элемент B^{3+}, встраиваясь в следовых количествах в кислородные тетраэдры структуры кристалла $LiNbO_3$, изменяет длины O–O связей. При этом искажается анионный каркас кристалла и происходит заметная деформация и изменение поляризуемости кислородно-октаэдрических кластеров NbO_6. Деформация и поляризуемость кислородных октаэдров O_6, в свою очередь, определяют электрооптические свойства кристалла $LiNbO_3$ [150, 152]. При этом катионная подрешетка кристаллов $LiNbO_3$:B, напротив, оказывается более упорядоченной по сравнению с катионной подрешеткой кристалла $LiNbO_{3конг}$, что также подтверждается данными спектроскопии КРС

5.6. Коноскопические картины и картины ФИРС номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$, выращенных из шихты, легированной бором

Высокую оптическую однородность исследованных кристаллов $LiNbO_3$:B (0.55–1.24 мол. %) подтверждают коноскопические картины, полученные как при малой, так и при большой мощности лазерного излучения, рис. 5.14. Видно, что коноскопические картины монокристаллов $LiNbO_3$:B имеют круговую симметрию, при которой «мальтийский крест» сохраняет целостность в центре поля зрения, а изохромы представляют собой концентрические окружности с центром в точке выхода оптической оси. Именно такой вид коноскопических картин свидетельствует об оптической однородности образцов и хорошем оптическом качестве. Увеличение мощности лазерного излучения, рис. 5.14, не дает значительных искажений коноскопической картины кристалла $LiNbO_3$:B, как это наблюдалось, например, для кристалла ниобата лития стехиометрического состава при увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт, рис. 5.14(1), [90] что вероятно связано с большей степенью оптической однородности структуры и меньшим вкладом фотоиндуцированного рассеяния света кристаллов $LiNbO_3$:B по сравнению с кристаллом ниобата лития стехиометрического состава. Только при высокой концентации бора в шихте (кристалл $LiNbO_3$:B(0.83 мол. % B_2O_3 в шихте)) и только при сравнительно высокой мощности лазерного излучения (90 мВт) на коноскопической картине наблюдаются незначительные признаки аномальной оптической двуосности: незначительное вытягивание «мальтийского креста» в горизонтальном направлении. При этом углы между его ветвями отличны от 90°, рис. 5.14. Возможно, что это обусловлено увеличением эффекта фоторефракции. Сравнительный коноскопический анализ исследованных кристаллов при использовании лазерного

излучения мощностью 1 и 90 мВт, а также исследование ФИРС позволяют сделать вывод о том, что оптическая однородность кристаллов $LiNbO_3$:B сравнима с таковой для кристалла $LiNbO_{3конг}$ и значительно выше оптической однородности кристалла $LiNbO_{3стех}$, рис. 5.14.

Необходимо отметить, что картины ФИРС кристаллов $LiNbO_3$:B (0.55–1.24 мол. % B_2O_3) значительно отличаются друг от друга. Однако при этом экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами оценки величины эффекта фоторефракции, полученными для кристаллов $LiNbO_3$:B (0.55–1.24 мол. %) методом спектроскопии КРС, раздел 5.5. Спекл-структура ФИРС кристаллов $LiNbO_3$:B (0.55 и 0.83 мол. %) претерпевает раскрытие при мощности возбуждающего излучения 160 мВт, причем во всех случаях она по форме отлична от концентрической. В спектре КРС кристаллов $LiNbO_3$:B(0.55 и 0.83 мол. %) интенсивность запрещенной в геометрии рассеяния Y(ZX)$\bar{Y}$ (активны фононы E(TO) типа симметрии) линии КРС с частотой ~ 630 см$^{-1}$, которая используется обычно в качестве аналитической при оценке эффекта фоторефракции в кристалле $LiNbO_3$ (раздел 5.5) существенно выше, чем в спектре кристалла $LiNbO_3$:B (1.24 мол. % B_2O_3), что свидетельствует о более значительном проявлении фоторефрактивного эффекта. Наибольшую стойкость к повреждению оптическим излучением продемонстрировал монокристалл ниобата лития, выращенный из расплава, с концентрацией 1.24 мол. % B_2O_3. Спекл-структура ФИРС для данного кристалла не раскрывается при задействованных мощностях лазерного излучения, а наблюдается на протяжении всего эксперимента только круговое рассеяние правильной концентрической формы на статических дефектах. Это свидетельствует о низком фоторефрактивном эффекте в кристалле, что хорошо коррелирует с существенным уменьшением интенсивности линии 630 см$^{-1}$ в спектре КРС, рис. 5.11, рис. 5.12. Необходимо отметить также, что эффект фоторефракции в стехиометрическом кристалле существенно больше, чем в конгруэнтном кристалле и в кристаллах $LiNbO_3$:B (0.55–1.24 мол. % B_2O_3 в шихте). Для кристалла $LiNbO_{3стех}$ характерен более значительный угол θ раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС (56°). Для кристаллов $LiNbO_3$:B (0.55–1.24 мол. % B_2O_3 в шихте) угол θ не превышает 22°, рис. 5.12.

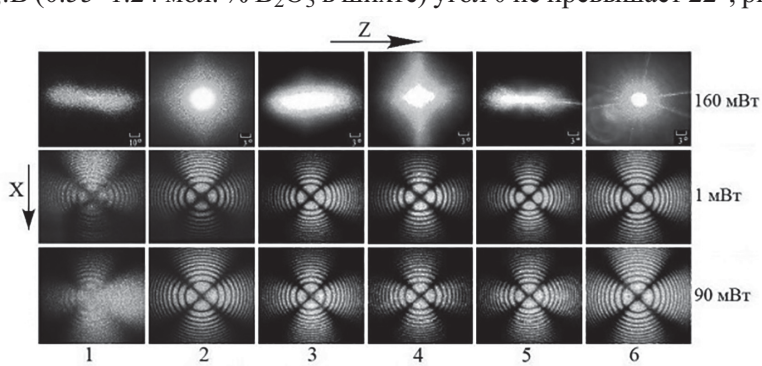


Рисунок 5.14 – спекл-структура индикатрисы ФИРС (P = 160 мВт) и коноскопические картины (P = 1 и 90 мВт) кристаллов $LiNbO_{3стех}$ (1), $LiNbO_{3конг}$ (2), $LiNbO_3$:B (0.55 (3), 0.69 (4), 0.83 (5), 1.24 (6) мол. % B_2O_3 в шихте). Время полного раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС для перечисленных кристаллов – 60 с

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что среди исследованных кристаллов номинально чистый кристалл $LiNbO_3$:B, выращенный из шихты, содержащей 1.24 мол. % B_2O_3 имеет наименьшее отклонение по составу от стехиометрического и обладает наиболее высокой акустической добротностью. Это можно объяснить следующим образом. Основная роль бора, как флюса, в процессе получения кристалла заключается в структурировании расплава, комплексовании примесных (особенно переходных) металлов (см. раздел 5.3), неизбежно присутствующих в расплаве, и выравнивании коэффициентов распределения лития и ниобия. Поскольку катионы бора входят в структуру кристалла только в следовых количествах [3] и локализуются в гранях кислородных тетраэдров O4 структуры кристалла (см. раздел 5.4) [1, 13, 14], то использование технологии прямого твердофазного легирования борной кислотой, по которой был получен кристалл $LiNbO_3$:B(1.24 мол. % B_2O_3 в шихте), по-видимому, способствует более равномерному распределению следовых количеств катионов бора по объему кристалла. Поэтому в структуре кристалла $LiNbO_3$:B(1.24 мол. % B_2O_3 в шихте) октаэдры менее деформированы, по сравнению с кристаллами $LiNbO_3$:B(0.55–0.83 мол. % B_2O_3 в шихте), что подтверждают данные КРС, рис. 5.10 и 5.11.

5.7. Проявление двулучепреломления в кристалле $LiNbO_3$ в фотоиндуцированном и комбинационном рассеянии света

Прохождение лазерного луча через сегнетоэлектрический кристалл, вследствие наличия эффекта фоторефракции, имеет свои особенности. Эффект фоторефракции в сегнетоэлектрическом кристалле обусловлен наличием в структуре заряженных дефектов со сравнительно слабо связанными электронами [64, 76, 91]. Электроны «фоторефрактивной» примеси и электроны, связанные с собственными дефектами структуры, под действием лазерного излучения переходят из запрещенной зоны в зону проводимости и, пространственно дрейфуя в область вне лазерного луча, захватываются на глубокие ловушки, создавая тем самым достаточно сильные нескомпенсированные электрические поля, способные изменять показатель преломления кристалла. Таким образом, под действием лазерного излучения, проходящего через сегнетоэлектрический кристалл $LiNbO_3$ в месте прохождения и в окрестности прохождения луча, в кристалле происходит локальное изменение показателя преломления. Причем необыкновенный показатель преломления n_e изменяется существенно больше, чем обыкновенный n_o, рис. 3.2 (глава 3) [64]. После прекращения действия лазерного излучения в месте прохождения луча в кристалле часто остается область (трек) с измененным показателем преломления, которая может существовать довольно длительное время.

Сегнетоэлектрический кристалл $LiNbO_3$ является отрицательным одноосным кристаллом ($n_o > n_e$, пространственная группа симметрии C_{3V}^6 (R3c) [64, 65]) и имеет единственное направление (полярная ось Z), вдоль которого

не происходит двулучепреломления. Вдоль полярной оси фоторефрактивного кристалла лазерный луч распространяется с постоянной скоростью, но со временем происходит размытие его сечения в кристалле, рис. 5.14, рис. 5.15. Однако форма сечения при этом не изменяется и всегда остается круглой. В этом случае картина ФИРС также всегда представляет собой круглое пятно [64]. Если лазерный луч направлен перпендикулярно оптической оси, то его сечение и, соответственно, картина ФИРС, имеющие в начальный момент форму круга, со временем приобретают форму асимметричного эллипса (или асимметричной восьмерки), большая полуось которого направлена вдоль полярной оси кристалла, рис. 5.14, рис. 5.15. Причины формирования картины ФИРС в виде эллипса или восьмерки до недавнего времени оставались невыясненными. В [92, 93] авторами показано, что такая картина ФИРС является следствием увеличения со временем величины двулучепреломления $\Delta n = n_o - n_e$ и перекачки энергии из обыкновенного в необыкновенный луч. Такие процессы можно обнаружить и исследовать только в высокосовершенных кристаллах с низким эффектом фоторефракции. В высокосовершенных кристаллах с низким эффектом фоторефракции эффекты, связанные с прохождением лазерного луча через кристалл, не «замазаны» эффектами фотоиндуцированного рассеяния света. В оптически несовершенных кристаллах, вследствие наличия в них дефектов различной природы (в том числе фотоиндуцированных дефектов), происходит сильное рассеяние и деструкция обыкновенного и необыкновенного лучей, затрудняющие наблюдение двулучепреломления. Необходимо отметить, что эффект фоторефракции в кристалле $LiNbO_3$ в зависимости от стехиометрии и примесного состава изменяется в очень широких пределах [64, 76, 91]. В кристаллах с высоким эффектом фоторефракции под действием лазерного излучения происходят существенное изменение показателей преломления и сильная деструкция лазерного луча, рис. 3.2, рис. 3.3 (глава 3) и рис. 5.14. Поэтому многие оптические эффекты, связанные с прохождением лазерного излучения через кристалл, «замазаны» сильной деструкцией лазерного луча в кристалле и сильным фотоиндуцированным рассеянием света. В высокосовершенных кристаллах $LiNbO_3$ с низким эффектом фоторефракции многие оптические эффекты, связанные с прохождением лазерного излучения через кристалл, не «замазаны» сильной деструкцией лазерного луча вследствие эффекта фоторефракции и сильным ФИРС. Именно к таким кристаллам относятся высокосовершенные монокристаллы $LiNbO_3$, выращенные из шихты, легированной бором. В этой связи необходимо подчеркнуть, что исследования деструкции лазерного луча в кристалле имеют важное значение для создания оптических материалов высокого качества.

Временные зависимости картин ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$ с низким эффектом фоторефракии, полученные при мощности возбуждающего излучения в 160 мВт, представлены рис. 3.4, рис. 3.20 и рис. 3.24 (глава 3). Видно, что при данной мощности возбуждающего излучения в кристалле $LiNbO_{3конг}$ индикатриса ФИРС со временем не раскрывается и в течение всего времени эксперимента наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах, что свидетельствует о малости эффекта фоторефракции. Для остальных кристаллов уверенно наблюдается раскрытие индикатрисы рассеяния с появлением сложной спекл-структуры ФИРС.

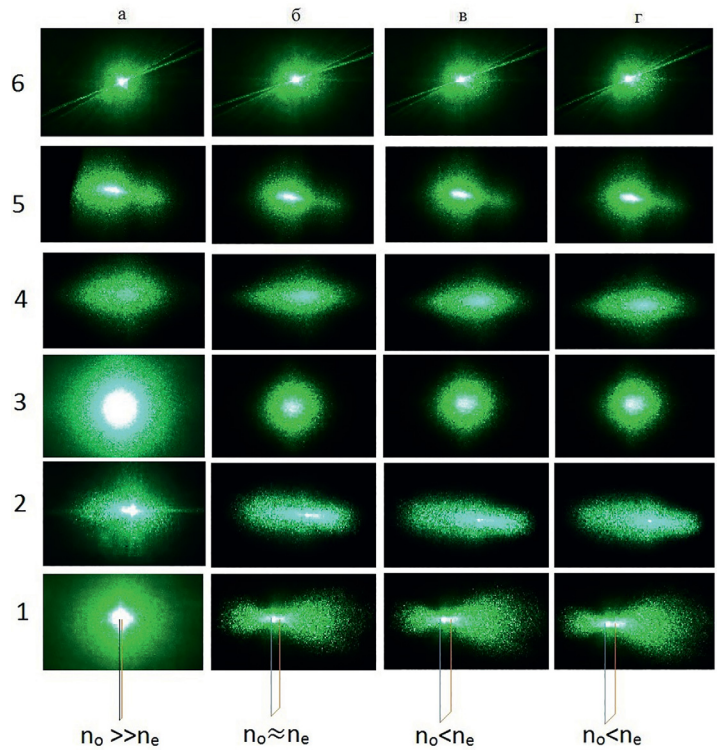


Рисунок 5.15. Динамика развития картины ФИРС в кристаллах ниобата лития разного состава во времени. 1 – $LiNbO_3$:B(0.12 вес. %). 2 – $LiNbO_{3стех}$. 3 – $LiNbO_{3конг}$. 4 – $LiNbO_3$:Y(0.46). 5 – $LiNbO_3$:(Y(0.24):Mg(0.63). 6 – $LiNbO_3$:Ta(1.13):Mg(0.0109). λ = 532 нм. P = 160 мВт. Лазерный луч направлен вдоль оси Y, вектор напряженности **E** электрического поля лазерного излучения параллелен полярной оси Z кристалла

Как известно, ФИРС происходит на микродефектах (наведенных лазерным излучением) с измененным постоянно или с флуктуирующим показателем преломления и интерферирует с возбуждающим излучением, образуя сложную спекл-картину минимумов и максимумов интенсивности, вид которой определяется тонкими особенностями дефектной структуры кристалла [90, 91]. Для исследованных нами кристаллов наблюдалась трехслойная спекл-структура ФИРС [94, 95], существенно изменяющаяся с течением времени, рис. 3.3, рис. 3.4, рис.3.7, рис. 3.8 (глава 3). В литературе в основном исследовались временные изменения второго и третьего слоев картины ФИРС при разных мощностях возбуждающего излучения [90, 91, 94–97]. Временные изменения в центральном (первом) слое картины ФИРС, непосредственно в области прохождения лазерного луча, исследованы менее всего [92, 93]. Из рис. 5.15 видно, что для большинства исследованных кристаллов наблюдается сильное размытие первого слоя картины ФИРС, свидетельствующее о деструкции лазерного луча в кристалле. Структура первого слоя определяет основные особенности второго и третьего слоев картины ФИРС.

Логично предположить, что механизм раскрытия спекл-структуры картины ФИРС определяется неравномерным распределением энергии падающего излучения между обыкновенным и необыкновенным лучами. Оба луча появляются сразу же после действия лазерного излучения, но из-за своей низкой интенсивности необыкновенный луч остается невидимым на фоне гораздо более яркого обыкновенного луча. Между световыми волнами происходит интерференционное взаимодействие, и со временем, по мере увеличения в фоторефрактивном кристалле количества фотоиндуцированных дефектов, падающая на кристалл энергия начинает все больше перекачиваться в необыкновенный луч [92, 93], что проявляется в виде асимметрии спекл-структуры. В работе [98] отмечалась принципиальная возможность световых волн формировать фоторефрактивную решетку, на которой они могли бы дифрагировать и обмениваться энергией. Решетка в данном случае образуется в результате сложения большого числа разностных решеток, записываемых с участием различных пар рассеянных волн.

Качественно размытие и деструкцию лазерного луча (первого слоя спекл-структуры ФИРС) вдоль полярной оси (рис. 5.15) в сегнетоэлектрическом кристалле можно объяснить следующим образом. Каждый микроструктурный дефект (в том числе примесный катион в легированных кристаллах) в кристалле поляризован своим окружением, поскольку находится в микроскопическом поле спонтанной поляризации, влияющей на локальный дипольный момент дефекта [99]. При изменении спонтанной поляризации под действием лазерного излучения изменяется и дипольный момент микроструктурного дефекта. При этом происходит изменение диэлектрической проницаемости и показателя преломления локальной области кристалла [64, 99]. Таким образом, чем выше концентрация заряженных микроструктурных дефектов в кристалле, тем сильнее энергия лазерного луча перекачивается из обыкновенного в необыкновенный луч и тем более вытянутую форму вдоль полярной оси имеет картина ФИРС.

Необходимо отметить, что в фоторефрактивном кристалле ниобата лития существуют аномально высокие значения энергий эмитируемых электронов (более 300 эВ) [100]. Этот факт позволяет предположить, что электроны под действием лазерного излучения освобождаются с достаточно больших расстояний от поверхности, ускоряясь в собственном электрическом поле кристалла. Структурная неоднородность кристаллов, например, «блочность», неравномерное распределение дефектов (примесей, дислокаций, кластеров и микроструктур) приводит к разупорядочению и разориентации кристаллической решетки в отдельных кристаллических блоках, т. е. в общем случае может быть описана как разориентация кристаллографических осей отдельных микроструктур друг относительно друга. В этом случае при изменении температуры кристаллов при прохождении лазерного луча пироэффект может создавать систему пирозарядов, суммарное поле которых в отдельных частях кристалла имеет компоненты E_x^c и E_y^c. Направление собственного электрического поля противоположно направлению спонтанной поляризации. Собственные электрические поля в кристаллах ниобата лития зависят от условий термообработки, легирующей примеси, и составляют 180 и 85 кВ/см для номинально чистых и легированных железом кристаллов ниобата ли-

тия, соответственно. Отжиг кристаллов ниобата лития в вакууме приводит к значительному (до 8 кВ/см) уменьшению собственных электрических полей [101]. При изменении спонтанной поляризации под действием лазерного излучения, пирополя, возникающих вследствие влияния внутреннего поля, созданного градиентом концентрации дрейфующих фотоэлектронов, и других факторов, изменяются. При этом изменяется дипольный момент микроструктурного дефекта и происходит изменение диэлектрической проницаемости и показателя преломления локальной области кристалла. Очевидно, что чем выше концентрация заряженных микроструктурных дефектов в кристалле, чем больше разность $\Delta n = n_o - n_e$ при распространении излучения перпендикулярно полярной оси, тем сильнее энергия должна перекачиваться из обыкновенного в необыкновенный луч – тем более вытянутую форму вдоль полярной оси будет приобретать картина ФИРС. Со временем между энергиями обыкновенного и необыкновенного лучей устанавливается равновесие, и в таком виде картина ФИРС может сохраняться сколь угодно долго.

С этой точки зрения можно объяснить характер развития асимметрии центрального слоя картины ФИРС (рис. 5.15, рис. 5.16) как изменение отношения между показателями преломления n_o и n_e. Для получения картины ФИРС в виде кометы или восьмерки необходимо, чтобы в кристалле была достаточно высокая концентрация заряженных собственных и примесных дефектов, способных изменить отношение показателей преломления n_o/n_e. Если $n_o > n_e$, то картина ФИРС представляет собой круглое пятно, рис. 5.15 (1, 3), рис. 5.16. Если $n_o \approx n_e$, то картина имеет вид симметричной восьмерки, рис. 5.15 (1, 2, 4, 5), рис. 5.16. Форма картины ФИРС в виде асимметричной восьмерки является, очевидно, конечной стадией развития спекл-структуры для фоторефрактивных кристаллов ниобата лития. Однако для реализации такой картины необходима достаточно высокая концентрация заряженных микроструктурных дефектов. В качестве примера на рис. 5.16 показана корреляция изменения во времени слоев индикатрисы ФИРС и показателей преломления для кристалла $LiNbO_3$:B(0.83 мол. % B_2O_3 в шихте), отличающегося высоким оптическим качеством и весьма низким эффектом фоторефракции. Для других кристаллов (рис. 5.15), отличающихся более высоким эффектом фоторефракции и более низким оптическим качеством, чем кристалл $LiNbO_3$:B(0.83 мол. % B_2O_3 в шихте), ввиду сильной деструкции лазерного луча в кристалле подобный эффект замазан и не наблюдается. Менее заметно эффект двулучепреломления проявляется также для кристалла стехиометрического состава, рис. 5.15 (2).

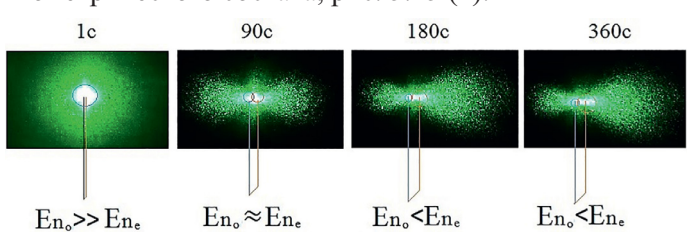


Рисунок 5.16. Динамика развития во времени картины ФИРС кристалла $LiNbO_3$:B (0.83 мол. % B_2O_3 в шихте)

Спектроскопия КРС – один из наиболее информативных методов одновременного исследования особенностей структуры сегнетоэлектрических монокристаллов и фоторефрактивного эффекта [64]. В спектре КРС кристалла $LiNbO_3$ эффект фоторефракции максимально проявляется тогда, когда он индуцируется лазерным излучением, поляризованным вдоль полярной оси Z, т. е. в поляризационных геометриях рассеяния (ZX), (ZY), (ZZ), (XZ), (YZ) [64]. При этом вследствие преимущественного изменения показателя преломления вдоль оси Z происходит сильная дефокусировка лазерного луча кристаллом, рис. 5.15. По причине дефокусировки лазерного луча геометрии рассеяния, в которых, согласно правилам отбора, например, активны только E(TO) фононы, частично преобразуются в геометрии рассеяния, в которых активны A_1(TO), A_1(LO), E(LO) и смешанные LO+TO фононы. В спектре КРС в таком случае проявляются линии, соответствующие этим «запрещенным» фононам. Измеряя интенсивность линий в спектре, соответствующих фононам, запрещенным в данной геометрии рассеяния, можно оценить величину фоторефрактивного эффекта [64, 57, 94]. В качестве аналитической обычно используют линию с частотой 630 см$^{-1}$, соответствующую полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров O_6 [64]. При этом вследствие наличия в кристалле $LiNbO_3$ выделенного направления (полярная ось), интенсивности «запрещенных» линий в геометриях рассеяния, которые для неполярных кристаллов с нулевым эффектом фоторефракции являются эквивалентными, в полярных фоторефрактивных кристаллах должны различаться. В частности, геометрии рассеяния (ZX) и (XZ), (ZY) и (YZ) в спектре КРС полярного фоторефрактивного кристалла ниобата лития должны быть неэквивалентны. На рис. 5.17 в качестве примера показаны спектры КРС кристаллов $LiNbO_{3стех}$ и $LiNbO_3$:B(0.83 мол. % B_2O_3 в шихте) в геометриях рассеяния Y(ZX)$\bar{Y}$ и Y(XZ)$\bar{Y}$. Видно, что в спектре для этих геометрий рассеяния (активны E(TO) фононы) интенсивность «запрещенной» линии с частотой 630 см$^{-1}$ (A_1(TO)) различна, что свидетельствует об асимметрии КРС в полярном фоторефрактивном кристалле $LiNbO_3$. Параметр асимметрии интенсивности $\gamma = I_{XZ}/I_{ZX}$ кристалла $LiNbO_{3стех}$ равен 3.14, а для кристалла $LiNbO3_3$:B(0.83 мол. % B_2O_3 в шихте) – 2.78.

Интересно сравнить эти данные с данными по определению параметра асимметрии индикатрисы ФИРС. Параметр асимметрии индикатрисы ФИРС $\gamma = a/b$, где a и b – максимальные углы рассеянного излучения третьего слоя ФИРС, соответственно, в положительном и в отрицательном направлениях полярной оси кристалла [94, 97]. При мощности возбуждения ФИРС 160 мВт параметр асимметрии индикатрисы ФИРС γ для кристалла $LiNbO_{3стех}$ равен 2.17, а для кристалла $LiNbO_3$:B(0.83 мол. % B_2O_3 в шихте) – 2.54 [94, 97]. Различия в параметре γ, определенном по ФИРС и КРС, на наш взгляд, обусловлены двумя причинами. Во-первых, спектры КРС возбуждались излучением существенно меньшей мощности, чем ФИРС (3 и 160 мВт, соответственно). Во-вторых, преобладающий вклад в параметр $\gamma = I_{XZ}/I_{ZX}$ в КРС вносит первый (центральный) слой индикатрисы ФИРС (собственно лазерное пятно) [102], а преобладающий вклад в угол раскрытия индикатрисы ФИРС – третий слой. То есть в КРС проявляется асимметрия центрального слоя индикатрисы, а в ФИРС – третьего слоя.

Естественно, что асимметрия лазерного пятна, в силу релаксационных явлений, всегда выше, чем третьего слоя спекл-структуры. Однако вопрос об асимметрии КРС и ФИРС в полярных фоторефрактивных нелинейно-оптических кристаллах разного состава – тема отдельного исследования.

Таким образом, асимметрия спектра КРС в фоторефрактивном кристалле ниобата лития обусловлена как наличием спонтанной поляризации, вектор которой направлен вдоль полярной оси кристалла, так и двулучепреломлением. Величина спонтанной поляризации определяется, в том числе, порядком расположения катионов вдоль полярной оси. При этом порядок чередования основных и примесных катионов в положительном и отрицательном направлении полярной оси в кристалле $LiNbO_3$ различен, что определяет особенности и отличия спектра КРС в «эквивалентных» геометриях рассеяния. В литературе ранее в основном исследовались временные изменения второго и третьего слоев картины ФИРС (описанные выше) при разных мощностях возбуждающего излучения [94, 96, 97]. Временные изменения в центральном (первом) слое картины ФИРС, непосредственно в области прохождения лазерного луча, исследованы менее всего [103, 104]. Структура первого слоя, очевидно, определяет основные особенности второго и третьего слоев картины ФИРС, а также особенности спектра КРС.

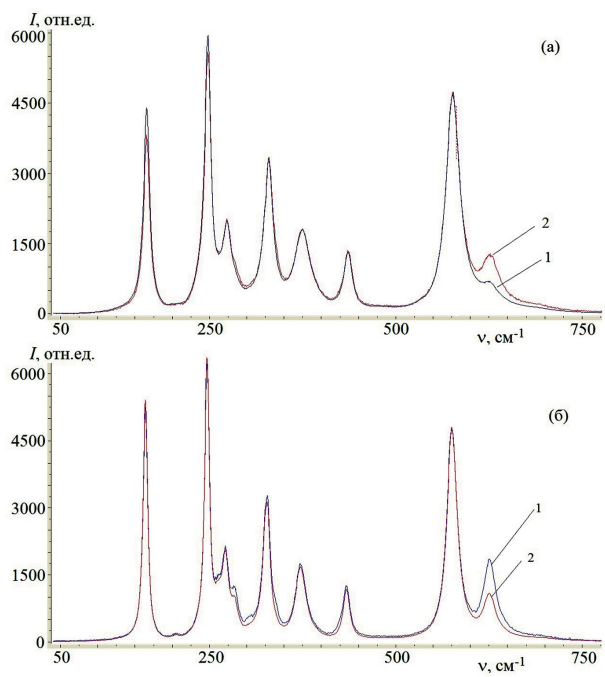


Рисунок 5.17. Спектры КРС кристаллов $LiNbO_3$:B(0.83 мол. % B_2O_3 в шихте) (а) и $LiNbO_{3стех}$ (б) в геометриях рассеяния Y(ZX)Ȳ (1) и Y(XZ)Ȳ (2). λo = 514.5 нм. P = 3 мВт

Таким образом, в комплексе методы фотоиндуцированного рассеяния света и спектроскопии комбинационного рассеяния света могут быть чрезвычайно информативны для получения информации о перераспределении

энергии между возбуждающим и рассеянным излучением в нелинейно-оптических фоторефрактивных кристаллах в зависимости от состава кристалла, мощности и времени воздействия возбуждающего излучения. При этом вид картины ФИРС и спектра КРС зависит от величины $\Delta n = n_o - n_e$ и соотношения энергий обыкновенного и необыкновенного лучей. В литературе перекачку энергии из возбуждающего в рассеянное излучение ранее исследовали только методом спектроскопии КРС и только для кристаллов $LiNbO_3$:Fe, характеризующихся сильным эффектом фоторефракции [104, 105]. Эффект двулучепреломления в таких кристаллах (столь наглядно, как это наблюдается на рис. 5.16) не может быть обнаружен ввиду сильной деструкции лазерного луча в сильно фоторефрактивном кристалле $LiNbO_3$:Fe.

Таким образом, асимметрии КРС соответствует асимметрия центрального пятна картины ФИРС, которая возрастает с ее увеличением, т. е. с возрастанием эффекта фоторефракции в кристалле. Асимметрия ФИРС и спектров КРС в фоторефрактивных кристаллах ниобата лития в поляризационных геометриях рассеяния, которые должны быть эквивалентны в случае неполярных нефоторефрактивных кристаллов, обусловлена в том числе еще и двулучепреломлением возбуждающего лазерного излучения при распространении его перпендикулярно полярной оси кристалла. В асимметрию спектра КРС, помимо эффекта фоторефракции, вносит вклад различие в порядке чередования вдоль полярной оси в положительном и отрицательном направлении основных и примесных катионов в структуре кристалла ниобата лития. Для оценки этих двух вкладов необходимы дальнейшие исследования кристаллов разного состава, отличающихся величиной эффекта фоторефракции в 90-градусных геометриях рассеяния в широком диапазоне мощностей возбуждающего лазерного излучения. Вид картины ФИРС зависит от соотношения показателей преломления обыкновенного и необыкновенного лучей – n_o/n_e. Если $n_o > n_e$, то картина ФИРС представляет собой трехслойное круглое пятно. Если $n_o \approx n_e$, то картина имеет вид симметричной восьмерки или эллипса. При $n_o < n_e$ восьмерка является асимметричной. При этом ее больший «лепесток» направлен в направлении полярной оси кристалла. Форма картины ФИРС в виде асимметричной восьмерки является, очевидно, конечной стадией развития спекл-структуры для фоторефрактивных кристаллов ниобата лития. Однако для реализации такой картины необходима достаточно высокая концентрация заряженных микроструктурных дефектов.

5.8. Фотоэлектрические свойства номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$, выращенных из шихты, легированной бором

При воздействии лазерного излучения на кристалл $LiNbO_3$ в результате процессов фотовозбуждения (дрейф и диффузия электронов) происходит пространственное разделение заряда и возникает внутреннее электрическое поле, приводящее к фотоиндуцированному изменению показателей преломления [64, 76, 106]. При этом должно происходить изменение ширины за-

прещенной зоны, которая для номинально чистого конгруэнтного кристалла составляет 3.72 эВ, что близко к значению, характерному для широкозонных полупроводников [106]. В главе 2 описано определение фотоэлектрических полей (фотовольтаического и диффузионного) и ширины запрещенной зоны в кристаллах ниобата лития разного состава (номинально чистых и полученных методом прямого легирования расплава) по параметрам индикатрисы фотоиндуцированного рассеяния света. На рис. 5.18 и 5.19 показано угловое распределение интенсивности рассеянного излучения при разных длинах волн и зависимости E_D (а) и E_{pv} (б) от длины волны номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$, выращенных из шихты, легированной бором. В табл. 5.6 приведены значения фотоэлектрических полей и ширины запрещенной зоны исследованных кристаллов. Видно, что ширина запрещенной зоны для всех кристаллов находится в диапазоне 3.37–3.78 эВ. Наименьшую ширину запрещенной зоны имеют кристаллы $LiNbO_3$:B и $LiNbO_{3стех}$, а наибольшую – кристалл $LiNbO_{3конг}$ = 3.78 эВ.

Такое поведение ширины запрещенной зоны определяется соотношением величин фотовольтаического и диффузионного полей. Как известно, преимущественным механизмом фоторефракции в кристалле $LiNbO_3$ является фотовольтаический механизм, т. е. значение величины фотовольтаического поля (E_{pv}) значительно больше значения величины диффузионного поля (E_D) [106]. Из табл. 5.6, рис. 5.18 и 5.19 видно также, что чем большие фотоэлектрические поля создаются в кристалле, тем больше угол рассеяния θ и тем асимметричнее индикатриса ФИРС. При этом наименьшим значением фотовольтаического поля E_{pv}, которое определяет величину наведенного двулучепреломления (эффекта фоторефракции), при длинах волн возбуждающего излучения 476.5, 488.0, 514.5 и 530.9 нм обладает кристалл $LiNbO_{3стех}$. Полученные данные свидетельствуют и о том, что в кристалле $LiNbO_{3стех}$ сильнее, чем в других кристаллах, проявляется диффузионный механизм переноса заряда, что характерно для кристаллов с большим количеством мелких ловушек электронов.

Таблица 5.6. Фотоэлектрические параметры ФИРС и ширина запрещенной зоны кристаллов ниобата лития при t = 25 °C

Кристалл	θ, °	$\lambda_к$, нм	ΔE_g, eV	λ = 532.0 нм, I ~6.29 В/см^2	
				Epv, В/см	ED, В/см
$LiNbO_{3стех}$	56	367	3.38	4055	1749
*$LiNbO_{3конг}$		328	3.78	5003	52
$LiNbO_3$:B (0.55 мол. % B_2O_3 в шихте)	14	367	3.38	5458	572
$LiNbO_3$:B(0.83 мол % B_2O_3 в шихте)	22	368	3.37	5554	25

*Для кристалла $LiNbO_{3конг}$ индикатриса ФИРС не развивается при I ~29 Вт/см^2.

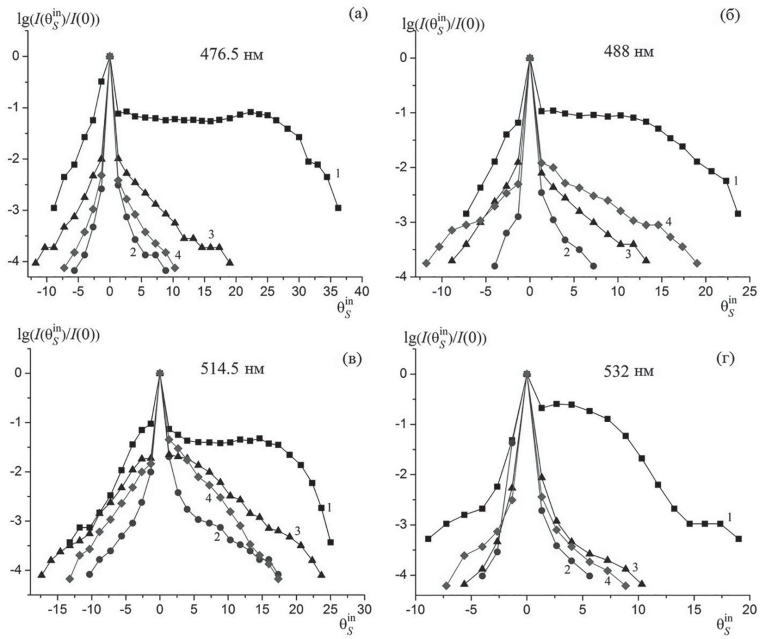


Рисунок 5.18. Угловое распределение интенсивности рассеянного излучения при λ = 476.5 (а), 488.0 (б), 514.5 (в), 530.9 (г) нм для кристаллов: $LiNbO_{3стех}$ – 1, $LiNbO_{3конг}$ – 2, $LiNbO_3$:B (0.55 мол. % B_2O_3) – 3, $LiNbO_3$:B (0.83 мол. % B_2O_3 в шихте) – 4

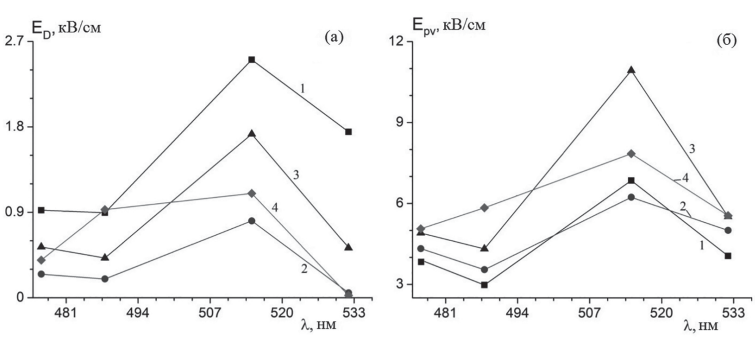


Рисунок 5.19. Зависимость E_D (а) и E_{pv} (б) от длины волны для кристаллов $LiNbO_3$ разного состава: $LiNbO_{3стех}$ – 1, $LiNbO_{3конг}$ – 2, $LiNbO_3$:B (0.55 мол. % B_2O_3) – 3, $LiNbO_3$:B (0.83 мол. % B_2O_3 в шихте) – 4

Стоит отметить, что для кристалла $LiNbO_3$:B (0.55 мол. % B_2O_3 в шихте), в отличие от остальных кристаллов, отсутствует максимум в зависимости E_D при длине возбуждающей лазерной линии 514.5 нм, рис. 5.19. Для всех остальных кристаллов при длине возбуждающей лазерной линии 514.5 нм наблюдается максимум в зависимости E_{pv}, рис. 5.19. В случае кристаллов $LiNbO_3$, выращенных из шихты с содержанием бора 0.55 и 0.83 мол. %, значение E_{pv} близки: 5458 и 5554 В/см, соответственно. Бросается в глаза и то, что значение диффузионного поля E_D для кристалла $LiNbO_3$:B (0.83 мол. %

B_2O_3 в шихте) близко к значению E_D для конгруэнтного кристалла, что может указывать на практически равное количество мелких ловушек электронов в этих кристаллах. Для кристалла $LiNbO_3$:B (0.55 мол. % B_2O_3 в шихте) значение диффузионного поля E_D значительно больше, чем для кристаллов $LiNbO_{3конг}$ и $LiNbO_3$:B (0.83 мол. % B_2O_3 в шихте), при этом угол раскрытия индикатрисы ФИРС минимален, табл. 5.6.

5.9. Водородные связи в кристаллах $LiNbO_3$, выращенных из шихты, легированной бором

Заметное влияние на распределение зарядов в кристалле оказывают особенности локализации атомов водорода, связанных с атомами кислорода водородной связью, и протонов, которые всегда присутствуют в структуре кристаллов $LiNbO_3$, выращенных в воздушной атмосфере [107]. Особенности водородных связей в кристалле ниобата лития можно успешно исследовать по ИК-спектрам поглощения. Валентные и деформационные колебания OH-групп хорошо проявляются в ИК-спектре поглощения кристалла $LiNbO_3$ в области 3450–3550 см$^{-1}$, причем количество линий и их основные параметры, соответствующие колебаниям OH-групп (частота, ширина и интенсивность), зависят от стехиометрии, типа, концентрации легирующего компонента и особенностей выращивания монокристалла [76–80, 107].

На рис. 5.20 приведены спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH-групп кристаллов: $LiNbO_{3стех}$, $LiNbO_{3конг}$ и $LiNbO_3$:B(0.55–0.83 мол. % B_2O_3 в шихте). В табл. 5.7 приведены значения частот, ширин и интенсивностей наблюдаемых линий. Из рис. 5.20 и табл. 5.7 видно, что в области валентных колебаний OH-групп как для кристалла $LiNbO_{3конг}$, так и для кристаллов $LiNbO_3$:B наблюдается расщепление полосы поглощения OH-групп на три компонента с частотами ~3470, ~3481 и ~3486 см$^{-1}$, что свидетельствует об одинаковом характере водородных связей в структуре этих кристаллов. Частоты и интенсивности линий в спектре стехиометрического кристалла $LiNbO_{3стех}$ существенно отличаются от соответствующих параметров спектре кристаллов $LiNbO_{3конг}$ и $LiNbO_3$:B(0.55–0.83 мол. % B_2O_3 в шихте). Кроме того, бросается в глаза, что спектр кристалла $LiNbO_{3стех}$ в целом смещен в коротковолновую сторону, что свидетельствует об уменьшении квазиупругих постоянных валентных связей OH-групп.

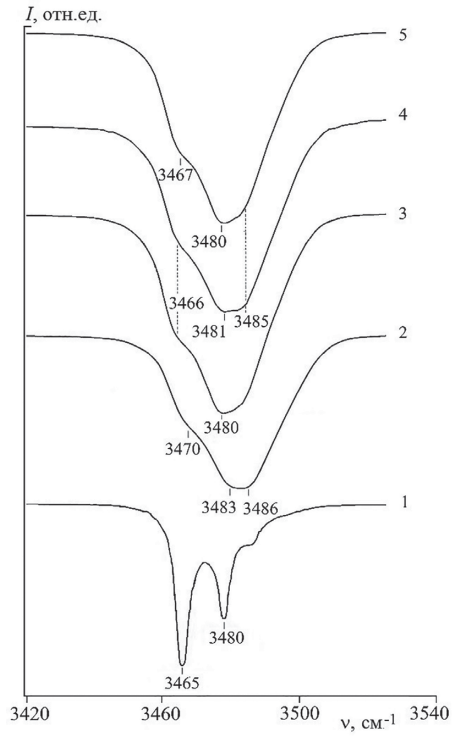


Рисунок 5.20. Спектры ИК-поглощения кристаллов: 1 – $LiNbO_{3стех}$, 2 – $LiNbO_{3конг}$, 3 – $LiNbO_3$:B(0.55 мол % B_2O_3 в шихте), 4 – $LiNbO_3$:B(0.69 мол % B_2O_3 в шихте), 5 – $LiNbO_3$:B(0.83 мол % B_2O_3 в шихте)

Механизм смещения в коротковолновую область полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям ОН-групп, может быть описан следующим образом. Ионы H^+, которые присутствуют в атмосфере ростовой камеры и в шихте, входят в кристаллическую решетку, образуя за счет водородных связей гидроксильную группу ОН. В конгруэнтном кристалле $LiNbO_3$ R = 0.946. То есть избыток катионов ниобия будет занимать положение катионов лития, образуя точечный дефект Nb_{Li}. При этом на каждый дефект Nb_{Li}, вследствие сохранения электронейтральности, образуются четыре литиевые вакансии – точечные дефекты V_{Li}-. Ионы H^+, в свою очередь, взаимодействуя с литиевыми вакансиями, формируют комплексный дефект V_{Li}- OH^-, чей пик поглощения расположен в области 3487 см$^{-1}$ [76–80, 107]. При R →1, т. е. с увеличением содержания лития в кристалле, происходит уменьшение количества дефектов Nb_{Li}^{4+}, что приводит к снижению концентрации литиевых вакансий и, как следствие, к снижению концентрации комплексных дефектов V_{Li}– OH^-, что объясняет смещение компонента с частотой 3487 см$^{-1}$ примерно на 50 см$^{-1}$ в коротковолновую область спектра [76–80, 107]. В спектре ИК-поглощения стехиометрического кристалла $LiNbO_3$ высокой степени структурного совершенства, в котором практически отсутствуют точечные дефекты Nb_{Li} и связанные с ними комплексные дефекты, обусловленные наличием водородных связей, наблюдается только

одна узкая полоса поглощения (S = 3 см$^{-1}$ при 300 К) с частотой 3466 см$^{-1}$ [36, 37]. Эта полоса соответствует валентным колебаниям гидроксильных групп OH, находящихся на полярной оси кристалла.

При отклонении от стехиометрии кристалла $LiNbO_3$ в спектре ИК-поглощения в области валентных колебаний OH-групп проявляются 3 широких компонента одинаковой поляризации – полосы поглощения с частотами 3470, 3483 и 3486 см$^{-1}$ [36, 37, 108-110], рис. 5.20 и табл. 5.7. Полосы поглощения с частотами 3483 и 3486 см$^{-1}$ связывают с валентными колебаниями OH-групп, находящихся вблизи дефектов Nb_{Li}^{4+}–V_{Li}^{-} [109, 110]. Причем для некоторых кристаллов $LiNbO_3$:B интенсивности компонентов ИК-спектров поглощения в своем большинстве меньше, чем в спектре кристалла конгруэнтного состава, что также справедливо и для значений ширин этих полос поглощения, табл. 5.7. Исключение составляют линии с частотой 3485 см$^{-1}$ в спектре кристаллов $LiNbO_3$:B(0.55 и 0.83 мол. % B_2O_3 в шихте), ширины которых больше ширин соответствующих линий в спектре кристалла $LiNbO_{3конг}$. При этом наибольшее упорядочение в расположении OH-групп в структуре наблюдается в кристалле $LiNbO_3$:B (0.69 мол. % B_2O_3), в котором для всех трех линий значения ширин и интенсивностей меньше соответствующих значений в спектре кристалла $LiNbO_{3конг}$, табл. 5.7.

Таблица 5.7. Значения частот (ν, см$^{-1}$), ширин (S, см$^{-1}$) и интенсивностей (I, отн. ед.) линий в ИК-спектрах поглощения и концентрации OH-групп($C(OH^-)$/см^3) в кристаллах $LiNbO_{3стех}$, $LiNbO_{3конг}$, $LiNbO_3$:B(0.55–0.83 мол % B_2O_3 в шихте) при t = 25 °C.

$LiNbO_{3стех}$			$LiNbO_{3конг}$			$LiNbO_3$:B(0.55 мол % B_2O_3 в шихте)			$LiNbO_3$:B(0.69 мол % B_2O_3 в шихте)			$LiNbO_3$:B(0.83 мол % B_2O_3 в шихте)		
ν	*I*	*S*	*ν*	*I*	*S*	*ν*	*I*	*S*	*ν*	*I*	*S*	*ν*	*I*	*S*
3465	0.14	4.28	3470	0.12	16.4	3466	0.144	12.5	3466	0.100	16.2	3467	0.142	12.5
3480	0.11	5.37	3483	0.49	24.8	3480	0.077	17.7	3481	0.130	20.1	3480	0.119	19.9
3488	0.07	8.18	3486	0.33	27.1	3485	0.333	27.7	3485	0.104	22.6	3485	0.288	27.2
$C(OH^-)$/см^3														
$1.6\cdot10^{17}$			$3.3\cdot10^{17}$			$6.4\cdot10^{17}$			$3.4\cdot10^{17}$			$6.3\cdot10^{17}$		

В ИК-спектре поглощения кристалла $LiNbO_{3стех}$, как и в спектре многих других кристаллов $LiNbO_3$ с составом, отличным от стехиометрического, также наблюдается три линии с частотами 3465, 3480 и 3488 см$^{-1}$, рис. 5.20. В то же время авторы работ [36, 37] в спектре стехиометрического кристалла высокой степени структурного совершенства в области валентных колебаний OH-групп наблюдали только одну полосу поглощения с частотой 3465 см$^{-1}$, что свидетельствует о наличии в структуре выращенного ими кристалла только одной позиции атомов водорода. В идеальном стехиометрическом кристалле не существует позиции, которую мог бы занять атом водорода [36, 37, 111]. В реальном стехиометрическом кристалле высокой степени структурного совершенства, даже когда R = Li/Nb = 1, всегда существуют точечные дефекты в виде рядом расположенных одноименных катионов, например дефект Nb_{Nb} [64]. Этот вид дефектов уверенно прояв-

ляется в спектрах фотолюминесценции [112]. То есть стехиометрический кристалл высокой степени структурного совершенства можно рассматривать как стехиометрический кристалл, легированный примесью Nb^{5+}. Это объясняет наличие в структуре стехиометрического кристалла высокой степени структурного совершенства дефектов Nb_{Nb} и дефектного комплекса Nb_{Nb}–OH, которому соответствует узкая полоса поглощения с частотой 3465 $см^{-1}$ [36, 37]. В ИК-спектре поглощения исследованного в данной работе кристалла $LiNbO_{3стех}$ наблюдаются три полосы поглощения, рис. 5.20. Причем их ширины заметно меньше, чем ширины соответствующих полос в спектре кристаллов $LiNbO_{3конг}$ и $LiNbO_3$:B(0.55–0.83 мол % B_2O_3 в шихте), рис. 5.20 и табл. 5.7. Этот факт указывает на большую упорядоченность подрешетки атомов водорода в кристалле $LiNbO_{3стех}$ по сравнению с кристаллами $LiNbO_{3конг}$ и $LiNbO_3$:B. Необходимо отметить и то, что концентрация OH-групп в исследованных кристаллах, рассчитанная из ИК-спектра поглощения по методу Клавира [113], минимальна для кристаллов $LiNbO_{3стех}$ и максимальна для кристаллов $LiNbO_3$:B (0.55 и 0.83 мол. % B_2O_3 в шихте), табл. 5.7. При этом кристаллы $LiNbO_{3конг}$ и $LiNbO_3$:B (0.69 мол. % B_2O_3 в шихте) по концентрации OH-групп занимают промежуточное значение, табл. 5.7. Эти данные хорошо согласуются с результатами раскрытия угла индикатрисы ФИРС исследованных кристаллов: для кристаллов $LiNbO_{3конг}$ и $LiNbO_3$:B (0.69 мол. % B_2O_3 в шихте) не наблюдалось раскрытия индикатрисы ФИРС, в отличие от кристаллов $LiNbO_{3стех}$ и $LiNbO_3$:B (0.55 и 0.83 мол. % B_2O_3 в шихте), в которых индикатриса ФИРС раскрывается на 56, 14 и 22°, соответственно, рис. 5.12 и рис. 5.15.

5.10. Стехиометрия, микро- и макродефекты, край оптического поглощения кристаллов $LiNbO_3$, выращенных из шихты, легированной бором

Проблема стехиометрии является одной из наиболее важных при получении материалов с заданными свойствами, как на основе оксидов ниобия, так и на основе многих ниобатов-танталатов, в которых кислородно-октаэдрические кластеры MeO_6 (Me – Nb, Ta, Li, V и др.) являются основными структурными единицами [64, 114, 115]. Особенно проблема стехиометрии актуальна для фаз переменного состава. В работе [115] необычное поведение оксидов ниобия было охарактеризовано как «память о твердом состоянии». Необычным является то, что, например, одна и та же фаза Nb_2O_5 будет вести себя по-разному при одной и той же термообработке в зависимости от исходного способа получения. Это может быть связано с многообразием структуры кристаллических полиморфных фаз Nb_2O_5 и с трудностями выделения одной фазы [114, 115]. Необходимо отметить, что большинство фаз Nb_2O_5 имеют структуру, существенно отличную от кислородно-октаэдрической. Таким образом, необходимо учитывать предысторию и фазовый состав прекурсоров Nb_2O_5:Me при синтезе шихты ниобата лития, что сказывается на структурных и оптических характеристиках выращенных монокристаллов.

Авторы работы [116] исследовали люминесцентные свойства керамики, изготовленной на основе синтезированной монофазной шихты $LiNbO_3$:Zn:B и установили, что бор можно использовать в шихте ниобата лития как одну из допирующих добавок при двойном легировании в качестве вещества-активатора люминесценции. Авторы синтезировали и исследовали монофазную шихту $LiNbO_3$:Zn:B нескольких составов, содержащую ~3.2 мас. % цинка и 0.0022, 0.307 и 0.525 мас. % бора, причем во всех случаях мольное отношение [Li]/[Nb] соответствовало шихте конгруэнтного состава. В работе было установлено, что увеличение содержания бора в шихте до значения 0.74 мас. % B_2O_3 приводит к образованию второй фазы – Nb_3BO_9, что подтверждено рентгенофазовым анализом [162]. Основной вывод данной работы – бор играет ключевую роль в преобразовании энергии УФ диапазона в видимую область спектра, при этом наличие бора в структуре кристалла может приводить к перестройке энергетических уровней и изменению расстояния между электронно-дырочными парами в кислородно-октаэдрической структуре.

Однако только малые концентрации бора в шихте улучшают структуру и оптические свойства кристалла ниобата лития. В работе [3] установлено, что заметная дефектность кристаллов $LiNbO_3$:B проявляется уже при концентрациях 0.1–0.25 мас. % B_2O_3, рис. 5.21 (а). Полые каналы в виде черных компактных пятен округлой формы, возникающие, вероятно, из-за яркой комплексообразующей способности бора, влияющей на повышение вязкости расплава, изображены на рис. 5.21 (б). Средний диаметр поперечного сечения каналов и их средняя плотность составляют приблизительно 1–200 мкм$^{-2}$ и 0–7 мм$^{-2}$, соответственно [2]. Концентрация данного рода дефектов снижается при уменьшении концентрации бора в расплаве до ~0.1 мас. % [22].

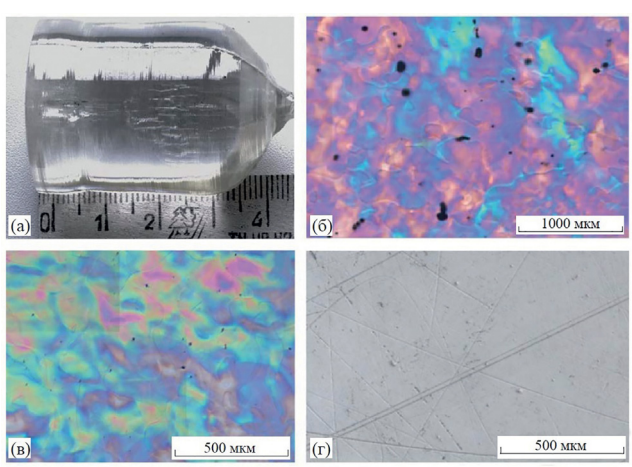


Рисунок 5.21. Дефекты типа «каналы» в буле кристалла $LiNbO_3$:B ([B] ~ 2.0 × 10^{-4} мас. %) (а); микроструктура кристаллической пластины $LiNbO_3$:B ([B] ~ 9 × 10^{-3}мас. %) после термического отжига (б); микроструктура кристалла $LiNbO_3$:B ([B] ~ 6 × 10^{-5}мас. %) после термического отжига (в) и монодоменизации (г) (изображение получено в режиме дифференциально-интерференционного контраста)

Второй тип микроструктурных дефектов кристаллов $LiNbO_3$:B, обнаруженный при исследовании методом оптической микроскопии в режиме дифференциально-интерференционного контраста, свидетельствующий об оптической неоднородности, показан на рис. 5.21 (б, в) [3]. Рис. 5.21 (б, в) демонстрирует поверхность кристалла, прошедшего только послеростовой термический отжиг. Поверхность окрашена различными псевдоцветами без особых четких границ, которая становится более однородной и монохромной после проведения процедуры монодоменизации, рис. 5.21 (г).

Край фундаментального поглощения очень чувствителен к структурной однородности кристалла $LiNbO_3$. Считается, что основной вклад в изменение положения края фундаментального поглощения в номинально чистых конгруэнтных кристаллах ниобата лития вносят дефекты Nb_{Li} [64, 76, 77]. По положению края фундаментального поглощения можно оценить концентрацию имеющихся собственных дефектов (Nb_{Li} и V_{Li}), а также отношение Li/Nb (характеризующее отклонение от стехиометрии) и сделать выводы о механизме вхождения нефоторефрактивных примесей в кристаллическую решетку. На рис. 5.22 приведены спектры оптического поглощения кристаллов $LiNbO_{3стех}$, $LiNbO_{3конг}$ и $LiNbO_3$:B (0.55, 0.83 и 1.24 мол. % B_2O_3 в шихте). Видно, что край поглощения кристаллов $LiNbO_3$:B (0.55 и 0.83 мол. % B_2O_3 в шихте) занимает промежуточное положение по сравнению с краем поглощения кристаллов конгруэнтного и стехиометрического состава. При этом край поглощения кристалла (1.24 мол. % B_2O_3 в шихте) на фоне остальных кристаллов максимально сдвинут в коротковолновую область, рис. 5.22.

В работах [77, 78] обнаружено совпадение концентрационных зависимостей дефектов Nb_{Li} и параметра Урбаха от отношения Li/Nb в кристалле, что согласуется с выводами работы [117] о том, что поглощение Урбаха происходит в кристалле $LiNbO_3$ в результате перехода электронов из заполненных состояний «2*p*» кислорода на пустые состояния «4*d*» ниобия:

$$O^{2-}(2P^6) + Nb^{5+}(4d^0) \rightarrow O^{-}(2P^5) + Nb^{4+}(4d^1_{t2g}).$$

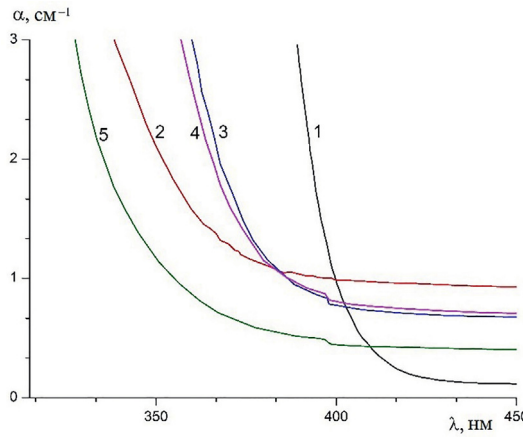


Рисунок 5.22. Спектры оптического поглощения кристаллов $LiNbO_{3стех}$ (1), $LiNbO_{3конг}$ (2), $LiNbO_3$:B (0.55 мол. % B_2O_3 в шихте) (3), $LiNbO_3$:B (0.83 мол. % B_2O_3 в шихте) (4), $LiNbO_3$:B (1.24 мол. % B_2O_3 в шихте) (5)

Поскольку кристалл ниобата лития обладает кислородно-октаэдрической структурой, разупорядочение структурных единиц катионной подрешетки из-за наличия дефектов Nb_{Li}^{4+} вызывает искажение кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 (Me- Li, Nb, примесный катион, вакансия) и, как следствие, влияет на край фундаментального оптического поглощения. Как было сказано выше, для кристалла конгруэнтного состава характерен избыток катионов ниобия в структуре (R = 0.946), что объясняет образование основных структурных дефектов Nb_{Li}^{4+}, которые играют роль ловушек электронов и сужают запрещенную зону [64, 77, 78]. При R → 1 концентрация дефектов Nb_{Li}^{4+} существенно снижается, что увеличивает ширину запрещенной зоны ниобата лития. Это улучшает оптические характеристики кристалла $LiNbO_3$ и сдвигает край поглощения в коротковолновую часть спектра [64, 77, 78].

По формулам, предложенным в [77], в работах [18, 21] было рассчитано отношение Li/Nb, а также концентрация собственных дефектов в кристалле $LiNbO_{3конг}$. Были получены следующие результаты: Li/Nb = 0.89, $C(V_{Li})$ = 7.47 мол. % и $C(Nb_{Li})$ = 1.87 мол. %, что не совпадает с результатами, полученными авторами работы [77]. Причины отличий могут заключаться в следующем. Известно, что кристаллы конгруэнтного состава характеризуются дефицитом по Li около 6 мол. % (Li/Nb = 0.946) [64]. Согласно модели компенсации Li-вакансий, в кристаллической решетке конгруэнтного кристалла $LiNbO_3$ существует ~ 1 мол. % точечных дефектов Nb_{Li}^{4+} и ~ 4 мол. % точечных дефектов V_{Li}- [61, 118]. В идеальном стехиометрическом кристалле дефектов Nb_{Li} нет вообще. Кристаллы $LiNbO_3$:B (0.55 и 0.83 мол. % B_2O_3 в шихте), как уже упоминалось, по степени упорядочения структурных единиц катионной подрешетки, содержанию точечных дефектов Nb_{Li} и V_{Li} занимают промежуточное положение между конгруэнтным и стехиометрическим кристаллами [10]. Для кристалла $LiNbO_3$:B (1.24 мол. % B_2O_3 в шихте) характерно еще более низкое содержание дефектов Nb_{Li} и V_{Li} по сравнению со всеми другими исследованными кристаллами, рис. 5.22. Приближение к стехиометрии в кристаллах $LiNbO_3$:B возможно путем связывания избыточного ниобия в конгруэнтном расплаве за счет комплексообразующей способности соединений бора [10]. Очевидно, что положение края фундаментального поглощения определяется не только концентрацией дефектов Nb_{Li} и V_{Li}. Кроме глубоких ловушек электронов, создаваемых точечными фоторефрактивными центрами (главным образом, дефектами Nb_{Li}), в кристалле $LiNbO_3$ существует множество мелких ловушек электронов, влияющих на эффект фоторефракции [64, 76, 82, 106]. Причем количество мелких электронных ловушек существенно зависит от отношения Li/Nb [64, 82].

5.11. Влияние электронного строения легирующей примеси на физические свойства, дефектную структуру и особенности технологии номинально чистых и легированных кристаллов $LiNbO_3$

Как было показано в предыдущих разделах, структура расплава ниобата лития ($LiNbO_3$), как следствие его химического состава и технологии получения, существенным образом влияет на структуру кристалла $LiNbO_3$ и его физические характеристики. Влияние типа легирующего элемента начинает проявляться уже на стадии синтеза исходной легированной шихты, что приводит к необходимости разработки специального технологического регламента для каждой примеси, как это было при синтезе гомогенно легированной цинком и магнием шихты ниобата лития, несмотря на одинаковое валентное состояние этих примесей [75]. Тонкие особенности дефектной структуры выращенных кристаллов $LiNbO_3$:Mg и $LiNbO_3$:Zn и их фоторефрактивные свойства также имеют существенные отличия, обнаруженные при исследовании спектров ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН-групп [122–125], спектров КРС [64, 71, 83–86,119–121], коноскопических картин и картин ФИРС [64, 71, 83–86,119–126]. Как правило, кристаллы ниобата лития с целью повышения оптической стойкости легируют металлическими примесями (Zn, Mg, Sc….) [64]. В то же время в работах [1–22] уделено особое внимание влиянию неметаллических примесей на процессы кристаллизации, структуру и оптические характеристики кристаллов $LiNbO_3$. Причем при легировании расплава неметаллическим элементом бором существенное изменение свойств кристаллов $LiNbO_3$ происходит при концентрациях легирующей добавки на порядки меньшей, чем при легировании металлическими примесями.

Необходимость систематизации разрозненных экспериментальных данных по легированию $LiNbO_3$ металлическими и неметаллическими примесями сделало актуальным исследование влияния электронного строения примеси на процессы кристаллизации, дефектную структуру и свойства кристаллов. В качестве модельных были выбраны элементы с различной электронной конфигурацией: Mg (s-элемент), Zn (d-элемент), B (p-элемент, неметалл) и Ce (f-элемент). В данном разделе представлены результаты исследований макро- и микроструктуры легированных кристаллов $LiNbO_3$, изучены спектры пропускания и определены эффективные коэффициенты распределения примеси. При обсуждении результатов исследования проведен анализ литературных данных по диаграммам состояния тройных систем Li_2O–Nb_2O_5-оксид примеси и электронным конфигурациям легирующих элементов.

В работах [1, 2] было показано, что структура расплава ниобата лития очень чувствительна к концентрации бора в исходной шихте и его содержание не должно превышать 0.18 вес. %. В противном случае на поверхности расплава будет образовываться вязкая пленка, препятствующая затравливанию, а кристалл $LiNbO_3$:B вырастет с множеством макродефектов, неустранимых методами послеростовой обработки. Выращивание кристаллов

$LiNbO_3$:B из боросодержащих расплавов потребовало новых решений для адаптации обычно используемой технологии роста кристаллов $LiNbO_3$, что затронуло не только технологические параметры роста и внутреннюю оснастку ростовой камеры, но и методы синтеза исходной шихты [2, 5, 22, 27]. В работах [2, 22] при выращивании кристаллов $LiNbO_3$:B, кроме существенных отличий в параметрах ростового процесса от процесса выращивания номинально чистых и легированных металлическими примесями кристаллов $LiNbO_3$, были обнаружены и подробно описаны макродефекты, присущие только кристаллам $LiNbO_3$:B, такие как «каналы» и девиация оптической плотности. Первые представляют собой полые каналы внутри кристаллической були $LiNbO_3$:B сечением ~ 1–200 мкм^2 и средней плотностью дефектов ~ 0–7 мм$^{-2}$, рис. 5.23 а, д. Второй характерный тип макроструктурных дефектов был обнаружен при исследовании полированных пластин $LiNbO_3$:B методом оптической микроскопии. Оптическая микроскопия (ОМ) образцов проводилась с помощью анализатора изображений «Тиксомет» (микроскоп Axio Observer.D1m «Carl Zeiss») в режимах светлого поля и дифференциально-интерференционного контраста (ДИК). Дефекты представляют собой условно цветные пятна различных размеров как результат интерференции поляризованного светового луча на структурных объектах с различной оптической плотностью, рис. 5.23 а.

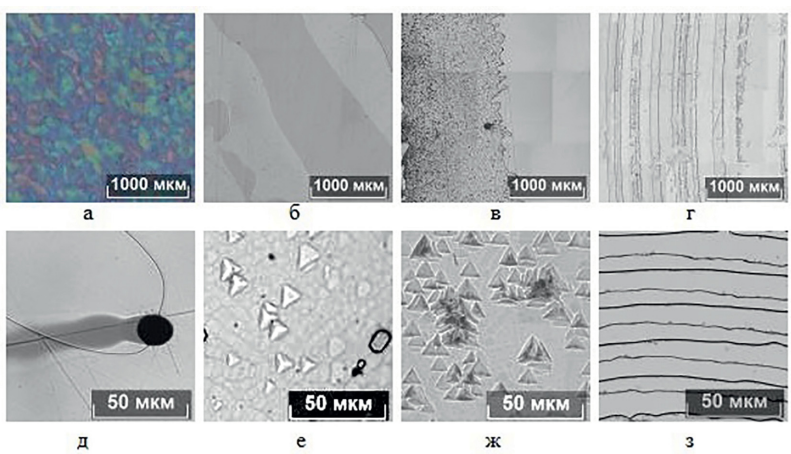


Рисунок 5.23. Макро- и микродоменная структура кристаллов $LiNbO_3$, легированных бором – p-элемент (а, д), магнием – s-элемент (б, е), цинком – d-элемент (в, ж), церием – f-элемент (г, з). Изображения получены с помощью оптической микроскопии в режимах ДИК и светлого поля [126]

Важной особенностью элемента бора является то, что, изменяя структуру расплава и, соответственно, структуру и свойства кристаллов $LiNbO_3$:B, элемент бор входит в кристалл в следовых количествах. Его эффективный коэффициент распределения (K_p) составляет всего ~ $3 \cdot 10^{-5}$ [3, 5, 22], табл. 5.8. Согласно квазитройной диаграмме состояния системы Li_2O–Nb_2O_5–B_2O_3 [42] (рис. 5.6), бор и не должен входить в кристалл $LiNbO_3$:B, поскольку фаза $LiNbO_3$ не имеет области растворимости бора

в твердом состоянии [42], что и объясняет столь низкое значение K_p, рис. 5.24 [125]. Незначительное количество бора может быть механически захвачено динамическим процессом роста кристалла. Квазидвойные диаграммы являются политермическими сечениями общей квазитройной диаграммы состояния систем $Li_2O–Nb_2O_5–B_2O_3$:$LiNbO_3$ – $LiBO_2$ и $LiNbO_3$ – $Li_3B_2O_{4.5}$. Данные сечения имеют простой вид, поскольку содержат лишь по одному двухфазному эвтектическому превращению и не имеют областей растворимости, рис. 5.24 [42, 125]. Такой тип фазовой диаграммы является благоприятным для получения высокосовершенных кристаллов $LiNbO_3$:B, так как кристаллизация идет из двухфазной области и единственной кристаллизующейся фазой является $LiNbO_3$ конгруэнтного состава.

Таблица 5.8. Концентрационные характеристики и особенности дефектной структуры кристаллов $LiNbO_3$ с примесями разной электронной конфигурации

Элемент	B 0.12 вес. % в расплаве	Mg 0.93 вес. % в расплаве	Zn 3.04 вес. % в расплаве	Ce 1.1 вес. % в расплаве
Электронная конфигурация	[He] $2s^2$ $\underline{2p}^1$	[Ne] $\underline{3s}^2$	[Ar] $\underline{3d}^{10}$ $4s^2$	[Xe] $\underline{4f}^2 6s^2$
Радиус иона, пм	23 (+3e)	66 (+2e)	74 (+2e)	103.4 (+3e)
Электроотрицательность	2.01	1.2	1.60	1.2
Первый потенциал ионизации, эВ.	8.29	7.64	9.39	5.65
K_p	3•10-5	0.9	0.77	0.32
ΔC, вес. %	2.2•10-6	0.01	0.095	0
Край поглощения, нм	317	304	312	381
Характерные особенности дефектной структуры	Девиации оптической плотности; дефекты в виде «каналов»	Макродомены; микродомены треугольной и гексагональной формы	Высокая чувствительность дефектной структуры к концентрации цинка в расплаве; склонность к трещинообразованию и формированию второй фазы; макродомены; микродомены треугольной и гексагональной формы	Образование регулярной доменной структуры

Если опираться только на диаграмму состояния и не учитывать радикального изменения структуры расплава при легировании бором, то кристалл, выращенный из такого расплава, должен химически и структурно соответствовать кристаллу, выращенному из нелегированного расплава. В то же время кристалл $LiNbO_3$:B, выращенный из боросодержащего расплава, по количеству точечных дефектов Nb_{Li} ближе к кристаллу $LiNbO_3$ стехиометрического состава и отличается более высоким структурным упорядо-

чением, чем кристалл $LiNbO_3$ конгруэнтного состава [5]. Причиной этого, по-видимому, является электронное строение бора, являющегося сильным комплексообразователем за счет наличия одного электрона на p-подуровне, что обеспечивает высокие энергии ионизации и значения электроотрицательности при малом ионном радиусе, что приводит к существенному изменению структуры боросодержащего расплава.

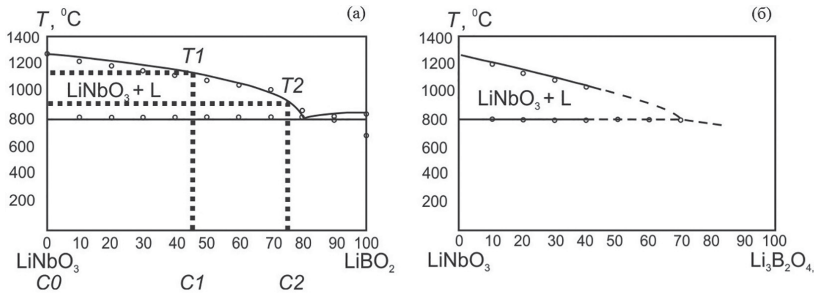


Рисунок 5.24. Политермические разрезы диаграммы состояния квазитройной системы Li_2O-Nb_2O_5-B_2O_3: $LiNbO_3$ – $LiBO_2$ (а), $LiNbO_3$ – $Li_3B_2O_{4.5}$ (б) [6]

Доменная микроструктура кристаллов $LiNbO_3$:B существенно отличается от типичной для кристаллов $LiNbO_3$ картины доменной структуры. В то же время спектр пропускания кристаллов $LiNbO_3$:B практически не отличается от спектров пропускания кристаллов $LiNbO_3$:Mg и $LiNbO_3$:Zn как по коэффициенту пропускания, так и по величине края поглощения, рис. 5.25. Легирование кристаллов $LiNbO_3$ магнием и цинком, имеющими одинаковое валентное состояние, но разную конфигурацию электронной оболочки, дает схожие картины доменной структуры, рис. 5.23 б, в, е, ж. В обоих случаях наблюдается нерегулярность размеров и топологии доменов. Отличие состоит в существенно более сложной структуре доменных границ (развитости доменных стенок) у кристаллов $LiNbO_3$:Zn по сравнению с кристаллами $LiNbO_3$:Mg. Набор основных типов макро- микродефектов в кристаллах $LiNbO_3$:Zn и $LiNbO_3$:Mg сходен и подробно описан в работах [2, 26, 75]. Коэффициент пропускания кристалла $LiNbO_3$:Mg лишь на 1–2 % выше, чем у кристалла $LiNbO_3$:Zn, а край поглощения сдвинут в коротковолновую область на 8 нм, что свидетельствует о незначительных различиях в дефектной структуре электронной подсистемы кристалла, рис. 5.25.

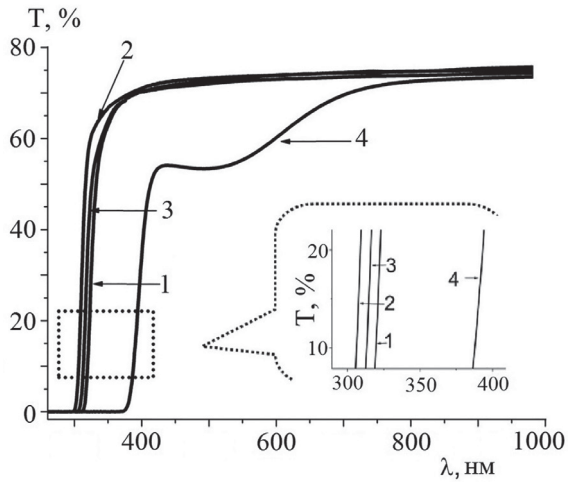


Рисунок 5.25. Оптические спектры пропускания монокристаллов $LiNbO_3$, легированных бором (1), магнием (2), цинком (3), церием (4)

Провести детальное сравнение квазитройных диаграмм состояния систем Li_2O–Nb_2O_5–MgO и Li_2O–Nb_2O_5–ZnO не удалось по причине малого количества работ, посвященных этим системам. Так, система Li_2O–Nb_2O_5–ZnO очень фрагментарно исследовалась только в работах [126, 127]. Системе Li_2O–Nb_2O_5–MgO было уделено несколько большее внимание: наиболее подробные исследования выполнены в работах [128, 129]. К сожалению, упомянутые работы не содержат полного объема информации о фазовых диаграммах тройных систем, но позволяют провести некоторые сравнения. Так, диаграмма состояния системы Li_2O–Nb_2O_5–MgO менее сложна по сравнению с диаграммой системы Li_2O–Nb_2O_5–ZnO [127, 128]. В диаграмме системы Li_2O–Nb_2O_5–ZnO наблюдается большее количество фаз, и они менее стабильны, а концентрационные области существования разных фаз и смесей фаз менее протяженные [127]. Такие физико-химические особенности системы Li_2O–Nb_2O_5–ZnO объясняют наличие большего количества концентрационных порогов при легировании ниобата лития цинком, чем магнием, а также приводят к большей склонности кристаллов $LiNbO_3$:Zn к трещинообразованию и выделению в процессе кристаллизации примесных фаз [75]. Следствием этого является также наличие фазовых напряжений в кристаллах $LiNbO_3$:Zn, что требует использования особых режимов послеростовой термической обработки и монодоменизации кристаллов для избавления от такого напряженного состояния [75, 130].

Для оценки системы расплав-кристалл обычно используют эффективные коэффициенты распределения K_p (см. главу 1), представляющие собой отношение концентрации примеси в кристалле в начальный момент роста и концентрации примеси в расплаве, а также параметр ΔC, характеризующий композиционную однородность кристалла, который определяется как разница концентраций легирующего элемента между конусом и торцом кристалла. Подробно значимость и технологический смысл этих параме-

тров применительно к системам $Li_2O–Nb_2O_5–MgO$ и $Li_2O–Nb_2O_5–ZnO$ обсуждался в работах [23, 75, 131]. В табл. 5.8 приведены величины эффективных коэффициентов распределения Кр и параметров композиционной однородности ΔC для конкретных концентраций примеси в расплаве. В работах [23, 75, 131, 132] установлено, что в широком диапазоне концентраций примеси в расплаве K_p для системы $Li_2O–Nb_2O_5–MgO$ находится в пределах 0.89–1.15, а для системы $Li_2O–Nb_2O_5–ZnO$ – в пределах 0.66–0.87. При этом параметр ΔC также существенно отличается: ~ 0.01 для первой системы и ~ 0.1 для второй, табл. 5.8. Приведенные данные показывают, что в определенном диапазоне концентраций примеси в расплаве $Li_2O–Nb_2O_5–MgO$ коэффициент распределения K_p может быть равен 1. Поэтому, в целом, физико-химические условия для выращивания кристаллов $LiNbO_3$:Mg более благоприятны, чем кристаллов $LiNbO_3$:Zn, что сильно упрощает технологический процесс их получения.

Электронное строение атомов магния и цинка имеют сходство не только в строении внешнего электронного s-уровня, но также и в заполнении внутренних электронных подуровней, табл. 5.8. Вероятно, что этим обусловлено формирование сходных для кристаллов $LiNbO_3$:Mg и $LiNbO_3$:Zn дефектов в электронной подсистеме кристалла, что проявляется, например, в подобии спектров пропускания, рис. 5.25. Различие таких параметров как энергия ионизации, ионный радиус, электроотрицательность позволяют сделать предположение, что ионные комплексы в расплаве, образованные магнием менее прочны, но более подвижны, чем ионные комплексы, образованные с участием цинка. И, как следствие, это влияет на строение ионных комплексов, их диффузионную подвижность и время их жизни и, в итоге, на физические свойства, макро- и микроструктуру выращенных кристаллов $LiNbO_3$:Mg и $LiNbO_3$:Zn.

Диаграмма состояния системы $Li_2O–Nb_2O_5–CeO_2$ в литературе не обнаружена, но если судить по величине $K_p \approx 0.32$, то растворимость оксида церия в $LiNbO_3$ в субсолидусной области невелика. Легирование церием приводит к формированию в кристалле $LiNbO_3$:Ce регулярной доменной структуры (РДС) с высокой степенью периодичности и сравнительно малой величиной периода ~ 7.5 мкм, рис. 5.23 г, з. По-видимому, это связано с электронным строением РЗЭ, поскольку, как правило, при легировании всеми редкоземельными f-элементами в легированных кристаллах $LiNbO_3$ формируются РДС [133–136]. Как известно, у всех РЗЭ электроны f-уровня почти не принимают участия в образовании химических связей, поскольку они экранированы электронами внешних оболочек. При этом они увеличивают ионный радиус, из-за чего энергия ионизации РЗЭ довольно низкая. Образованные с участием РЗЭ ионные комплексы в расплаве и по размерам, и по термодинамическим свойствам отличаются от основных комплексов, составляющих расплав ниобата лития. По-видимому, конкуренция между ними в процессе кристаллизации и приводит к формированию РДС. Фундаментальный край поглощения кристалла $LiNbO_3$:Ce на несколько десятков нанометров сдвинут в длинноволновую область относительно спектров кристаллов $LiNbO_3$, легированных B, Mg и Zn, табл. 5.8 и рис. 5.25. В диапазоне длин волн < ~ 550 нм коэффициент пропускания кристалла составляет

менее 50 %. Это обусловлено образованием при легировании кристалла $LiNbO_3$ церием центров окраски, вносящих вклад как в окрашивание кристалла, так и в его оптическое поглощение.

В работах [75, 131] приводилось подробное обоснование целесообразности использования эмпирического эффективного коэффициента распределения K_p и параметра композиционной однородности кристаллов (ΔC) для важной в технологии кристаллов оценки системы расплав-кристалл. Если коэффициент распределения K_p для исследованной серии легированных кристаллов $LiNbO_3$ явно является функцией электронного строения легирующего элемента, то для параметра ΔC ситуация не столь однозначна, табл. 5.8. Параметр ΔC для всех исследованных кристаллов, кроме кристалла $LiNbO_3$:Zn, имеет весьма малую величину, сопоставимую с погрешностью метода определения концентрации примеси, табл. 5.8. Это показывает высокую концентрационную однородность распределения примеси вдоль оси роста кристалла при отличном от единицы коэффициенте распределения K_p. Объяснение этого факта может быть следующим. При введении легирующего элемента исходный состав шихты ниобата лития перестает быть конгруэнтным (см., например, рис. 5.24, рис. 5.26). Это, в частности, означает, что спектр вариаций ионных комплексов в расплаве по структуре и компонентам сильно увеличивается. Захват расплава происходит в ограниченной зоне вблизи фронта кристаллизации, имеющей постоянную температуру. Следовательно, кристаллизоваться будут те ионные комплексы, для которых эта температура является солидусной (T_{c1}), естественно с учетом некоторого переохлаждения. По мере расходования части объема расплава в оставшемся расплаве соотношение концентраций различных ионных комплексов изменится. Доля комплексов, для которых солидусной температурой является температура T_{c1}, изменится, она станет меньше. Так будет продолжаться до тех пор, пока система не достигнет некоторого критического состояния, при котором концентрация комплексов с солидусной температурой T_{c1} будет недостаточной для роста кристалла с постоянной концентрацией примеси. Это ограничивает долю расплава, которую можно кристаллизовать с получением композиционно однородного кристалла. По достижении описанного критического состояния дальнейшее поведение системы может быть различным: от существенного изменения концентрации примеси в кристалле вдоль оси роста до таких дефектов как ячеистый рост и кристаллизация фазы другого состава [75, 131]. На условия достижения такого критического состояния, а значит, на возможные размеры кристалла с постоянной концентрацией примеси по всему объему кристаллической були влияет множество факторов. Это состав расплава, термодинамика исходных компонентов, графическим выражением которых являются диаграмма состояния, структура расплава, состоящего из ионных комплексов с различными термодинамическими и кинетическими характеристиками, и даже технические возможности (чувствительность и постоянная времени реакции) системы управления и контроля ростового процесса.

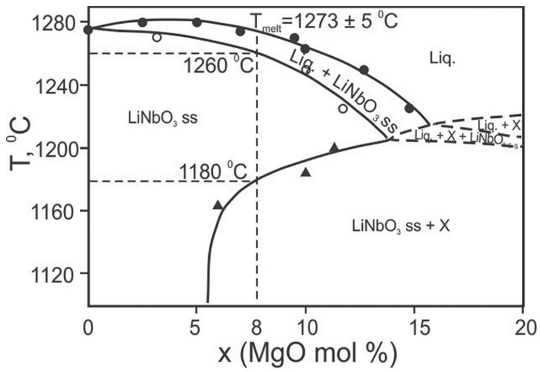


Рисунок 5.26. Система Li_2O–Nb_2O_5–MgO: политермическое сечение, соответствующее постоянному соотношению Li/Nb, равному 48.6/54.2 [127]

Из приведенных выше рассуждений следует важный для технологии легированных кристаллов ниобата лития вывод, заключающийся в том, что из расплава методом Чохральского возможно вырастить кристаллы легированного ниобата лития с равномерным распределением примеси по объему лишь при кристаллизации определенной части расплава. Следовательно, длина и диаметр кристаллической були такого кристалла будет ограничена. В разных системах ограничительные размеры таких структурно и композиционно однородных кристаллов будут отличаться. Причем для разных систем для этого могут быть разные физико-химические причины, выражающиеся в отличии термодинамических параметров систем, то есть в виде фазовых диаграмм. Так, для боросодержащей системы Li_2O–Nb_2O_5–B_2O_3, в которой у ниобата лития нет областей гомогенности ни с бором, ни с его соединениями, по мере роста кристалла будет происходить кристаллизация только чистой фазы $LiNbO_3$, рис. 5.24. Но одновременно будет происходить увеличение содержания бора в расплаве и, как следствие, снижение температуры кристаллизации и достаточно радикальное увеличение вязкости расплава, ограничивающее конвективные потоки в расплаве, рис. 5.24 а. Здесь C0, C1 и C2 – состав расплава или концентрация бора в расплаве, T1 и T2 температура кристаллизации, соответствующая составу расплава C1 и C2. Все это, вероятнее всего, и ограничивает максимально возможную концентрацию бора в расплаве 0.18 вес. %, поскольку увеличение содержания бора до определенной критической концентрации (> 0.18 вес. %) в расплаве приводит к ячеистому росту и другим неустранимым дефектам (например, дефектам в виде «каналов») кристалла $LiNbO_3$:B [2].

Для кристаллов $LiNbO_3$:Zn объем кристаллической були структурно и композиционно однородного кристалла и доля закристаллизовавшегося расплава будут гораздо меньше, чем в случае кристаллов $LiNbO_3$:Mg. Это обусловлено тем, что диаграмма состояния системы Li_2O–Nb_2O_5–MgO существенно менее сложна по сравнению с диаграммой системы Li_2O–Nb_2O_5–ZnO [126, 127]. В системе Li_2O–Nb_2O_5–ZnO наблюдается большее количество менее стабильных фаз, а концентрационные области существования разных фаз и смесей фаз гораздо менее протяженные [127].

Поэтому доля закристаллизовавшегося расплава при получении структурно и композиционно однородного кристалла в системе $Li_2O–Nb_2O_5–ZnO \leq$ ~20 %, а в системе $Li_2O–Nb_2O_5–MgO \leq$ ~ 30 % [23, 75, 131].

Такая доля расплава в системе $Li_2O–Nb_2O_5$–-CeO_2 должна сильно зависеть от исходной концентрации примеси в расплаве и будет существенно меньше, чем в системах с магнием и цинком. Это обусловлено существенно меньшим коэффициентом распределения K_p (табл. 5.8), что приводит к быстрому увеличению концентрации примеси в расплаве и достижению критического состояния, при котором концентрация комплексов с солидусной температурой T_{c1} будет недостаточной для роста кристалла с постоянной концентрацией примеси. Косвенно это подтверждает и формирование периодических доменных структур в кристаллах $LiNbO_3$:Ce, рис. 5.23 г, з.

Таким образом, изложенные выше результаты дают важную информацию для предварительного прогнозирования технологических условий выращивания и качества легированных кристаллов ниобата лития на основе анализа электронного строения этой примеси. При этом *p*-элементы (неметаллы), имеющие более высокую химическую активность за счет большего, чем у металлов, количества валентных электронов, делают расплав более гомогенным на уровне ионных комплексов. Это позволяет выращивать без вхождения примеси в кристалл из конгруэнтного расплава структурно и композиционно однородные кристаллы ниобата лития, имеющие дефектную структуру, близкую к дефектной структуре стехиометрического кристалла. Металлы – *s*- и *d*-элементы, сходно влияют на расплав и свойства кристаллов LiNbO3, формируя при этом непериодические доменные структуры и схожие типы точечных дефектов. Тем не менее различие в электронном строении оказывает влияние как на структуру расплава, так и на физические свойства кристалла и технологические условия роста. Так, при легировании цинком кристаллы $LiNbO_3$:Zn обладают повышенной склонностью к неоднородному вхождению примеси и образованию трещин в результате фазовых напряжений, а также характеризуются дополнительными требованиями к условиям выращивания и послеростовой электротермической обработки кристаллических буль. Металлы *f*-элементов, благодаря своему электронному строению, формируют структуру расплава таким образом, что для получения композиционно однородного кристалла $LiNbO_3$:Ce можно кристаллизовать лишь сравнительно малую долю расплава. В то же время такая структура расплава делает возможным формирование ростовой регулярной доменной структуры в кристаллах $LiNbO_3$, легированных *f*-элементами.

Глава 6

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ

6.1. Сравнительная характеристика условий получения номинально чистых монокристаллов ниобата и танталата лития

Процесс получения монокристаллов ниобата и танталата лития включает последовательное проведение ряда технологических процессов:

– выращивание монокристаллов методом Чохральского из расплава;

– отжиг монокристаллов;

– высокотемпературная термо-электрообработка.

Танталат лития, как и ниобат лития (см. главу 1), согласно фазовой диаграмме [1, 2], представляют собой фазы переменного состава с достаточно широкой областью гомогенности, от 46.0 до 50.4 мол % оксида лития, рис. 6.1. Его конгруэнтный состав [1, 3], как и в случае ниобата лития, отличается от стехиометрического и характеризуется недостатком по литию – 47.89 мол % оксида лития, рис. 6.1. Физические характеристики конгруэнтного и стехиометрического кристаллов также существенно различаются, таблица 6.1.

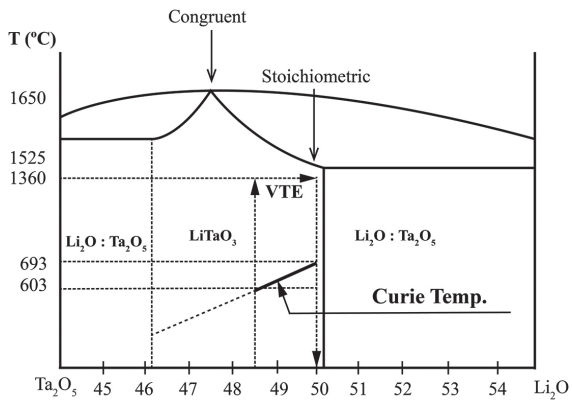


Рисунок 6.1. Фазовая диаграмма танталата лития [2].

Исходными компонентами твердофазного синтеза шихты танталата лития являются карбонат лития марки ОСЧ и пентаоксид тантала. Чистота исходной шихты определяется, главным образом, примесным составом пентаоксида тантала. В зависимости от области применения монокристаллов танталата лития требования к примесному составу пентаоксида тантала и,

следовательно, шихты не одинаковы: степень чистоты исходного сырья для получения оптических монокристаллов на порядок выше, чем для монокристаллов, используемых в акустоэлектронике. В качестве наглядного примера в таблице 6.2 приведены характеристики пентаоксида тантала немецкой фирмы Herman G. Stark, применяемого для приготовления шихты, где содержание катионных и анионных примесей изменяется по мере повышения требований к качеству выращиваемых монокристаллов.

Таблица 6.1. Физические характеристики конгруэнтного и стехиометрического кристаллов танталата лития

	Коэрцитивное поле, (В/м)	Температура Кюри, (°С)	Форма домена	Скорость звука (м/с)	Теплопроводность (Вт/м·К)	Температуропроводность (10^{-4}м^2/с)	Показатель преломления
Конгруэнтный кристалл $LiTaO_3$	21100	603	Тригональная	3294	4.67	0.0156	2×10^{-3}
Близкий к стехиометрическому кристалл $LiTaO_3$	2000	693	Гексагональная		8.78	0.0288	10^{-4}–10^{-5}

Таблица 6.2. Характеристика пентаоксида тантала производства фирмы HGST (ФРГ)

Химический состав		Максимальное содержание, масс %	
Ta_2O_5	99.99 %*	min 99.97 %*	min 99.9 %*
Nb	7	20	250
Al	0.5	1	2
B	0.5	0.5	-
Bi	0.5	1	-
Ca	1	1	10
Cl	30	100	-
Co, Cr, Cu, Mn, Ni	0.5	0.5	2
F	1	1	-
Fe	1	1	10
K	1	1	-
Mg	0.5	1	-
Mo	-	2	-
Na	1	1	-
Pb	0.5	1	-
∑ РЗЭ	1	1	-
S	1	1	-
Si	1	1	50

Su	0.5	1	-
Ti	0.5	3	-
V	0.5	1	2
W	2	2	-
Zr	1	1	-
Потери при прокаливании	≤ 0.01 масс %	≤ 0.02 масс %	≤ 0.2 масс %

Твердофазный синтез шихты танталата лития, как и в случае синтеза шихты ниобата лития [4–6], проводится при температуре 1100 °С. Получаемый в данных условиях продукт является порошкообразным, мелкодисперсным, имеет небольшую насыпную плотность. Это создает определенные трудности при выращивании монокристаллов танталата лития методом Чохральского: дополнительные промежуточные наплавления для обеспечения заданного уровня расплава приводят к значительному увеличению продолжительности ростового цикла, а большое количество газовых включений в сочетание с высокой вязкостью расплава существенным образом осложняет процесс его подготовки перед затравливанием.

Одним из путей стандартизации свойств шихты и увеличения ее насыпного веса является процесс твердофазного синтеза – грануляции. Исследования, направленные на усовершенствование технологии получения шихты [6], показали, что температура грануляции находится в области предплавления танталата лития – 1610–1620 °С.

Высокие температуры грануляции шихты танталата лития требуют применения в печах сопротивления высокотемпературных нагревателей, условие эксплуатации которых предполагают медленные режимы нагрева и охлаждения печей. В качестве альтернативы возможно использование ростовых установок с использованием в качестве контейнера платино-родиевого тигля с платиновой вставкой.

В таблице 6.3 приведены некоторые физико-химические свойства конгруэнтного танталата лития [6].

Таблица 6.3. Основные физико-химические свойства танталата лития

№ п/п	Свойства	$LiTaO_3$
1.	Конгруэнтный состав, мол % Li_2O	47.9
2.	Температура плавления, °С	1650
3.	Плотность расплава, г/см^3	5.32
4.	Плотность кристалла, г/см^3	7.45
5.	Капиллярная постоянная, мм	2.25
6.	Температура Кюри для конгруэнтного состава, °С	680

При выращивании монокристаллов танталата лития методом Чохральского выбор материала тигля является фактором, влияющим на качество выращиваемых кристаллов, поскольку тигель находится в непосредственном контакте с расплавом танталата лития, что приводит к частичному

растворению тигельного материала и в дальнейшем сказывается на свойствах монокристалла.

В отличие от ниобата лития высокая температура плавления танталата лития, см. таблицу 6.3, исключает применение платинового тигля ввиду близости температуры плавления платины ($T_{пл}$ = 1769 °C) и танталата лития. Этот фактор приводит к значительному усложнению и удорожанию процесса получения монокристаллов $LiTaO_3$, а именно: необходимо использовать более высокотемпературные, дорогостоящие сплавы и проводить процесс роста в среде инертного газа, что предполагает иной подход при разработке конструкции теплового узла и выборе конструкции индуктора.

Тигель несет на себе основную нагрузку агрессивного воздействия расплава и имеет максимальные потери драгметаллов при эксплуатации, а также подвержен деформации вследствие неравномерного разогрева, вызванного неоднородностью индукционного поля или резкого охлаждения расплава при возможных аварийных ситуациях, вызванных отключением электроэнергии или сбоями в работе ростового оборудования. Деформация тигля может привести к неконтролируемому искажению симметрии теплового поля, что, как и в случае выращивания монокристаллов ниобата лития, приводит к образованию макродефектов в виде отклонения монокристалла от оси роста, «завинчиванию» були, а также увеличению количества точечных дефектов.

Экран располагается над тиглем с расплавом в области более низких температур, не имеет непосредственного контакта с расплавом, не подвергается деформации и может быть изготовлен из платины. Однако если в случае выращивания ниобата лития он может быть активным, подогреваемым дополнительными витками индуктора, что упрощает процесс формирования температурного градиента, то при выращивании танталата лития во избежание перегрева является пассивным, неподогреваемым и используется лишь как отражающий световое излучение элемент теплового узла. Его типоразмер должен соответствовать типоразмеру тигля.

Высокая плотность кристаллической фазы танталата лития вносит свои коррективы и в конструкцию держателя, предназначенного для крепления затравочного монокристалла. С целью снижения риска падения кристаллов весом более 2 кг в процессе послеростового отжига его конструкция должна обеспечивать крепление затравочного монокристалла диаметром не менее 6 мм. В таблице 6.4 для сравнения представлена технологическая оснастка, используемая при выращивании монокристаллов ниобата и танталата лития методом Чохральского из расплава.

Таблица 6.4. Технологическая оснастка, используемая при выращивании монокристаллов ниобата и танталата лития методом Чохральского

№ п/п		$LiNbO_3$	$LiTaO_3$
1.	Рабочая среда	Воздух	Аргон, азот
2.	Тип индуктора	С дополнительными витками на экран	Без дополнительных витков на экран
3.	Материал тигля	Платина, Pt 99.99	Платинородиевые сплавы Pt Rh10, Pt Rh30 Иридий Ir
4.	– « – экрана	Pt 99.99	Pt 99.99
5.	– « – держателя	Pt 99.99	Pt 99.99
6.	– « – проволоки для заземления тигля	Pt 99.99	Pt Rh10

Тип, размер тигля и экрана определяется исходя из заданных габаритов кристалла. Так, например, при выращивании крупногабаритных монокристаллов ниобата лития ∅ 80 мм с длиной цилиндрической части 80–90 мм и весом до 2200 г используется платиновый цилиндрический тигель с наружным диаметр 120 мм и высотой не менее 100 мм. Для получения монокристаллов танталата лития диаметром не более 40 мм и весом 400 г используется платино-родиевый (Pt Rh10) тигель диаметром 75 мм и высотой не менее 75 мм, при выращивании монокристаллов диаметром 80 мм весом до 3500 г – платино-родиевый (Pt Rh30) тигель диаметром 120 мм и высотой 120 мм.

Высокая рабочая температура процесса выращивания танталата лития предполагает преимущественное использование циркониевой керамики в наиболее горячих зонах теплового узла, поскольку для алундовой керамики T >1550 °C является температурой начала деформации. Поэтому для формирования необходимого температурного градиента алундовая керамика, как правило, используется только в качестве наружной обечайки.

Процесс подготовки расплава и операция затравливания при выращивании монокристаллов $LiTaO_3$ кардинальным образом отличается от затравливания в случае выращивания $LiNbO_3$. Незначительная разница температур плавления сплавов PtRh10, PtRh30 и $LiTaO_3$ исключает перегрев расплава, как в случае с ниобатом лития, позволяющий достаточно быстро избавиться от газовых включений расплава и достичь его гомогенизации. Высокая вязкость расплава препятствует высвобождению газовых включений. В связи с этим в разы увеличивается продолжительность выдержки расплава перед затравливанием. Так, например, продолжительность экспозиции расплава для тигля Ǿ 75 мм составляет не менее 12 часов, в то время как для подготовки расплава ниобата лития достаточно 3 часов. В качестве исходного сырья предпочтительнее использование гранулированной шихты или перекристаллизованного сырья, что значительно улучшает качество расплава и облегчает задачу его гомогенизации.

Технологические режимы выращивания монокристаллов танталата и ниобата лития представлены в таблице 6.5.

Таблица 6.5. Технологические параметры и режимы выращивания монокристаллов танталата и ниобата лития

№ п/п	Параметры процесса и технологические режимы выращивания монокристаллов	$LiTaO_3$			$LiNbO_3$
		[001]	[100]	[100]	[001]
1.	Тигель	Ǿ 75 мм, Pt Rh 10		Ǿ120 мм, Pt Rh 30	Ǿ120 мм, Pt
2.	Диаметр монокристалла, мм	26	40	80	80
3.	Длина цилиндрической части, мм	45	45	80	80
4.	Масса полной загрузки шихты, г	1400	5600	3600	
5.	Вес монокристалла, г	220	450	3500	2200
6.	Доля закристаллизовавшегося расплава, %	16	32	62 %	61 %
7.	Затравочный радиус кристалла, мм	2.5		3.0	2.5–3.0
8.	Высота конуса монокристалла, мм	10	14	25	18
9.	Скорость перемещения, мм/час	2	3	1.2	1.0
10.	Скорость приращения массы, г/час	7.76	30.24	88.1	61.2
11.	Скорость вращения, об/мин	16	12	12	8

Скорости перемещения и вращения монокристаллов подбираются экспериментально, исходя из условий плоского фронта кристаллизации.

Следует отметить, что в данных тепловых условиях фактическая скорость роста монокристаллов танталата лития, выращенных в направлении [001], в несколько раз меньше фактической скорости роста при выращивании танталата лития в направлении [100]. При более высокой скорости роста не удается получать монокристаллически однородные кристаллы $LiTaO_3$. Напротив, для монокристаллов $LiNbO_3$ это направление выращивания является комфортным в отличие от [100]. Малая скорость перемещения, применяемая при выращивании монокристаллов ниобата лития, обусловлена малым осевым градиентом на границе раздела фаз.

Как показал опыт выращивания, монокристаллы танталата лития более критичны к форме и длине конуса, обеспечивающего плавный переход от диаметра затравочного кристалла к диаметру були, чем монокристаллы ниобата лития [6]. Программа автоматического контроля современных ростовых установок позволяет путем задания начального и конечного угла перехода формировать любую форму конуса монокристалла. Различные варианты представлены на рисунке 6.2. Как показал опыт выращивания, в 1, 2, 3 вариантах программы конус имел внутренний изгиб, соответствующий резкому увеличению прироста массы, что приводило к появлению продольных блоков и двойников. В случае 4 обеспечивался плавный, «выпуклый» переход на диаметр цилиндрической части, позволивший предотвратить появление подобных дефектов. Оптимальная форма и длина конуса монокристаллов ниобата лития зависит от ориентации выращиваемых монокристаллов.

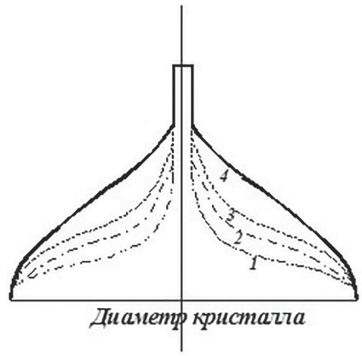


Рисунок 6.2. Форма конуса монокристаллов танталата лития; 1, 2, 3 – не применима; 4 – оптимальная

Отрыв монокристаллов танталата лития от расплава производится после окончания программы «выращивание» на постоянной скорости перемещения. Медленно, в течение 1.5–2 часов, постепенно увеличивают мощность ВЧ-нагревателя для постепенного снижения диаметра растущего кристалла, что обеспечивает плавное снижение теплового потока, проходящего через растущий кристалл, вплоть до его полного отрыва от расплава. При ином варианте отрыва, а именно путем быстрого перемещения вверх при постоянной мощности ВЧ-нагревателя во всех случаях наблюдается мгновенное появление трещин на торцевой части кристалла.

Послеростовой отжиг, как и в случае отжига ниобата лития, производится в автоматическом режиме от фактической мощности ВЧ-нагревателя до момента отключения установки со скоростью 50 град/час. Вследствие более высоких температур выращивания $LiTaO_3$ продолжительность отжига увеличивается.

Монокристаллы танталата лития, выращенные из платино-родиевых тиглей, имеют характерный желтоватый оттенок, появляющийся вследствие частичного растворения родия в расплаве, рис. 6.3. Интенсивность окрашивания увеличивается при увеличении содержания родия в материале тигля. Кроме того, свой вклад в появление окраски монокристаллов вносит инертная среда выращивания, способствующая значительному увеличению количества кислородных вакансий в структуре танталата лития. Восстановлению кислородного баланса способствует длительный дополнительный высокотемпературный отжиг кристаллов, который, как правило, проводится в печах сопротивления в условиях гораздо меньшего температурного осевого и радиального градиента в отличие от послеростового отжига монокристаллов. Для отжига танталата лития требуется более высокая температура и продолжительность процесса, чем для ниобата лития. Кроме того, дополнительная высокотемпературная обработка способствует снятию термоупругих напряжений в объеме були и предотвращению растрескивания при формировании контактных площадок, необходимых для проведения следующего обязательного процесса – ВТЭДО. Сравнительные температурные режимы отжига монокристаллов ниобата и танталата лития представлены в таблице 6.6.

Скорость нагрева и охлаждения, как и в случае ниобата лития составляет 50 град/час. Продолжительность технологической операции, включая нагрев, выдержку и охлаждение монокристаллической були, составляет 78–82 часа в зависимости от вида отжигаемых монокристаллов. Процесс охлаждения от момента отключения печи до полного охлаждения монокристаллов составляет не менее 18 часов.

Таблица 6.6. Температурные режимы отжига монокристаллов ниобата и танталата лития

№ п/п	Этап	Параметры	$LiTaO_3$ Ø 26 мм	$LiTaO_3$ Ø 40 мм	$LiNbO_3$ Ø 80 мм	$LiNbO_3$:Zn Ø 40 мм
1.	Нагрев	Скорость нагрева, град/час	50			
2.	Выдержка	Температура, град	1320	1320	1230	1250
		Продолжительность, час	15	30	30	15
3.	Охлаждение	Скорость охлаждения, град/час	50			

Эффективность и продолжительность высокотемпературной термоэлектрообработки (ВТЭДО), предназначенной для перевода сегнетоэлектрических монокристаллов ниобата и танталата лития в монодоменное состояние, предполагающей приложение постоянного электрического тока к образцу при температуре выше температуры Кюри, с последующим медленным охлаждением под током до температур, на 300–500 °С ниже температуры Кюри, позволяющей обеспечивать принудительную ориентацию доменов в одном направлении, зависит от величины температуры Кюри и способа обеспечения уверенного электрического контакта. Если в случае ВТЭДО диэлектрических монокристаллов ниобата лития ($T_к$ = 1144 °С) рабочая температура процесса позволяет осуществить контакт путем прижатия электрода к промежуточным пластинам прокладкам [6] и этого достаточно для протекания небольшого тока через кристалл во всем температурном диапазоне процесса, то в случае танталата лития ($T_к$ = 680 °С) контакт реализуется более сложным способом [8], а напряжения, обеспечивающие слабый ток, могут достигать 600–1200 В, в зависимости от качества и габаритов монокристалла. На рис. 6.3 представлены монокристаллы танталата лития, выращенные вдоль [001] до и после проведения процессов отжига и ВТЭДО, выращенные из платино-родиевого тигля.

Рисунок 6.3. Монокристалл танталата лития: а – после выращивания; б – после отжига и ВТЭДО

Таким образом, несмотря на то, что при выращивании, отжиге и ВТЭДО ниобата и танталата лития реализуются общие технологические подходы для получения качественных однородных сегнетоэлектрических монокристаллов, разница в физико-химических свойствах расплавов и кристаллов, величине температуры плавления и температуры Кюри накладывает свой отпечаток. Реализация технологии получения монокристаллов танталата лития является более технологически сложным процессом.

6.2. Твердофазный синтез танталата лития

Главной проблемой при получении танталата лития является реализация методов синтеза, позволяющих получить высокочистый (или направленно легированный) однофазный продукт с высокой степенью химической однородности и структурного совершенства, точно заданным соотношением основных компонентов и однородным грансоставом.

Несовершенство процессов синтеза танталата лития сопряжено с трудностью получения конечного продукта строго заданного состава и степени упорядочения кристаллической структуры, что зачастую приводит к образованию примесных фаз. Присутствие таких фаз вызывает образование неоднородностей плотности кластерного типа в монокристаллах и ухудшение физических характеристик устройств функциональной оптики и электроники, изготавливаемых на их основе.

Наиболее распространенный способ получения танталата лития, используемый практически всеми зарубежными и российскими производителями, включает твердофазное взаимодействие пентаоксида тантала с карбонатом лития при нагревании в интервале температур ~700–1100 °C и выше, а также спекание смеси порошков пентаоксидов тантала с перекисными соединениями лития.

Недостаток твердофазного синтеза заключается в сложности получения монофазного конечного продукта с воспроизводимым отношением Li/Ta. Полнота протекания реакции, степень однофазности и состав конечного продукта при этом зависят от величины зерен, однородности смеси, пассивации тех или иных частиц продуктами реакции. Танталат лития имеет широкую область гомогенности на фазовой диаграмме, рис. 6.1. Внутри этой области электрофизические, оптические и нелинейнооптические свойства монотонно изменяются при изменении отношения Li/Ta. При твердофазном синтезе может иметь место неконтролируемое изменение этого отношения в конечном продукте, что обусловлено как неконтролируемой нестехиометрией пентаоксидов тантала по кислороду [9], так и потерей компонентов реакционной твердофазной смеси в процессе длительного высокотемпературного синтеза [10]. Поэтому необходимо учитывать генезис исходного пентаоксида тантала, а также стремиться вести синтез при минимально возможных температурах, позволяющих получить продукт удовлетворительного качества в минимально возможное время.

Другие известные способы получения танталата лития (в частности, из водных перекисных или оксалатных растворов или из алкоголятов или фенолятов тантала и лития [11–15]) далеко не всегда позволяют устранить

недостатки твердофазного синтеза. Остается трудность получения строго заданного соотношения Li/Ta, не всегда удается решить вопрос устранения примесных фаз. Использование органических растворителей ведет к повышенному содержанию углерода в продуктах синтеза, значительно удорожает процесс, делает его экологически небезопасным, особенно при массовом производстве.

Разрабатываемый в последние годы метод синтеза танталата лития в водных растворах электролитов [16] позволяет получить шихту достаточно высокой степени однородности и структурного совершенства, но также не может гарантировать строго заданного соотношения основных компонентов.

Вышеизложенное делает актуальным проведение системного изучения влияния концентрационных, температурных и временных факторов, а также качества исходных продуктов на ход твердофазного взаимодействия при синтезе танталата лития с целью получения однофазного, однородного продукта высокой степени структурного совершенства.

Ниже представлены результаты изучения процессов взаимодействия компонентов при образовании танталата лития (ТЛ) в системе Li_2CO_3–Ta_2O_5 с применением методов термического анализа (ДТА, ТГА), РФА, ИК-спектрометрического и масс-спектрометрического анализов.

Состав и чистота исходных продуктов могут сильно влиять на характер твердофазного взаимодействия. Так, например, присутствие гидроокиси тантала в смеси Li_2CO_3–Ta_2O_5 усложняет картину протекающих процессов и приводит к образованию примесных фаз LiF и Li_4TaO_4F и соответствующему обогащению продуктов реакции пентаоксидом тантала [17]. Присутствие фтора в гидроокиси связано с особенностями одного из технологических процессов получения пентаоксидов тантала. Для работы использовались Li_2CO_3 квалификации ОсЧ и Ta_2O_5 производства ИХТРЭМС высокой чистоты с содержанием катионных примесей не выше $5\cdot10^{-4}$ мас. % и содержанием фтора ~$(3–5)\cdot10^{-2}$ мас. %.

В процессе взаимодействия в смесях Li_2CO_3:Ta_2O_5 = 1:1 ТЛ не является единичным продуктом [18–20]. Наряду с ним могут образовываться танталаты других составов α-Li_3TaO_4, β-Li_3TaO_4 и $LiTa_3O_8$. Они вступают во взаимодействие между собой и с исходными компонентами, так что в целом синтез описывается рядом последовательно-параллельных реакций. С целью конкретизации отдельных стадий проведена обработка кинетических данных с помощью формально-кинетической процедуры методом приведенного времени [21]. Для расчета степени превращения α были использованы результаты масс-спектрометрических исследований кинетики выделения CO_2 в процессе взаимодействия, выполненных в поли- и изотермических условиях [22]. Исследования проводились с помощью масс-спектрометра МХ-1307М. Навеску, содержащую Li_2CO_3:Ta_2O_5 в мольном отношении 1:1, помещали на дно глухого никелевого патрубка, открытый конец которого присоединяли к ионному источнику. Патрубок нагревался трубчатой электропечью сопротивления. Измерение температуры осуществлялось хромель-алюмелевой термопарой. Запись температуры, ионных токов летучих компонентов велась с помощью двухканального потенциометра. При

обработке данных учитывалась поправка на фоновый сигнал прибора. Так как считается, что выделение CO_2 обусловлено только химическим взаимодействием Ta_2O_5 и промежуточных продуктов реакции с Li_2CO_3 [19, 20], то отношение выделившегося при данной температуре CO_2 к его полному количеству в смеси представляет собой степень превращения.

На рис. 6.4 приведена политерма парциального давления CO_2 в системе Li_2CO_3–Ta_2O_5 = 1:1. На политерме давления CO_2 прослеживается только один максимум при температуре ~700–720 °C, рис. 6.4. Результаты обработки данных по кинетике взаимодействия (см. табл. 6.7) свидетельствуют, что в интервале температур, совпадающем с максимумом на политерме давления CO_2, процесс лимитируется зародышеобразованием. Это свидетельствует о том, что зародышеобразование происходит не мгновенно и непрерывно, а может быть случайным процессом, не обеспечивающим быстрого роста реакционной поверхности.

Сам процесс зародышеобразования является сложным и может лимитироваться кинетическими и диффузионными стадиями [21]. Можно сделать вывод, что Ta_2O_5 обладает несколько меньшей реакционной способностью по отношению к Li_2CO_3, чем Nb_2O_5. На эту мысль наводит также и то, что по данным ИК-спектроскопии определенное количество Li_2CO_3 сохраняется в реакционной смеси по крайней мере до 900 °C, рис. 6.5.

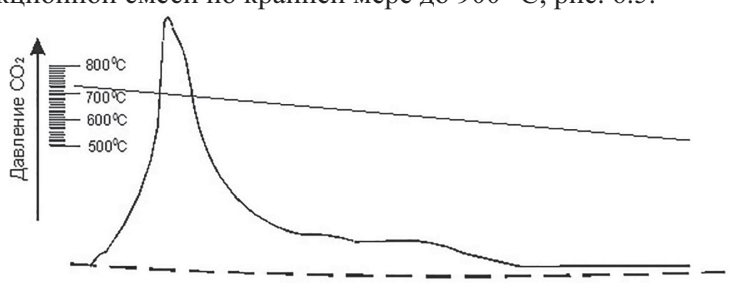


Рисунок 6.4. Масс-спектрометрическое исследование давления CO_2 при взаимодействии в системе Li_2CO_3–Ta_2O_5 = 1:1. Политерма давления CO_2

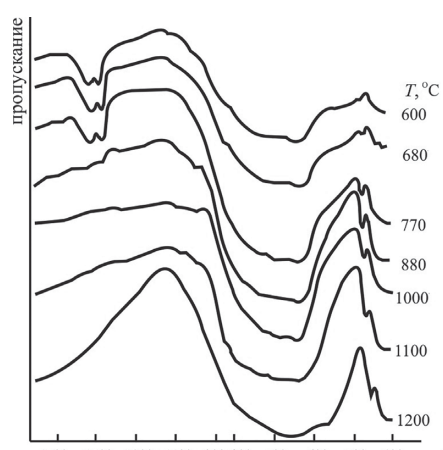


Рисунок 6.5. ИК-спектры спеков системы Li_2CO_3–Ta_2O_5

Площадь под кривой политермы (рис. 6.3) соответствует полному количеству CO_2, выделившемуся в результате взаимодействия в твердой фазе, а площадь под кривой изотермы соответствует количеству CO_2, выделившемуся при данной температуре. Отношение этих площадей, каждая из которых нормируется на единицу массы навески смеси, представляет собой степень превращения α. Аналогичным образом могут быть рассчитаны степени превращения α(t) для каждого момента времени той или иной изотермы давления.

Из методических особенностей расчета необходимо отметить способ определения начала времени взаимодействия. Так как изотермические условия устанавливались не мгновенно, то первоначальное увеличение парциального давления соответствует этим переходным условиям. «Нормальному» течению взаимодействия отвечает спадающий участок кривой после максимума (время t_m). Значение $\alpha \cdot t_m$ в случае «мгновенного» создания изотермических условий достигается через время от начала взаимодействия, меньшее t_m. Путем экстраполяции зависимости α(t) до пересечения с осью t определялось начало взаимодействия, от которого надо вести отсчет времени. По этой шкале находится момент $t_{\alpha k}$, соответствующий заданной степени превращения α_k. Дальнейшую обработку проводили в соответствии с рекомендациями [21, 23]. При этом сравнивались экспериментальные зависимости $\alpha(t/t_{\alpha k})$ с теоретическими. На рис. 6.6 представлены результаты такой обработки, более детально систематизированные в таблице 6.7.

Таблица 6.7. Результаты обработки данных по кинетике взаимодействия методом «приведенного» времени

T, °C	$t / t_{\alpha k}$	Механизм лимитирующей стадии взаимодействия
1	2	3
Li_2CO_3 : Ta_2O_5		
600 ÷ 630 °C		
623	$t / t_{0.05}$	В начале взаимодействия процесс лимитируется химической реакцией: $R_{1(\alpha)} = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K_R \cdot t$.
625	$t / t_{0.05}$	Далее, начиная с α = 0.12 ÷ 0.18 график $\alpha = f(t / t_{0,05})$ слегка отклоняется в сторону от теоретической кривой $D_2(\alpha) = 1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} = K_{D2} \cdot t$.
650 ÷ 660 °C		
652	$t / t_{0.15}$	Процесс до α ≈ 0.2 лимитируется химической реакцией.
658	$t / t_{0.2}$	Переход в диффузионную область начинается с α > 0.2 и проявляется в значительном отклонении графика зависимости $\alpha = f(t / t_{0.2})$ в сторону теоретической кривой $D_2(\alpha)$.
690 ÷ 720 °C		
693	$t / t_{0.5}$	Процесс вплоть до α = 1 лимитируется химической реакцией.
700 712	$t / t_{0.5}$ $t / t_{0.5}$	При T ≥ 700 °C вплоть до α ≥ 0.6 ÷ 0.7 процесс лимитируется зародышеобразованием, описываемым уравнением Ерофеева-Авраами $A_1(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = K_{E\text{-}A} \cdot t$.

Следует отметить, что одновременное течение последовательно-параллельных процессов, влияние дисперсности и механоактивации смеси вли-

яют на ход экспериментальных кривых и их неполное соответствие указанным в таблице теоретическим зависимостям. Кроме того, достижение степени превращения α = 1, определяемой выделением CO_2, не означает получения конечного продукта реакции $LiTaO_3$, соответственно. По окончании выделения CO_2 имеется смесь танталатов различных составов. Следует также отметить, что характерные температуры разных этапов взаимодействия в зависимости от условий проведения эксперимента (дисперсности и механоактивации смеси, скорости нагрева и т. д.) могут незначительно изменяться, но сама последовательность этих этапов сохраняется.

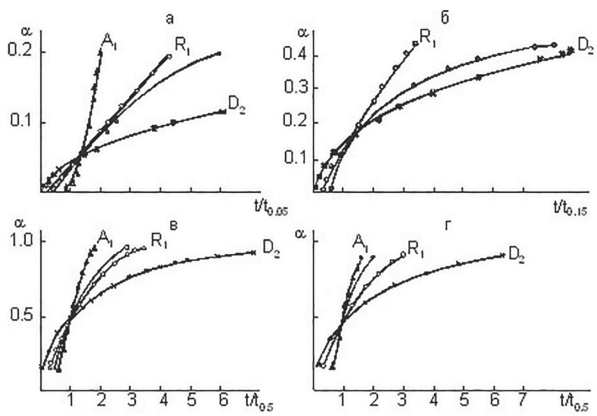


Рисунок 6.6. Обработка кинетических данных взаимодействия в системе Li_2CO_3–Ta_2O_5. а – T = 623 °C; б – T = 652 °C; в – T = 693 °C; г – T = 712 °C; A_1, R_1 и D_2 – теоретические зависимости

Взаимодействие в смеси Li_2CO_3:Ta_2O_5 протекает достаточно сложно. В качестве первого продукта взаимодействия по данным РФА в смесях с соотношением карбоната и пентаоксида 1:3 и 3:1 выступает танталат лития, табл. 6.8. Тем не менее в результате взаимодействия при более высоких температурах появляются в качестве основных продуктов реакции $LiTa_3O_8$ и β-Li_3TaO_4, α-Li_3TaO_4 соответственно, табл. 6.8. Низкотемпературная фаза β-Li_3TaO_4 изоструктурна соединению Li_4NbO_4F, описанному в работе [24]. Существование двух структурных модификаций Li_3TaO_4 отмечается также в работах [25, 26].

Таблица 6.8. Фазовый состав прокаленных образцов системы Ta_2O_5:Li_2CO_3

T °C	Фазовый состав образцов при	
	3:1	1:3
600	$LiTaO_3$, Ta_2O_5	$LiTaO_3$, Ta_2O_5
700	$LiTaO_3$, Ta_2O_5	β-Li_3TaO_4, $LiTaO_3$
800	$LiTaO_3$, Ta_2O_5	β-Li_3TaO_4, $LiTaO_3$ (следы)
900	$LiTaO_3$, Ta_2O_5	β-Li_3TaO_4, $LiTaO_3$ (следы)
1000	$LiTaO_3$, Ta_2O_5, $LiTa_3O_8$	α-Li_3TaO_4, $LiTaO_3$ (следы)
1100	$LiTaO_3$, Ta_2O_5, $LiTa_3O_8$	α-Li_3TaO_4, $LiTaO_3$ (следы)
1200	$LiTaO_3$, Ta_2O_5 (следы)	α-Li_3TaO_4

Эти фазы появляются в значительных количествах при взаимодействии в смесях $LiTaO_3$–Li_2CO_3, $LiTa_3O_8$–Li_2CO_3, Li_3TaO_4–Ta_2O_5, табл. 6.9.

Таблица 6.9. Результаты взаимодействия возможных продуктов реакции с исходными компонентами и между собой по данным РФА (система Li_2CO_3–Ta_2O_5)

Исходные компоненты	T °C синт.	Li_2CO_3	Ta_2O_5	$LiTaO_3$	Li_3TaO_4	$LiTa_3O_8$
Li_3TaO_4 +	550		XXXX	x	XXXX	
Ta_2O_5	600		XXXX	X	XXXX	
	700		XX	XXXX	XXX	XXX
	800		X	XXXXX	x	XXX
	900		X	XXXXX	x	
	1000		X	XXXXX		
Li_3TaO_4 +	550			X	XXXX	XXXX
$LiTa_3O_8$	600			XX	XXX	XXXX
	700			XXXX	XX	XX
	800			XXXXX	X	X
	900			XXXXX	X	
	1000			XXXXX		
$LiTaO_3$ +	550		XXXX	XXXX		
Ta_2O_5	600		XXXX	XXXX		
	700		XXXX	XXXX		
	800		XXXX	XXXX		
	900		XXXX	XXXX		
	1000		XXXX	XXXX		
$LiTaO_3$ +	550	XXX	X	XXX		XXXX
Li_2CO_3	600	XXX	X	XXX		XXXX
	700	XX	X	XX		XXXX
	800			XXXX	XXX	XX
	900			XXXXX	XXX	
	1000			XXXX	XXXX	
Li_3TaO_4 +	550	XXX		X		XXXX
Li_2CO_3	600	XXX		X		XXXX
	700	x		XXXX		XXX
	800			XXXX	XX	XX
	900			XXXXX	XXX	XX
	1000			XXXXX	XX	

Примечание: Число знаков X характеризует количество фазы. XXXXX – основная фаза, x – следы.

Тем не менее при соотношении Li_2CO_3:Ta_2O_5 = 1:1 основным продуктом реакции, начиная с 550–600 °C, оказывается танталат лития. Остальные воз-

можные фазы обнаруживаются лишь в весьма незначительном количестве в определенных температурных интервалах взаимодействия: $LiTa_3O_8$ – после прокаливания смеси при 600, Li_7TaO_6 – при 700, α-Li_3TaO_4 – при 900 °С, табл. 6.10.

Таблица 6.10. Результаты РФА смесей Li_2CO_3 – y·Ta_2O_5 – (1–y)·Nb_2O_5 различного состава в зависимости от температуры, время спекания 1 час

T °C	y	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Li_2CO_3	$LiNbO_3$–$LiTaO_3$	$LiNb_3O_8$	$LiTa_3O_8$	Li_3NbO_4	Примечание
600	0		X	XXX	XXXX	XX			
	0.1		X	XXX	XXXX	XX			
	0.3	XX	X	XX	XXXXX	X			
	0.5	XX	X	x	XXXXX	x	X		
	0.7	XXX	X	X	XXXXX	X	x		
	0.9	XXX	x	XX	XXXXX		x		
	1.0	XXX		XX	XXXXX		x		
700	0		X	x	XXXXX	X		XXX	
	0.1	x	X	X	XXXXX	X		XXX	
	0.3	XX	X	x	XXXXX	X		XX	
	0.5	XXX	X	x	XXXXX	X		X	
	0.7	XXX	X	x	XXXXX	X			
	0.9	XXX	x	x	XXXXX	x			
	1.0	XXX		x	XXXXX				Li_7TaO_6 x
800	0		x		XXXX	XX		XXXX	
	0.1			x	XXXXX	X		XXXX	
	0.3				XXXXX	X		XXX	
	0.5	XX			XXXXX	X		XXX	
	0.7	XXX			XXXXX	X		XX	
	0.9	XXX			XXXXX	X		x	
	1.0	XXX			XXXXX				
900	0		x		XXXX	X		XXX	
	0.1				XXXXX	X		XXX	
	0.3				XXXXX	X		XX	
	0.5	XX			XXXXX	X		X	
	0.7	XX			XXXXX	x		X	
	0.9	XX			XXXXX				
	1.0	XXX			XXXXX				Li_3TaO_4 x
1000	0				XXXXX	x		XX	
	0.1				XXXXX	x		XX	
	0.3				XXXXX			X	
	0.5	x			XXXXX			x	
	0.7	x			XXXXX			x	

T °C	y	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Li_2CO_3	$LiNbO_3$–$LiTaO_3$	$LiNb_3O_8$	$LiTa_3O_8$	Li_3NbO_4	Примечание
	0.9	x			XXXXX				
	1.0	X			XXXXX				
1100	0				XXXXX			X	
	0.1				XXXXX			X	
	0.3				XXXXX			X	
	0.5				XXXXX			x	
	0.7				XXXXX			x	
	0.9				XXXXX				
	1.0				XXXXX				

Примечание. При проведении РФА изоструктурные фазы $LiTaO_3$, $LiNbO_3$ не различались, число знаков X характеризует количество фазы. XXXXX – основная фаза, x – следы.

Это может показаться странным, так как по данным РФА $LiTaO_3$ уже при 550 °C активно реагирует с Li_2CO_3. Причем первым и основным продуктом реакции является вплоть до 700 °C $LiTa_3O_8$ и только при 800 °C появляется β-Li_3TaO_4, который при 900 °C переходит в α-Li_3TaO_4. При 1000 °C α-Li_3TaO_4 – основная фаза. В свою очередь $LiTa_3O_8$ и α-Li_3TaO_4 гораздо менее активно реагируют с Li_2CO_3, Ta_2O_5 и между собой. $LiTaO_3$ начинает интенсивно образовываться в смесях только при 700 °C. Следует также отметить, что $LiTaO_3$ не реагирует с Ta_2O_5 по крайней мере до 1000 °C, табл. 6.9. Следы Ta_2O_5 прослеживаются в смеси с соотношением компонентов 1:1 вплоть до 1000 °C, а 3:1 вплоть до 1200 °C, табл. 6.4.

Таким образом, несмотря на возможность образования иных соединений, основным продуктом реакции в смеси Li_2CO_3–Ta_2O_5 оказывается танталат лития.

Процесс образования танталата лития не имеет ярко выраженного стадийного характера, как при синтезе $LiNbO_3$ в смеси Li_2CO_3–Nb_2O_5. Так на кривой ДТА неизменно при разных скоростях нагревания прослеживается один эндотермический эффект, совпадающий по температуре с плавлением Li_2CO_3. Причем за эндотермическим эффектом не следует экзотермический эффект, соответствующий перекристаллизации продуктов реакции, рис. 6.7.

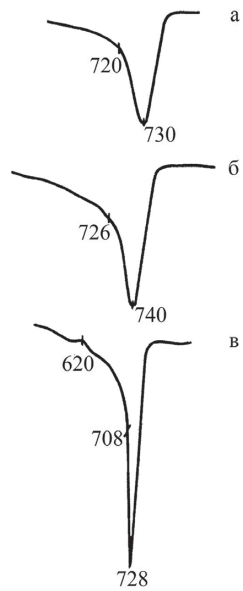


Рисунок 6.7. Термограммы смеси $Li_2CO_3 + Ta_2O_5$; а – $V_{нагр.}$= 5°/мин.; б – $V_{нагр.}$= 10°/мин.; в – $V_{нагр.}$= 20°/мин

Как уже говорилось ранее, при достаточно длительном прокаливании смеси Li_2CO_3:Ta_2O_5 = 1:1 при 1000 °С единственным продуктом оказывается $LiTaO_3$. То есть нет необходимости в медленных диффузионных процессах образования конечного продукта из промежуточных, как это имеет место при синтезе $LiNbO_3$. Можно считать, что основным продуктом во всем температурном интервале взаимодействия является танталат лития. В интервале температур 500–600 °С может образовываться некоторое количество $LiTa_3O_8$:

$$Li_2CO_3 + 3Ta_2O_5 \rightarrow 2LiTa_3O_8 + CO_2 \qquad (6.1)$$

или, если принимать во внимание данные РФА (табл. 6.9), при взаимодействии карбоната лития с $LiTaO_3$. При температуре 900 °С в реакционной смеси методом РФА отмечены следы α-Li_3TaO_4, который образуется по реакции

$$3Li_2CO_3 + Ta_2O_5 \rightarrow 2Li_3TaO_4 + 3CO_2 \qquad (6.2)$$

либо

$$LiTaO_3 + Li_2CO_3 \rightarrow Li_3TaO_4 + CO_2 \qquad (6.3)$$

Эти продукты образуются в весьма незначительных количествах и не играют той роли в ходе процесса, как $LiNb_3O_8$ и Li_3NbO_4 при синтезе $LiNbO_3$.

6.3. Получение гранулированной шихты танталата лития

Поскольку в промышленности используются кристаллы $LiTaO_3$ конгруэнтного состава, как наиболее однородные по составу (и, соответственно, по свойствам), чрезвычайно важной технологической проблемой является получение химически гомогенной и монофазной шихты танталата лития точно заданного (конгруэнтного) состава. Одной из причин разброса состава шихты при синтезе может быть неконтролируемый дефицит кислорода в исходном пентаоксиде тантала. Несмотря на то, что использование низкотемпературных модификаций пентаоксида тантала может несколько облегчать ход ТФВ, для стабилизации состава синтезируемой шихты предпочтительнее переводить их в высокотемпературную форму путем высокотемпературного прокаливания.

Анализируя данные РФА, ДТА, ТГ, ИК-спектроскопии, а также результаты обработки кинетики реакций с помощью формально-кинетической процедуры, рассмотренные в предыдущем разделе, можно предложить следующие режимы синтеза однофазной, химически однородной шихты танталата лития.

1. Отжиг пентаоксида тантала при температуре 1150 °C в течение 2 часов. Это позволит существенно понизить концентрацию технологических примесей в пентаоксиде (F^- или Cl^- в зависимости от способа производства пентаоксида). Кроме того, при высокотемпературном отжиге происходит стабилизация пентаоксидов в высокотемпературной полиморфной модификации, что сводит погрешность при взвешивании исходной реакционной смеси (Li_2CO_3:Ta_2O_5), связанную с дефицитом кислорода в Ta_2O_{5-x} к небольшой постоянной систематической ошибке.

2. Просушивание исходного карбоната лития до постоянного веса путем прокаливания в сушильном шкафу при 250 °C в течение 2 часов.

3. Взвешивание исходной реакционной смеси (Li_2CO_3:Ta_2O_5) с концентрацией [Li_2O] = 47.9 мол. %, что соответствует составу конгруэнтного плавления.

4. Смешение и гомогенизация реакционной смеси в смесителе «пьяная бочка».

5. Легкое «подпрессовывание» смеси в тигель при помощи пуансона из органического стекла.

6. Синтез шихты в следующем температурном режиме:

а) нагрев от $T_{комн.}$ до 720 °C в течение 1.5 часа;

б) выдержка при ~720–725 °C в течение одного часа, что позволяет интенсифицировать процесс химического взаимодействия в присутствии жидкой фазы (плавление карбоната лития);

в) нагрев от ~720 °C до 1100 °C в течение 1 часа.

7. Выдержка при 1100 °C в течение 2 часов. При этой температуре завершается синтез и происходит компактирование шихты танталата лития.

Важной технологической задачей является также повышение насыпного веса шихты путем ее грануляции. Необходимость получения гранулированной шихты для производства монокристаллов ТЛ обусловлена двумя основными факторами:

1. Возможностью неполного прохождения твердофазного взаимодействия даже при прокаливании шихты при температуре 1100 °С, особенно в случае синтеза больших количеств исходной смеси в замкнутом объеме (смесь «подпрессованная» в тигель), когда газоотвод из реакционной зоны затруднен. При этом в шихте наблюдается, например, появление примесных фаз, обогащенных по танталу ($LiTa_3O_8$) и, соответственно, остается некоторое количество непрореагировавшего щелочного компонента. Последнее приводит к коррозии платинового тигля в процессе наплавления и появлению в расплаве платины (до 0.03 вес. %). Расплав при этом чернеет. Процедура высокотемпературной грануляции во всех случаях приводит к получению однофазного, гомогенного (вследствие интенсификации диффузионных процессов в температурной области предплавления) продукта с однородным грансоставом. Образование в шихте крупных (до 1 мм), отделенных друг от друга гранул, снимает проблему газоотвода из реакционной зоны, и синтез проходит наиболее полно. Кроме того, было отмечено, что процедура грануляции приводит к определенной «стандартизации» свойств шихты различного происхождения (за исключением, разумеется, примесного состава по катионной составляющей). В то же время высокотемпературный отжиг шихты (~1250 или 1610 °С) не приводит к заметному испарению лития. Состав гранулированной шихты, определяемый по $T_{Кюри}$ (измеренной методами ДТА) в пределах ошибки измерения соответствовал составу исходной порошковой шихты.

2. Вторым фактором является экономическая целесообразность использования гранулированной шихты, вследствие ее высокого насыпного веса по сравнению порошковой шихтой. Так, для подготовки цилиндрического тигля диаметром 120 мм к выращиванию монокристалла при использовании порошковой шихты требуется 4 наплавления. Для пополнения убыли расплава после выращивания кристалла требуется 2 наплавления. Таким образом, в технологически приемлемом цикле выращивания семи кристаллов из данной загрузки общее число наплавлений составляет шестнадцать. Помимо ускоренной амортизации платины, затрат на электроэнергию и дополнительных потерь времени, это приводит к необходимости увеличения количества платиновой оснастки, используемой в процессе выполнения определенной производственной программы. Подобная ситуация с экономической точки зрения является неприемлемой. С целью оптимизации технологии ТЛ были подробно исследованы закономерности получения гранулированной шихты с высоким насыпным весом. Сама возможность ее получения обусловлена реологическими закономерностями спекания порошковых компактов, которые определяют температурные области уплотнения заготовок и перекристаллизации зерен, сопровождающейся резким увеличением их размеров.

С целью оптимизации технологии монокристаллов ТЛ были подробно исследованы закономерности получения гранулированной шихты ТЛ с высоким насыпным весом. Для ТЛ температура аномальной рекристаллизации находится в температурной области предплавления (1610–1620 °С). Эксперименты проводились с целью определения температурных и временных режимов процесса, а также с целью определения условий получения

гранулированной шихты с максимальным насыпным весом. Всего было проведено порядка 30 экспериментов по грануляции.

Было установлено, что максимальный насыпной вес гранулированной шихты, больший в 2.4–2.45 раза насыпного веса порошковой шихты, получается при грануляции спеченных таблет ТЛ. Насыпной вес такой шихты составляет ~5.7 г/см^3. При грануляции предварительно синтезированной порошковой шихты ТЛ насыпной вес гранулированной шихты был в 2.25 – 2.3 раза выше, чем у исходной порошковой. И, наконец, при получении гранулированной шихты из смеси Li_2CO_3–Ta_2O_5 в едином цикле синтез-грануляция ее насыпной вес оказался только в 2.1–2.2 раза выше, чем у порошковой шихты. Таким образом, максимальный насыпной вес гранулированной шихты может быть достигнут при использовании таблет ТЛ, а наименьший в цикле синтез-грануляция из смеси Li_2CO_3–Ta_2O_5. Температура грануляции во всех случаях находится в области предплавления и составляет 1610–1620 °С. Время выдержки при максимальной температуре при грануляции таблет – 1.5 часа, порошковой шихты – 2 часа, и смеси пентаоксида тантала и карбоната лития – 2.5 часа. Температурно-временные режимы процессов приведены на рис. 6.8, рис. 6.9.

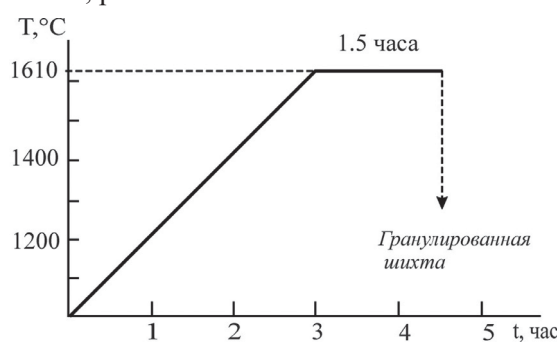


Рисунок 6.8. Режим получения гранулированной шихты из таблет ТЛ

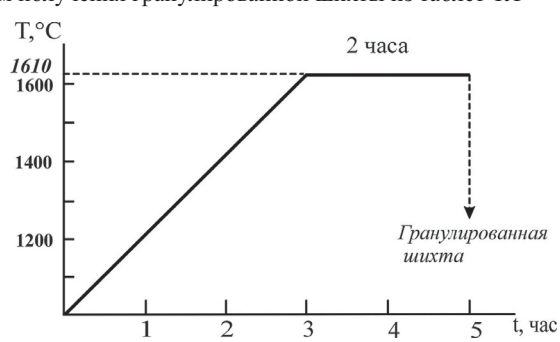


Рисунок 6.9. Режим получения гранулированной шихты из порошковой шихты ТЛ

Наибольший насыпной вес может быть достигнут при получении гранулированной шихты из таблет или порошковой шихты ТЛ. Эти способы не могут быть рекомендованы, поскольку требуют двух циклов нагрев-охлаждение. При этом процесс грануляции шихты существенно удлиняется, что заметно снижает производительность синтеза шихты.

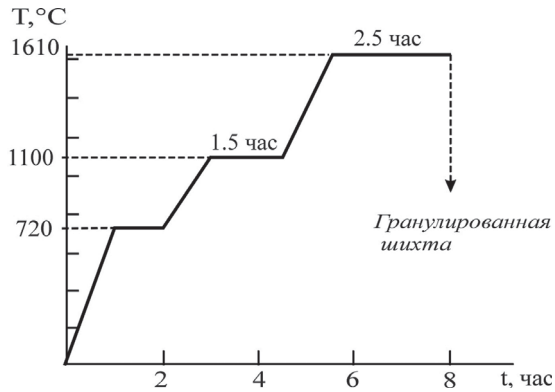


Рисунок 6.10. Режим получения гранулированной шихты из смеси Li_2CO_3–Ta_2O_5

Были проведены опытно-промышленные испытания всех способов грануляции: из таблет, шихты и смеси Li_2CO_3–Ta_2O_5. При использовании гранулированной шихты, полученной в едином цикле синтез-грануляция из смеси Li_2CO_3–Ta_2O_5 даже при том, что такая шихта имеет меньший насыпной вес, чем полученная из таблет или предварительно синтезированной шихты, было существенно снижено количество наплавлений. В технологически приемлемом цикле при выращивании 7 кристаллов из одной загрузки количество наплавлений составляет 8, что в два раза меньше, чем при использовании порошковой шихты. Исходя из вышеизложенного нами было рекомендовано осуществлять синтез и грануляцию в одном технологическом цикле из смеси Li_2CO_3–Ta_2O_5 по схеме, приведенной на рис. 6.10.

Существенным отличием получения гранулированной шихты ТЛ является необходимость проведения процесса не в печах сопротивления, а печах с индукционным нагревом (например, ростовых установках «Кристалл 2»). Высокая температура грануляции шихты танталата лития (~1620 °С) требует применения в печах сопротивления высокотемпературных нагревателей, условия эксплуатации которых предполагают медленные режимы нагрева и охлаждения печей. Это приводит к тому, что среднее время получения одной партии гранулированной шихты ТЛ примерно 80–100 часов (в зависимости от типа нагревателей и конструкционной керамики печи), что нецелесообразно с экономической точки зрения. Был предложен и опробован метод грануляции шихты ТЛ непосредственно в ростовых установках. При этом за одни сутки в ростовой установке может быть проведено два цикла грануляции. Производительность метода определяется объемом используемого тигля. Нами была использована платиновая оснастка, но поскольку предельные температурные режимы эксплуатации платины составляют ~1500–1600 °С, использование платины при массовом производстве неприемлемо. Оптимальным является использование иридиевых или платинородиевых тиглей с платиновой вставкой. В последнем случае процесс может проводиться на воздухе (в отличие от использования иридиевых тиглей, эксплуатация которых должна проходить в атмосфере инертного газа, что существенно удорожает процесс). Поскольку грануляция шихты не предполагает получения расплава, платинородиевый тигель с платиновой вставкой

может использоваться весьма длительное время (без получения механических повреждений). Применение иридиевых тиглей неприемлемо также по причине их хрупкости. В процессе удаления гранулированной шихты из тигля он подвергается определенным механическим воздействиям (имеется в виду легкое постукивание по стенкам тигля с целью разрушения компакта гранулированной шихты).

6.4. Электрические характеристики кристаллов танталата лития

6.4.1. Диэлектрическая нелинейность, спектральные характеристики и процессы монодоменизации полидоменных монокристаллов танталата лития

Танталат лития относится к числу хорошо изученных сегнетоэлектриков [1–3, 7, 27–29]. Однако многие свойства кристаллов, весьма существенные, для их практического применения требуют более тщательного рассмотрения. В частности, представляются важными сравнительные исследования свойств моно- и полидоменных монокристаллов, позволяющие выяснить условия получения устойчивого монодоменного состояния, отработать воспроизводимые режимы монодоменизации и оценить степень полидоменности.

Исследования диэлектрических свойств и релаксации спонтанной поляризации в широкой области температур вблизи фазового перехода в параэлектрическую фазу (ПЭ), проведенные в работах [27, 29], являются фундаментальной основой выбора условий процедуры монодоменизации кристаллов, а сравнительное изучение спектров КРС поли- и монодоменных образцов может быть достаточно надежным методом контроля степени полидоменности кристаллов [30]. Температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ε_{33} поли- и монодоменных кристаллов танталата лития (ТЛ), исследованные на частоте 1 кГц при различных амплитудах измерительного поля, показали, что для полидоменных образцов закон Кюри-Вейсса выполняется в СЭ-фазе в диапазоне $T_c - T \leq 150$ К при амплитуде измерительного поля, не превышающей 1 В/см. Увеличение амплитуды поля приводит к существенному отклонению температурной зависимости ε_{33}^{-} от закона Кюри-Вейсса, рис. 6.11. Измерения, проведенные на монодоменных образцах в режиме нагревания от комнатной температуры, показали, что закон Кюри-Вейсса в интервале $T_c - T < 150$ К выполняется при амплитудах измерительного поля, значительно превышающих 1 В/см ($E_{изм.} \leq 50$ В/см).

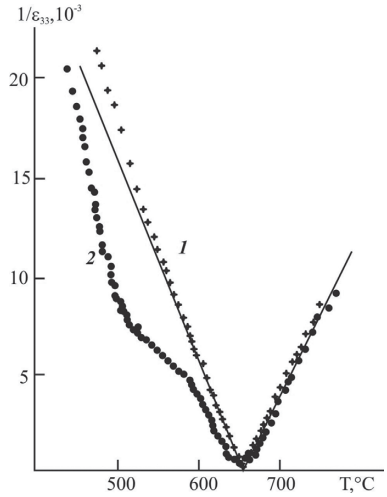


Рисунок 6.11. Температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости полидоменного монокристалла танталата лития при $E_{изм.}$ = 1 (1), 50 В/см (2)

Для полидоменных образцов аномалия температурной зависимости ε_{33}^{-} (при $E_{изм.}$ > 1 В/см) связана с вкладом в диэлектрическую проницаемость неупругой релаксации доменных стенок в СЭ-фазе при $T_c - T \leq 150$ К (где величина коэрцитивного поля сравнима с величиной измерительного). Зависимость электрической поляризации от поля оказывается в этом случае существенно нелинейной.

Результаты измерения диэлектрической нелинейности полидоменного образца по третьей гармонике (основная частота 200 Гц) при различных амплитудах измерительного поля приведены на рис. 6.12. Характерной особенностью этих зависимостей (U_{III} нормируется к величине измерительного поля и к площади электродов для исключения линейных эффектов) является наличие двух максимумов – низкотемпературного и высокотемпературного при амплитудах измерительного поля выше 1 В/см. С ростом амплитуды поля первый максимум смещается в область низких температур, положение высокотемпературного максимума остается практически неизменным, а величина $U_{III}/(ES)$ существенно возрастает. При этом температурная область второго максимума охватывает как сегнетоэлектрическую (СЭ), так и ПЭ-фазы танталата лития [28, 29, 31].

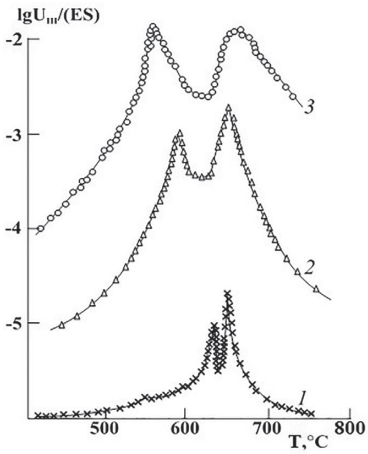


Рисунок 6.12. Температурные зависимости амплитуды III гармоники полидоменного монокристалла танталата лития при $E_{изм.}$ = 5 (1), 50 (2) и 100 В/см (3)

Появление высокотемпературного максимума обусловлено общей нелинейной зависимостью индуцированной поляризации от поля, поскольку линейная зависимость не приводила бы к возникновению высших гармоник. По-видимому, при $\varepsilon_{33} >> 1$ (т. е. в температурной области СЭ фазового перехода) даже в случае сравнительно малых амплитуд измерительного поля коэффициенты при членах высших порядков функции P(E), выражающей зависимость электрической поляризации от поля, достаточны, чтобы их вклад в индуцированную поляризацию проявился в эксперименте. Это – «нормальный» решеточный вклад в диэлектрическую нелинейность [28, 29, 31].

«Аномальный» вклад, существующий только в СЭ-фазе и связанный с низкотемпературным пиком диэлектрической нелинейности по III гармонике (рис. 6.12), обусловлен существованием спонтанной поляризации (P_S) и динамикой доменных границ, т. е. эффектами переключения части объема образца. Этот вклад максимален в температурной области, в которой, как представляется авторам [28, 29, 31, 32], P_S еще велика, а коэрцитивное поле уже сравнимо по величине с амплитудой измерительного поля. В этом случае при возрастании амплитуды измерительного поля максимум «аномального» вклада смещается в область более низких температур и значительно увеличивается за счет увеличения части переключаемого объема и повышения P_S, рис. 6.11. Следует ожидать, что приложение внешних смещающих полей должно подавлять «аномальную» диэлектрическую нелинейность полидоменных образцов, что соответствует переходу кристалла в монодоменное состояние. Это и было подтверждено нашими экспериментами [28, 29, 31], рис. 6.13. Измерения, проведенные на монодоменных образцах, также показали отсутствие низкотемпературного пика амплитуды III гармоники. Таким образом, экспериментальные результаты однозначно свидетельствуют о связи «аномального» вклада в диэлектрическую нелинейность с процессами переключения в измерительном поле.

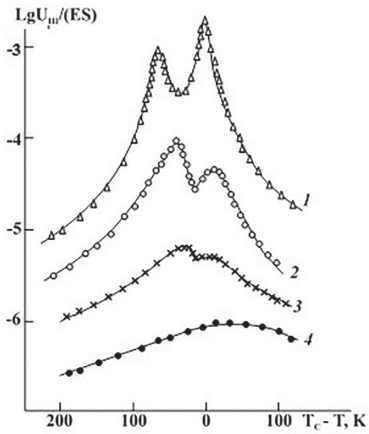


Рисунок 6.13. Температурные зависимости амплитуды III гармоники полидоменного монокристалла танталата лития в различных смещающих полях при $E_{см.}$ = 0 (1), 250 (2), 500 (3), 1000 В/см (4) ($E_{изм.}$ = 50 В/см)

В этом случае следует предположить существование низкочастотной (НЧ) ветви диэлектрической дисперсии, обусловленной смещениями доменных границ в измерительном поле (в отличие от высокочастотной ветви, связанной со смягчением мод, ответственных за ФП). Доменная ветвь дисперсии должна проявляться в температурной области максимума «аномальной» нелинейности (при соответствующей амплитуде измерительного поля). Наши исследования диэлектрической дисперсии в диапазоне частот 10 Гц – 10 МГц [28, 29, 31] позволили обнаружить эту низкочастотную ветвь. При этом время релаксации $\tau \sim 10^{-4}$ с. На диаграммах Коул-Коула наблюдаются два релаксационных процесса, рис. 6.14 а. НЧ-релаксационный процесс, как и «аномальная» диэлектрическая нелинейность по III гармонике (низкотемпературный пик), в постоянном смещающем поле (≥ 500 В/см) практически не обнаруживается, рис. 6.13 и рис. 6.14 б. Эти явления отсутствуют также и для монодоменных образцов, что служит дополнительным свидетельством их доменной природы [28, 29, 31].

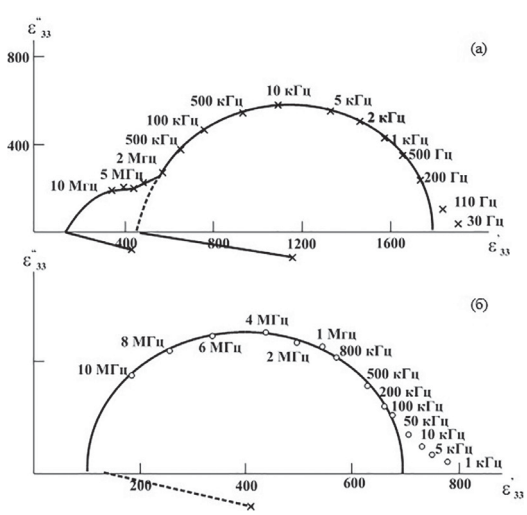


Рисунок 6.14. Диаграммы Коул-Коула для монокристалла полидоменного танталата лития ($E_{изм.}$ = 50 В/см) (а – T = 582 °C, $E_{см.}$ =0; б – T = 620 °C, $E_{см.}$ = 1000 В/см)

Можно сделать вывод о расщеплении диэлектрических спектров (для полидоменных образцов ТЛ) на две колебательные ветви. Высокочастотная ветвь имеет решеточную природу и связана со смягчением мод, ответственных за СЭ фазовый переход (ФП). Это подтверждается исследованиями спектров КРС вблизи СЭФП, где вместо отдельной мягкой моды наблюдается «размягчение» целого континуума со слабо выраженным максимумом в области низких частот. При этом центр тяжести указанного континуума смещается к возбуждающей линии, а интенсивность его возрастает [33, 34]. В этом случае получает объяснение резкий рост диэлектрической проницаемости, в которую вносят вклад не одно, а несколько колебаний, что, в частности, повышает вероятность отчетливого проявления «нормальной» нелинейности в сравнительно слабых полях [28, 29, 31].

В то же время наши экспериментальные результаты позволяют с определенностью констатировать, что существование низкочастотного релаксационного процесса, так же как и «аномальной» нелинейности, является характерной особенностью полидоменных образцов [28, 29, 31]. Эти явления должны быть присущи любому полидоменному СЭ кристаллу, а столь отчетливое их проявление в данном случае связано, по-видимому, с особенностями доменной структуры танталата лития. В отличие, например, от ниобата лития, где наряду с микродоменами наблюдаются макродомены, размеры которых сопоставимы с размерами кристалла (вследствие чего последний обладает определенной спонтанной униполярностью [1, 27]), монокристалл танталата лития весь пронизан антипараллельными доменами (сечением ~0.1–1 мкм [35]), ориентированными вдоль полярной оси. Поэтому полидоменный кристалл танталата лития характеризуется отсутствием электрооптического и пироэлектрического эффектов [1, 27], а также (как показали наши измерения [28, 29, 31]) отсутствием электромеханического отклика. Подобный вид доменной структуры обусловливает наличие большого количества доменных границ, способных релаксировать в электрическом поле, что и приводит к отчетливому проявлению «аномальной» нелинейности [28, 29, 31].

При таком типе доменной структуры можно по спектрам КРС с высокой степенью точности определять степень полидоменности образца. Интенсивность линий КРС в монокристалле определяется непосредственно компонентами тензора КРС, которые пропорциональны первой производной поляризуемости элементарной ячейки по соответствующей нормальной координате. В полидоменных образцах из-за разориентации эллипсоидов поляризуемости доменов и рассеяния излучения на границах доменов невозможно раздельное наблюдение компонентов тензора КРС. Измеряя интенсивность линий КРС, запрещенных для данной геометрии рассеяния, можно контролировать степень монодоменности образцов и исследовать кинетику процесса монодоменизации [28, 29, 31].

Элементарная ячейка кристалла танталата (как и ниобата) лития содержит две формульные единицы и характеризуется пространственной группой C_{3v}^{6} [1, 36]. В спектре КРС активны четыре колебания симметрии A_1-типа и девять колебаний симметрии E-типа. Вследствие полярной природы колебаний все они испытывают LO-TO расщепление. Наиболее существенные отличия в спектрах моно- и полидоменных образцов для одинаковых гео-

метрий рассеяния были обнаружены в геометриях, в которых проявляются ТО-колебания симметрии A_1-типа [28, 29, 31]. Для определения параметров линий КРС, соответствующих этим колебаниям, в оптически одноосных кристаллах достаточно исследовать образцы в геометрии рассеяния Y(ZZ)X.

На рис. 6.15 представлены спектры полидоменных образцов танталата лития, вырезанных из различных монокристаллов. Для обоих образцов в ориентации Y(ZZ)X, помимо четырех достаточно интенсивных линий, соответствующих фундаментальным колебаниям A_1-типа симметрии, разрешенным по правилам отбора, проявляются узкие линии, соответствующие фундаментальным колебаниям E-типа симметрии (помечены стрелками), запрещенным для полностью монодоменного кристалла в данной геометрии рассеяния. Проявление «запрещенных линий» присуще всем полидоменным монокристаллам танталата лития. Таким образом, спектры КРС в ориентации Y(ZZ)X достаточно эффективны для контроля степени монодоменности кристаллов танталата лития.

Наиболее удобно для определения степени монодоменности в качестве аналитической использовать «запрещенную» в геометрии рассеяния Y(ZZ)X интенсивную линию с частотой 189 см$^{-1}$, соответствующую колебаниям E-типа симметрии. На рис. 6.16 приведены фрагменты спектра КРС полидоменного монокристалла (1) и того же монокристалла, подвергнутого монодоменизации электрическим полем (2). Видно, что интенсивность линии 189 см$^{-1}$ после воздействия на кристалл вблизи СЭ ФП постоянного смещающего поля существенно изменяется: с увеличением степени монодоменности образца интенсивность этой линии стремится к нулю. Данная линия перекрывается с более широкой и интенсивной линией 202 см$^{-1}$, соответствующей фундаментальным колебаниям A_1-симметрии. Поэтому в качестве критерия полидоменности удобно использовать отношение интенсивностей этих линий $I(A_1)/I(E)$.

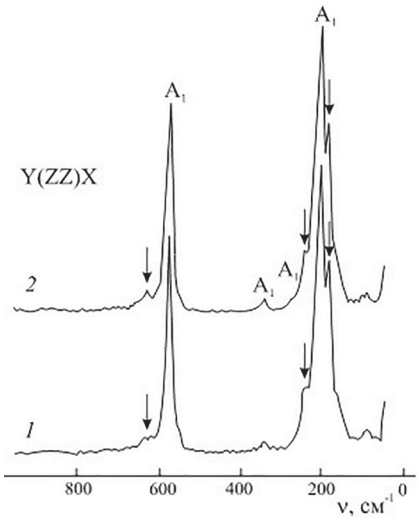


Рисунок 6.15. Спектр КРС образцов танталата лития, вырезанных из монокристаллов различной степени монодоменности

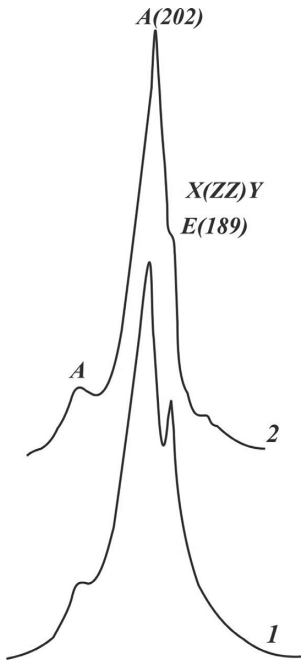


Рисунок 6.16. Фрагменты спектров КРС монокристалла танталата лития (1 – исходно полидоменный, 2 – подвергнутый монодоменизации электрическим полем)

Для достаточно точной количественной оценки отношения интенсивностей необходимо разделение контуров спектральных линий 189 и 202 см$^{-1}$. Анализ контуров линий проводили путем обработки спектров на ЭВМ по специальной программе, использующей дробно-рациональную функцию, с высокой точностью аппроксимирующую свертки гауссовой и лоренцовой компонент [37]. На рис. 6.17 приведены фрагменты реально наблюдаемых контуров линий КР в области 100–300 см$^{-1}$ и контуров, полученных в результате машинного разделения спектров, полидоменного кристалла, подвергнутого процедуре монодоменизации. Там же представлены значения относительных интенсивностей линий 202 (E_1-симметрии) и 189 см$^{-1}$ (А-симметрии), характеризующие степень монодоменности монокристалла.

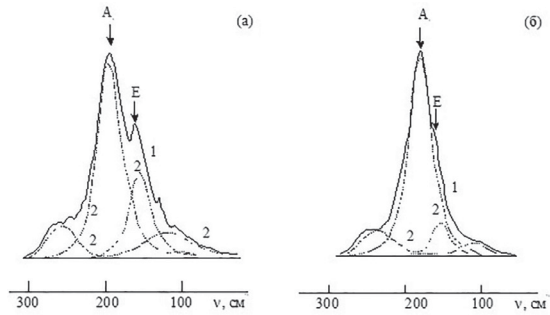


Рисунок 6.17. Экспериментально наблюдаемые (1) и обработанные на ЭВМ (2) контуры линий КРС кристалла танталата лития различной степени монодоменности (а – полидоменный кристалл – $I(A_1)/I(E) = 2.98$; б – кристалл, подвергнутый монодоменизации электрически полем – $I(A_1)/I(E) = 11.58$)

Предложенная методика позволяет не только оценить степень монодоменности, но и исследовать кинетику процесса монодоменизации путем записи узких участков спектров КРС (в температурной области процесса монодоменизации) при кратковременном снятии электрического поля [28, 29, 31].

Таким образом, исследованы температурные зависимости диэлектрических свойств монокристаллов танталата лития в диапазоне температур 25–800 °С и частот 10 Гц – 10 МГц. Обнаружено существование диэлектрической нелинейности в сравнительно слабых (по сравнению с коэрцитивным) полях. Причем диэлектрическая нелинейность в полидоменных образцах обусловлена двумя вкладами: «нормальным» и «аномальным». Природа «нормального» вклада, проявляющегося как в СЭ-, так и в ПЭ-фазах (в ближайшей окрестности СЭ ФП), связана с общей нелинейной зависимостью индуцированной поляризации от поля при больших значениях диэлектрической проницаемости. «Аномальный» же вклад определяется процессами переключения в СЭ-фазе вблизи СЭ ФП. В полидоменных образцах установлено наличие НЧ-релаксационного процесса ($\tau \sim 10^{-4}$ с) в СЭ-фазе, характеристики которого коррелируют с «аномальным» вкладом в диэлектрическую нелинейность. Показано, что эффект обусловлен процессами неупругой динамики доменных границ. В монодоменных образцах «аномальная» диэлектрическая нелинейность и НЧ-дисперсия не наблюдаются, что служит дополнительным свидетельством их доменной природы. Предложен метод оценки степени монодоменности, основанный на регистрации спектров КР первого порядка в ориентации Y(ZZ)X, в которой в полидоменных кристаллах ТЛ, помимо четырех интенсивных линий, соответствующих колебаниям A_1-типа симметрии, проявляются узкие и достаточно интенсивные линии, соответствующие колебаниям Е-типа симметрии, запрещенным в данной геометрии рассеяния для полностью монодоменных образцов. Измеряя относительную интенсивность «разрешенных» и «запрещенных» линий, можно оценить степень монодоменности кристалла.

Проведенные исследования позволили разработать технологические режимы монодоменизации монокристаллов танталата лития различного размера и кристаллографической ориентации. Данная технология запатентована и использована в производстве монокристаллов танталата лития.

6.4.2. Сравнительное исследование электрических свойств восстановленных и невосстановленных монокристаллов $LiTaO_3$

Как кристаллы ниобата лития, так и кристаллы танталата лития являются сегнетоэлектрическими материалами, которые нашли широкое применение в акустоэлектронных, электрооптических, акустооптических и нелинейно-оптических устройствах [38, 39]. В то же время изучению кристаллов НЛ уделялось гораздо больше внимания [40]. В частности, это относится к природе и механизмам электрической проводимости. С началом практического применения периодически поляризованных структур [40, 41] интерес к кристаллам танталата лития заметно возрос. Информация об электрической проводимости кристаллов противоречива. Известно, что, в целом, она

ведет себя подобно проводимости изоморфных им кристаллов ниобата лития [42–44].

Как известно, восстановительная термохимическая обработка позволяет существенно увеличить электрическую проводимость кристаллов ниобата лития, что уменьшает влияние пироэлектрического эффекта на параметры модуляторов добротности твердотельных лазеров и фильтров на ПАВ [45, 46]. Наиболее эффективный восстановительный отжиг проводится либо в атмосфере чистого водорода [47], либо в азотно-водородной атмосфере [46]. Однако высокотемпературный отжиг в насыщенных парах воды также оказывает сильное влияние на электрические свойства кристаллов ниобата лития [48]. Известно также, что при отжиге кристаллов НЛ в вакууме или атмосфере водорода образец теряет некоторое количество кислорода, и это приводит к появлению кислородных вакансий и (в качестве компенсаторов заряда) биполяронов $Nb_{Nb}^{4+} – Nb_{Li}^{4+}$ [40]. При отжиге в насыщенных парах H_2O или D_2O в образце происходят аналогичные процессы [49].

Нами проведены в широком интервале температур (~300–900 К) сравнительные исследования диэлектрических свойств и проводимости кристаллов танталата лития конгруэнтного состава до и после проведения восстановительной термохимической обработки в парах H_2O и последующего окислительного отжига. Исследования в столь широком интервале температур предприняты, чтобы подтвердить, что электрические свойства кристаллов при восстановительном отжиге изменяются не только в области электронной и протонной проводимости ($T < 500$ К), но и в области литиевой ионной проводимости ($T > 500$ К).

Для проведения экспериментов были использованы образцы танталата лития с составом, близким к составу конгруэнтного плавления. Образцы были вырезаны из одной були, выращенной по методу Чохральского. Размер ориентированных образцов составлял для низкотемпературных измерений ~ 7×7×5 мм, а для высокотемпературных ~6×6×0.7 мм. Отжиг образца во влажном воздухе выполнен следующим образом: откачка объема с образцом при комнатной температуре до давления $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ тор; введение воды в вакуумированный объем так, чтобы при 313 К пар был насыщенным; напуск воздуха до давления ~50 кПа; нагрев до ~850 К; выдержка 48 часов. Таким образом, восстановительный отжиг проводился в паровоздушной смеси.

В диапазоне низких температур (~300–450 К) измерения проводились двухэлектродным методом при приложении к образцу постоянного напряжения. Максимальная напряженность поля составляла 2.1 кВ/см. Индиевые электроды наносились на поверхности, нормаль к которым совпадает с осью *X* кристалла. Электрические свойства одного из образцов ТЛ при фиксированной температуре исследовались также методом низкочастотной (0.001 Гц – 20 кГц) импеданс-спектроскопии с применением установки, описанной в [50].

Исследования образцов ТЛ в интервале температур ~350–900 К выполнены методом импеданс-спектроскопии в диапазоне частот 4 Гц – 5 МГц с помощью измерителя импеданса Hioki 3570. Для измерений на фиксированных частотах 100 Гц, 1 кГц и 10 кГц использован измеритель иммитанса

Е7-14. На поверхности образцов *X*-ориентации методом магнетронного распыления наносились Pt-электроды.

Для исключения влияния релаксации доменных границ на результаты высокотемпературных измерений (что неизбежно для образцов *Z*-ориентации) для исследований использованы образцы неполярного среза *X*-ориентации. При исследовании проводимости исходного кристалла ТЛ в диапазоне температур ~ 350–900 К на фиксированных частотах (100 Гц, 1 кГц, 10 кГц, 100 кГц) выделяются две температурные области, рис. 6.18 а. Во-первых, широкая высокотемпературная область (Т > ~ 530 К) с ионной проводимостью, которая характеризуется типичным для катионов Li^+ значением энтальпии активации ионной проводимости H_a = 1.34 эВ, а также слабой дисперсией проводимости. Закон Аррениуса выполняется при Т > ~530 К. При Т < ~500 К наблюдается отклонение от закона Аррениуса и заметная дисперсия проводимости. На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости никаких существенных аномалий не отмечается, рис. 6.18 б. В окрестности 700 К на низких частотах видна горбообразная аномалия, связанная, по-видимому, с вкладом проводимости в ε′. Увеличение частоты приводит к сдвигу аномалии в область более высоких температур и ее постепенному исчезновению, рис. 6.18 б.

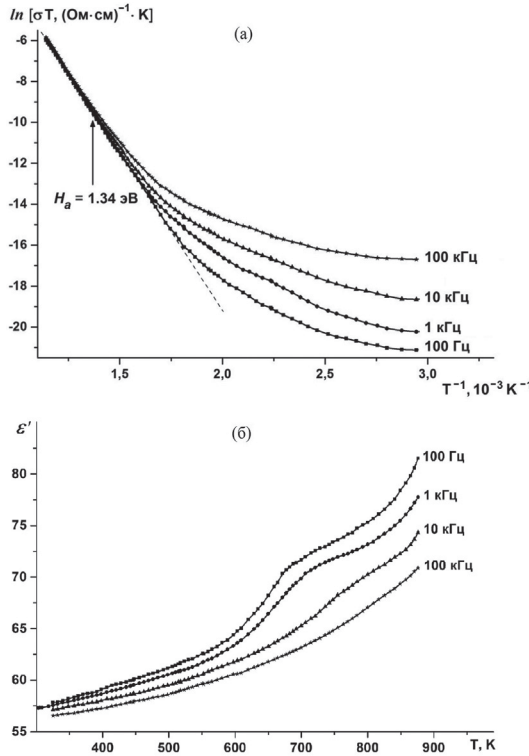


Рисунок 6.18. Температурные зависимости удельной электрической проводимости (а) и диэлектрической проницаемости (б) кристалла танталата лития *X*-ориентации на фиксированных частотах

Результаты исследований дисперсии комплексного импеданса показывают, что в интервале частот 4 Гц-20 МГц обнаруживается единственный релаксационный процесс, соответствующий релаксации по Дебаю, рис. 6.19.

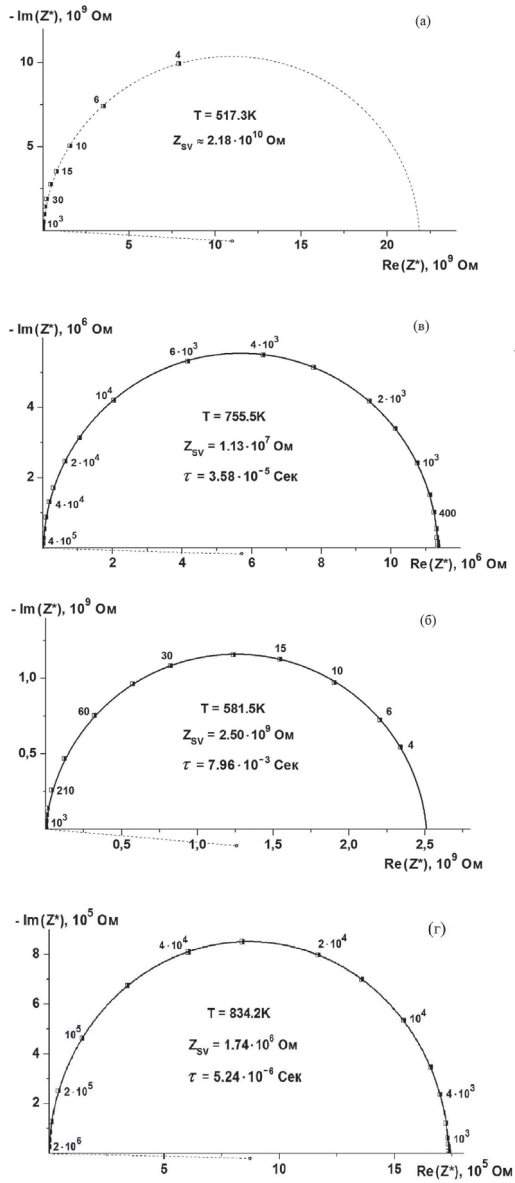


Рисунок 6.19. Диаграммы комплексного импеданса не отожженного в парах воды кристалла танталата лития *X*-ориентации, измеренные при различных температурах. Частоты измерительного поля указаны в Гц

На рис. 6.19 б представлен характерный вид диаграмм импеданса исходного кристалла ТЛ при различных температурах. При T = 517 K (рис. 6.19 а)

точность экстраполяции невелика, и поэтому расчет времени релаксации τ с разумной погрешностью невозможен. При более высоких температурах с увеличением проводимости наблюдаются хорошо разрешенные полуокружности, рис. 6.19 б, в, г. На рис. 6.20 приведены температурные зависимости статической проводимости σ_{SV} и времени релаксации τ, полученные на основе анализа диаграмм импеданса.

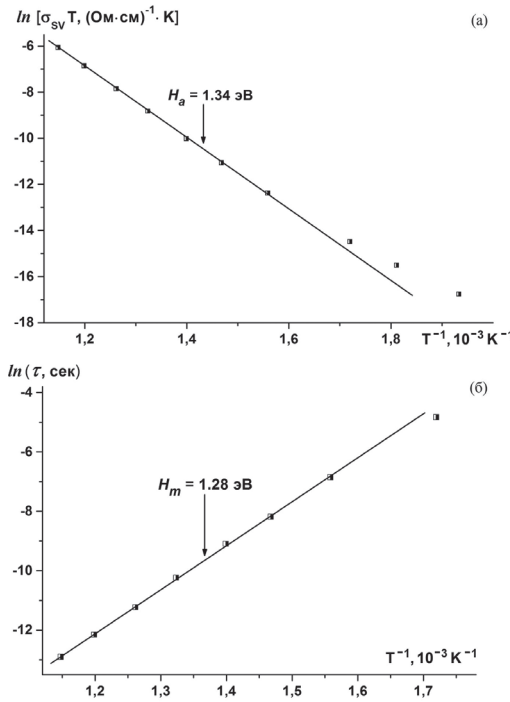


Рисунок 6.20. Температурные зависимости удельной статической проводимости (а) и времени релаксации (б) исходного кристалла танталата лития *X*-ориентации

Видно, что и для статической проводимости и при измерениях на фиксированных частотах закон Аррениуса выполняется при T > ~530 K со значениями энтальпии активации H_a = 1.34 эВ. При меньших температурах наблюдаются отклонения от закона Аррениуса, см. рис. 6.18 а и рис. 6.20 а. Отклонения от закона Аррениуса: $\tau, = \tau_0 exp\left(\frac{H_m}{kT}\right)$ (1), где k – постоянная Больцмана, τ_0 – предэкспоненциальный множитель, близкий к значению периода тепловых колебаний ионов, H_m – транспортная энтальпия, наблюдаются и в зависимости τ (T), рис. 6.20 б. Как показано в [51], энтальпия активации ионной проводимости H_a представляет собой сумму двух вкладов: $H_a = H_m + \frac{1}{2} H_f$, где H_F – энтальпия образования дефектов по Френкелю. Энтальпия образования дефектов по Френкелю $H_F = 2(H_a - H_m) = 0.12$ эВ, или $H_F << H_m$. Этот результат означает, что точечные дефекты в использованном кристалле ТЛ преимущественно ростовой природы и в исследованном диапазоне температур не являются равновесными. Как следствие,

концентрация дефектов по Френкелю слабо зависит от температуры, и в результате наблюдаются малые значения H_F.

Результаты исследований восстановленного кристалла танталата лития в диапазоне температур ~350–900 К на фиксированных частотах качественно почти не отличаются от данных для кристалла, не отожженного в парах воды (см. рис. 6.17 и рис. 6.21), но наблюдаются заметные количественные изменения проводимости. Они проявляются лишь при умеренных температурах (~430-550 К), то есть там, где начинаются отклонения от закона Аррениуса, рис. 6.21, а.

Для восстановленного кристалла танталата лития ионная проводимость демонстрирует значение энтальпии активации H_a = 1.37 эВ, рис. 6.21 а. Различие с исходным кристаллом сравнительно невелико, но оно существенно больше ошибки эксперимента. Увеличение H_a можно объяснить тем, что возникающие в процессе восстановительного отжига кислородные вакансии и встраивающиеся в кислородные октаэдры ионы OH^- деформируют их, незначительно увеличивая «длину прыжка» в ионном транспорте лития. Поскольку концентрация кислородных вакансий и ионов OH^- сравнительно невелика – малы и деформации октаэдров и, соответственно, изменения H_a.

На температурной зависимости ε′(T) картина качественно та же, что и в исходном состоянии образца, включая низкочастотную аномалию, рис. 6.21 б. С увеличением частоты аномалии на зависимостях ε′(T), как и для исходного кристалла, постепенно исчезают. Однако при высоких температурах низкочастотная (100 Гц) зависимость ε′(T) растет существенно быстрее, чем для исходного образца ТЛ, рис. 6.18 б, рис. 6.21, б. На рис. 6.22 приведены сравнительные зависимости σ(T) и ε′(T) на частоте 100 Гц образца отожженного и не отожженного в парах воды. Наиболее заметное различие в поведении образца танталата лития до и после отжига в парах воды – это количественное различие в значении проводимости на зависимости σ(T) в интервале ~1.8–2.8 K^{-1}, рис. 6.22 а. В диапазоне температур ~450–550 К проводимость отожженного в воде образца меньше, а при температурах < ~430 К больше, чем у исходного кристалла танталата лития. Первое, по-видимому, обусловлено некоторой затрудненностью транспорта ионов лития вследствие деформации кислородных октаэдров в восстановленных кристаллах, а последнее – наличием в восстановленном кристалле танталата лития кислородных вакансий с локализованными на них электронами, что дает свой вклад в электронную компоненту проводимости.

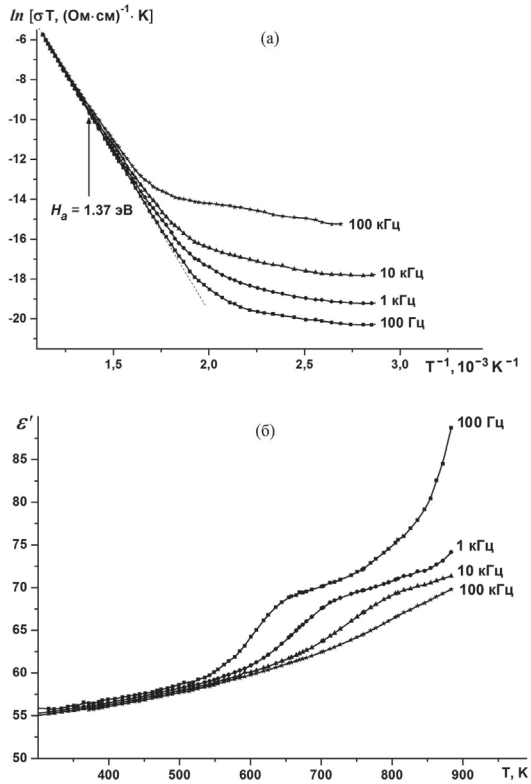


Рисунок 6.21. Температурные зависимости проводимости (а) и диэлектрической проницаемости (б) на фиксированных частотах кристалла танталата лития *X*-ориентации, отожженного в парах воды

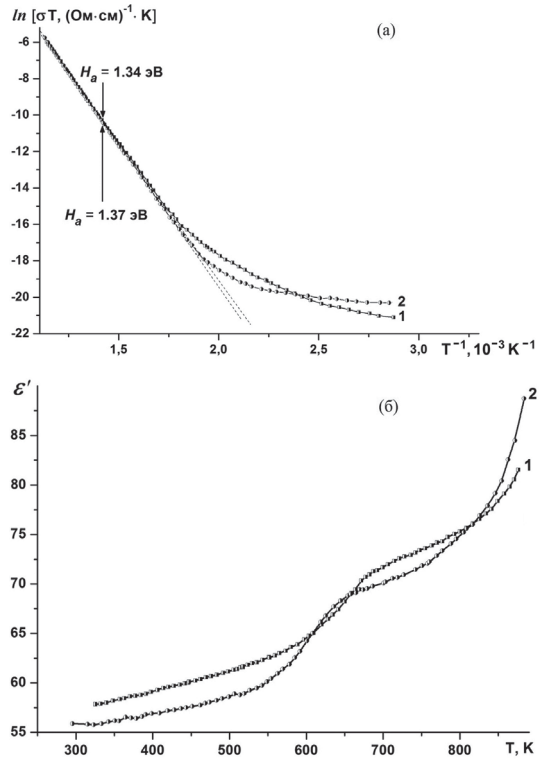


Рисунок 6.22. Сравнительные температурные зависимости проводимости (а) и диэлектрической проницаемости (б) на частоте 100 Гц кристалла танталата лития *X*-ориентации, отожженного (2) и не отожженного (1) в парах воды

Диаграммы импеданса восстановленных кристаллов танталата лития в температурной области, где преобладает ионная проводимость и выполняется закон Аррениуса, качественно подобны диаграммам импеданса исходных кристаллов и выглядят как хорошо разрешенные дуги, полуокружности, точки на них практически не имеют разброса, рис. 6.23 а, б, в. Однако при более низких температурах в температурной области, где начинаются отклонения от закона Аррениуса, статическая проводимость кристалла ТЛ, подвергнутого отжигу в парах воды, заметно меньше, чем исходного образца, а дисперсия наблюдается в области весьма низких (6–200 Гц) частот, рис. 6.23 г. При близких температурах (Т ~520 К, см. рис. 6.19 а и рис. 6.23 г) наблюдается значительное уменьшение статической проводимости и, как результат, пропорциональное увеличение времени релаксации.

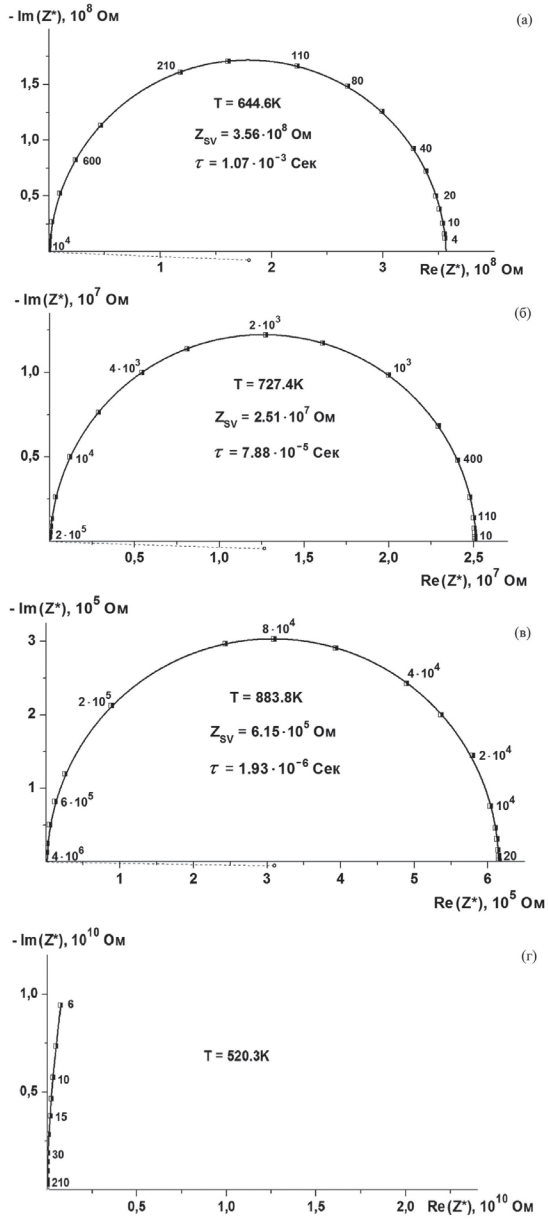


Рисунок 6.23. Диаграммы комплексного импеданса отожженного в парах воды кристалла танталата лития *X*-ориентации, измеренные при различных температурах. Частоты измерительного поля указаны в Гц

В результате анализа диаграмм комплексного импеданса отожженного в парах воды кристалла танталата лития, относящихся к температурной области с преобладающей литиевой ионной проводимостью, были построены зависимости $\sigma_{SV}(T)$ и $\tau(T)$, рис. 6.24. В этой области температур наблюдается выполнение закона Аррениуса без каких-либо отклонений, рис. 6.24. Как и в исходном состоянии образца, значение H_a совпадает с тем, что получено на фиксированных частотах, см. рис. 6.18 а, рис. 6.20 а, рис. 6.21 а и рис. 6.24 а. Значение френкелевской энтальпии также H_F = 0.12 эВ, как и в исходном состоянии образца.

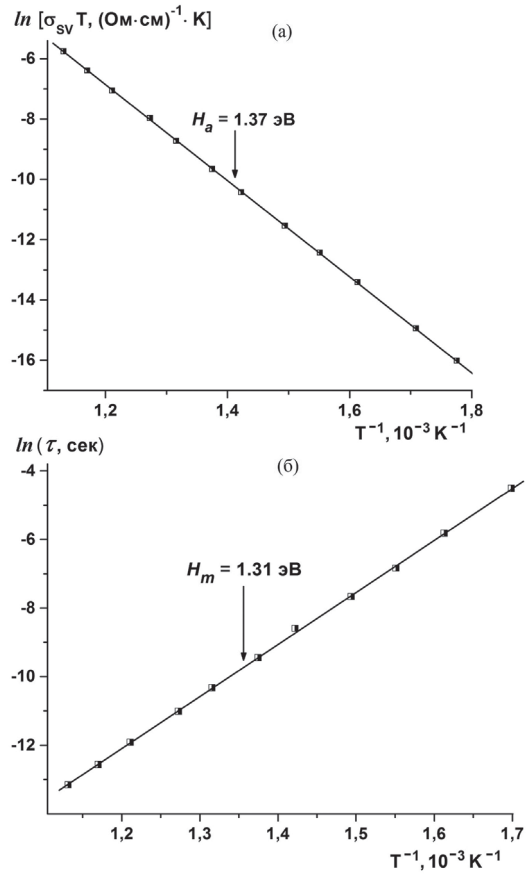


Рисунок 6.24. Температурные зависимости удельной статической проводимости и времени релаксации кристалла танталата лития *X*-ориентации, отожженного в парах воды

Наибольшие отличия в свойствах кристаллов танталата лития до и после проведения восстановительной термохимической обработки в парах H_2O выявлены при проведении измерений проводимости двухэлектродным методом при приложении к образцу постоянного напряжения. Температурная зависимость удельной статической проводимости $\sigma(T)$ исходного кристалла танталата лития в диапазоне температур ~300–450 К, полученная при измерениях по постоянному току, представлена на рис. 6.25 а (1).

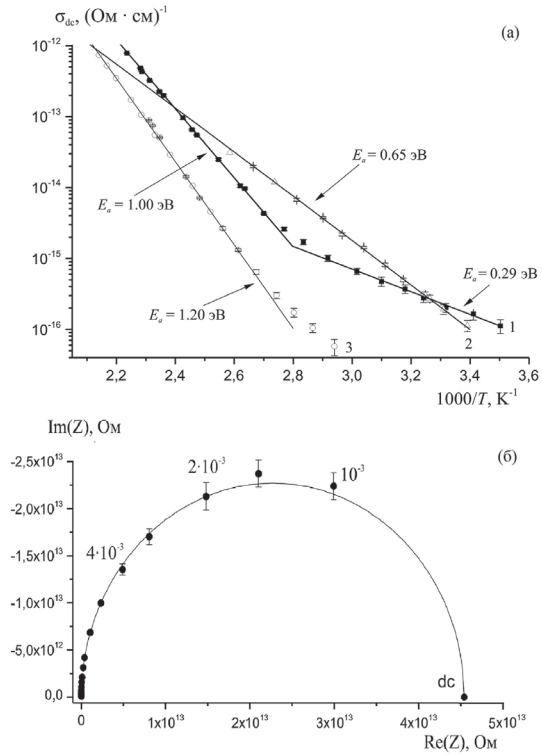


Рисунок 6.25. Температурные зависимости удельной статической проводимости кристалла танталата лития *X*-ориентации, измеренные при приложении постоянного электрического поля (а): 1 – исходный кристалл, 2 – после восстановительного отжига в парах H_2O, 3 – после восстановительного и последующего окислительного отжига. Диаграмма импеданса кристалла танталата лития (T = 360.5 K). Частоты измерительного поля указаны в Гц (б)

Зависимость σ(T) хорошо описывается законом Аррениуса при наличии двух типов носителей:

$$\sigma(T) = \left[\frac{A}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{k_0 T}\right) + \frac{B}{T}\exp\left(-\frac{E_2}{k_0 T}\right)\right] \tag{6.4}$$

где k_0 – постоянная Больцмана; A и B – параметры, которые пропорциональны объемной концентрации и подвижности первого и второго типа носителей; E_1 и E_2 – соответствующие энергии активации.

Обработка экспериментальных данных для протекания постоянного тока в направлении оси X дает значения энергий активации: E_1 = (~1.0 ± 0.02) эВ и E_2 = (~0.29 ± 0.03) эВ. В случае кристаллов НЛ такие значения E_2 характерны для прыжковой электронной проводимости по примесным центрам, а значения E_1 – для протонной проводимости [42]. По-видимому, низкотемпературная электрическая проводимость кристаллов танталата и ниобата лития имеет схожую природу. Зависимость удельной статической электрической проводимости от температуры для кристалла танталата лития, отожженного в среде воздух/H_2O, приведена на рис. 6.25 а (2). Как

видно, энергия активации проводимости существенно возрастает и составляет ~0.65 эВ, что соответствует энергии активации биполяронов в кристаллах НЛ [42, 49, 51]. Электрические свойства кристалла танталата лития, отожженного в среде воздух/H_2O, были при температуре 360.5 К дополнительно исследованы методом импедансной низкочастотной спектроскопии в диапазоне инфранизких частот 0.001 Гц – 20 Гц. Диаграмма импеданса в температурной области, где преобладает поляронная проводимость, выглядит как единственная, хорошо разрешенная дуга полуокружности, точки на которой практически не имеют разброса, рис. 6.25 б. При этом статический импеданс такого образца при температуре 360.5 К имеет значение ~4.6×10^{13} Ом.

Существенные количественные и качественные изменения проводимости происходят в восстановленных кристаллах танталата лития после проведения высокотемпературного (500–900 К) окислительного отжига в сухом воздухе. После проведения окислительного процесса энергия активации проводимости кристалла танталата лития в области температур ~360 – 450 К, где в исходном кристалле наблюдается протонная проводимость с энергией активации ~1.0 ± 0.02 эВ (рис. 6.25 а (1)), резко возрастает, рис. 6.25 а (3). На первый взгляд это явление выглядит закономерным, поскольку в процессе проведения окислительного отжига восстанавливается кислородная подрешетка и, соответственно, уходит поляронная компонента проводимости. Однако в этом случае энергия активации становится существенно больше (~1.2 эВ), чем стандартное значение E_a для «as grown» кристаллов ниобата и танталата лития (~1.0 эВ), характерное для протонной проводимости [42, 43]. По-видимому, при окислительном отжиге восстановленных кристаллов танталата лития происходит не только залечивание кислородной подрешетки, но и заметный уход из кристалла водорода. Следовательно, логично предположить, что присутствие в восстановленном кристалле танталата лития кислородных вакансий стимулирует уход водорода из образца при повторном окислительном отжиге в сухом воздухе. При этом, с высокой степенью вероятности, значение 1.2 эВ, обнаруженное при измерении в окислительной атмосфере сухого воздуха, может соответствовать энергии активации диффузии кислорода [49].

Таким образом, в диапазоне температур (~300–900 К) проведены сравнительные исследования электрических свойств кристаллов танталата лития до и после проведения восстановительной термохимической обработки в парах H_2O и последующего окислительного отжига восстановленных кристаллов. Установлено, что в температурной области литиевой ионной проводимости (~550–900 К) для восстановленного кристалла ТЛ ионная проводимость демонстрирует значение энтальпии активации H_a = 1.37 эВ, что заметно больше, чем в исходном состоянии кристалла – 1.34 эВ. В области температур ~90–450 К зависимость σ(T) исходного кристалла танталата лития хорошо описывается законом Аррениуса при наличии двух типов носителей с энергиями активации E_1 = (1.03 эВ) и E_2 = (0.29 эВ), характерными для прыжковой электронной проводимости по примесным центрам и для протонной проводимости, соответственно. После проведения восстановительного отжига энергия активации проводимости в этой области температур составляет ~0.65 эВ, что характерно для энергии активации

биполяронов. Показано, что при нагреве восстановленных кристаллов в сухом воздухе происходит уменьшение их проводимости в области сравнительно низких температур (300–500 К), что связано, по-видимому, с заполнением кислородных вакансий и разрушением биполяронов, а энергия активации проводимости резко возрастает до ~1.2 эВ, что характерно энергии активации диффузии кислорода. Сделано предположение, что присутствие в восстановленном кристалле танталата лития кислородных вакансий существенно стимулирует уход водорода из кристалла при окислительном отжиге.

6.4.3 Анизотропия электрической проводимости и диэлектрических свойств кристаллов $LiTaO_3$ в интервале температур 290–900 К

Информация о проводимости танталата лития противоречива и разрозненна. В [53] установлено, что в температурном диапазоне (773–973) К проводимость подчиняется закону Аррениуса при энергии активации E_a = 1.27 эВ. Измерения проводимости в [52] для того же диапазона температур показали меньшее значение E_a = 1.18 эВ. В [53] установлено, что температурная зависимость электрической проводимости в диапазоне температур 273– 423 К имеет сложный характер: в диапазоне 288–348 К E_a = 0.27 эВ, но при T > 368 К E_a = 0.91 эВ. В [54] в диапазоне температур 439–555 К E_a = 1.55 эВ. В [55] установлено, что при 416–525 К для кристалла танталата лития с составом, близким к стехиометрическому (NSLT) E_a = 0.58 эВ, однако увеличивается с ростом температуры. В [51] установлен факт анизотропии проводимости: проводимость вдоль неполярного направления почти на порядок больше, чем в полярном направлении при одинаковом значении E_a. А в [56] в диапазоне температур 773–923 К проводимость вдоль полярного направления в 1.6 раза больше, чем вдоль неполярного. Энергии активации вдоль соответствующих направлений $E_{\parallel}$ = 1.10 эВ и $E_{\perp}$= 1.20 эВ, а доминирующим типом подвижных носителей являются ионы Li^+ [56]. Исследование электрической ТЛ при температурах, близких к комнатной проводилось в [53, 57]. В [53] при 288–348 К E_a = 0.27 эВ, а при 368–423 К E_a = 0.91. В [57] образец ТЛ, прошедший восстановительный отжиг в водороде, показал значение E_a протонной проводимости 1.05 эВ. Ниже приводятся результаты исследований анизотропии диэлектрических свойств и электрической проводимости кристаллов $LiTaO_3$ при ~290–900 К.

Образцы танталата лития с составом, близким к составу конгруэнтного плавления, вырезаны из одной були и содержали небольшое (~0.005 мас. %) количество Rh. Размер ориентированных образцов составлял для низкотемпературных измерений ~7×7×5 мм, а для высокотемпературных – ~6×6×0.7 мм. При низких температурах (290–450 К) измерения проводились двухэлектродным методом при приложении к образцу постоянного напряжения. Индиевые электроды наносились на полярные или неполярные грани кристалла. В том же температурном диапазоне электрические свойства исследовались методом низкочастотной (10^{-3}–$2\cdot10^4$ Гц) импеданс-спектроскопии с применением установки, описанной в [50]. Обеспечивалась стабильность температуры образца на уровне 0.3 К/час. Температура

измерялась термопарой медь-константан. Скорость нагрева образцов была не выше 2 К/мин. Для исключения влияния поверхностной проводимости за счет адсорбции паров H_2O [58] свободные от электродов поверхности обезжиривались, обезвоживались, образец выдерживался при температуре 430 К и в термостат вносился силикагель. Исследования диэлектрических свойств и проводимости при высоких температурах (600–900 К) выполнены методом импеданс-спектроскопии в диапазоне частот 20 Гц – 1 МГц. Для измерений на фиксированных частотах 100 Гц, 1 кГц и 10 кГц использован измеритель иммитанса Е7-14. Система термостатирования обеспечивала в диапазоне 290–1000 К нестабильность температуры в режиме термостатирования менее 0.1 К. Для измерения температуры использованы термопары хромель/алюмель и Pt/Pt + 20 % Rh. Измерения производились в режиме ступенчатого нагрева со скоростью 2 К/мин. На соответствующие грани образцов методом магнетронного распыления наносились Pt-электроды.

Температурные зависимости удельной электрической проводимости σ(T) ТЛ вдоль полярного и неполярного направлений в диапазоне температур 290–450 К представлены на рис. 6.26 а.

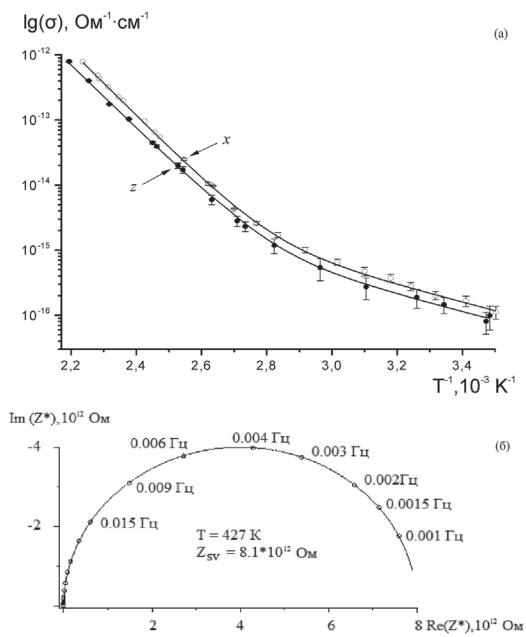


Рисунок 6.26. Температурные зависимости удельной электрической проводимости кристалла танталата лития при приложении постоянного электрического поля вдоль полярного (Z-ориентация) и неполярного (X-ориентация) направлений (а). Диаграмма комплексного импеданса кристалла танталата лития вдоль полярного (Z-ориентация) направления. Частоты измерительного поля указаны в Гц (б)

Зависимость σ(T) в обоих случаях хорошо описывается законом Аррениуса при наличии двух типов носителей:

$$\sigma(T) = \left[\frac{A}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{k_0 T}\right) + \frac{B}{T}\exp\left(-\frac{E_2}{k_0 T}\right)\right] \qquad (6.5)$$

где k_0 – постоянная Больцмана; A и B – параметры, которые пропорциональны объемной концентрации и подвижности первого и второго типа носителей; E_1 и E_2 – соответствующие энергии активации, равные: $E_{1\|}$ = (1.01 ± 0.02) эВ и $E_{2\|}$ = (0.29 ± 0.04) эВ, а в направлении оси X: $E_{1\perp}$= (1.03 ± 0.02) эВ и $E_{2\perp}$ = (0.29 ± 0.03) эВ.

В случае кристаллов НЛ такие значения E_2 характерны для прыжковой электронной проводимости по примесным центрам, а значения E_1 – для протонной проводимости [42]. По-видимому, низкотемпературная электрическая проводимость кристаллов ниобата и танталата лития имеет одну природу. Энергии активации, отвечающие за электронный и протонный вклад в проводимость, для полярного и неполярного направлений в пределах погрешности эксперимента совпадают, а величина проводимости при 290–450 К в неполярном направлении несколько выше, рис. 6.26 а. Подвижность электронов вдоль полярного и неполярного направлений имеет анизотропию: $(\mu_e)_\perp/(\mu_e)_\| \cong 1.4$, а подвижность протонов, по-видимому, близка к изотропной. Известно, что подвижность носителей заряда играет существенную роль в процессах голографической записи в фоторефрактивных (ФР) кристаллах [40, 59]. При этом хранение объемных фазовых голограмм в ФР кристаллах определяется т. н. максвелловским временем релаксации: $\tau = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \sigma^{-1}$ [40]. Поскольку кристаллы танталата лития обладают анизотропными электрическими свойствами, время релаксации компонент фотоиндуцированного электрического поля E_z и $E_{x,y}$ будет разным. Для танталата лития при T = 300 К главные значения тензора диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{11} \cong 53$ и $\varepsilon_{33} \cong 43$ [60]. С учетом установленной нами анизотропии электрической проводимости кристаллов танталата лития в области температур 293–360 К $\tau_a/\tau_c \cong 0.88$. Электрические свойства вдоль полярного направления при 293–360 К были исследованы методом импедансной спектроскопии. Диаграммы импеданса с высокой степенью точности апроксимируются правильной полуокружностью, что свидетельствует об отсутствии дисперсии ε_{33} и релаксационных потерь на частотах до 20 кГц, рис. 6.26 б.

При исследовании проводимости полярного среза ТЛ в диапазоне температур ~600–900 К на фиксированных частотах (100 Гц, 1 кГц, 10 кГц) выделяются две температурные области, рис. 6.27. Во-первых, существует широкая область с ионной проводимостью, которая простирается почти до СЭФП, и характеризуется типичным для Li^+ в кислородно-октаэдрических структурах значением энтальпии активации проводимости H_a = 1.22 эВ, а также слабой дисперсией проводимости. Во-вторых, при приближении к переходу наблюдаем характерное для СЭ фазы аномальное увеличение проводимости с сильной низкочастотной дисперсией, связанной с доменной структурой. Вблизи перехода коэрцитивное поле мало и поэтому в неизменном измерительном поле растут амплитуды колебаний доменных границ и как следствие – увеличение релаксационной проводимости.

Естественно, что для статической удельной проводимости, определенной при экстраполяции к нулевой частоте из диаграмм импеданса, этой аномальной области на зависимости $\sigma_{SV}(T)$ не наблюдается, рис. 6.28 а.

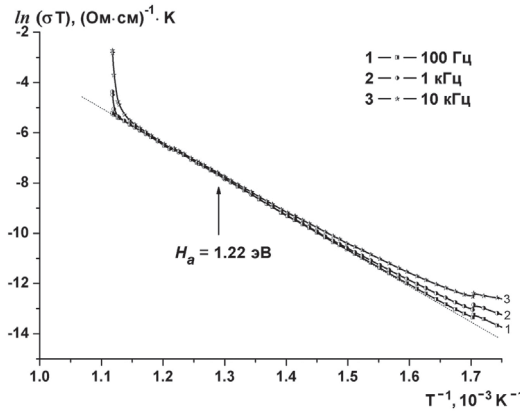


Рисунок 6.27. Температурные зависимости удельной электрической проводимости кристалла танталата лития вдоль полярного (*Z*-ориентация) направления на фиксированных частотах

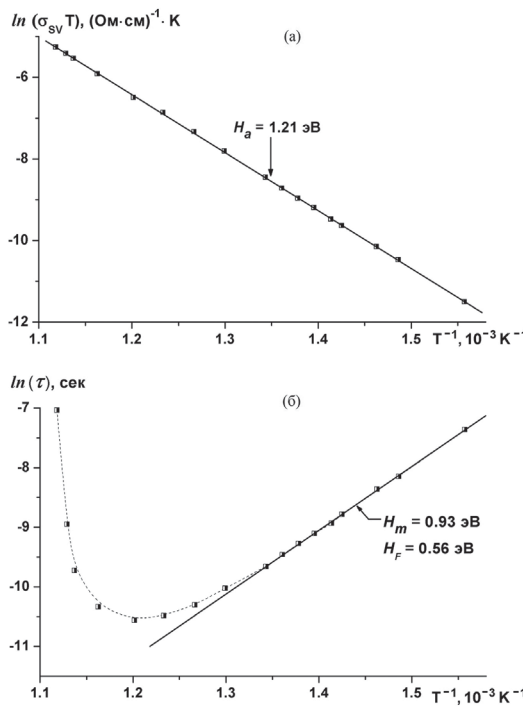


Рисунок 6.28. Температурные зависимости статической удельной электрической проводимости (а) и времени релаксации (б) кристалла танталата лития вдоль полярного (*Z*-ориентация) направления

На зависимости ε′(T) на фиксированных частотах в окрестности СЭ ФП значения ε′ порядка ~ 10^5, что указывает на хорошее качество кристалла, рис. 6.29 а. В СЭ фазе зависимость 1/ε′(T) подчиняется закону Кюри-Вейса, рис. 6.29 б.

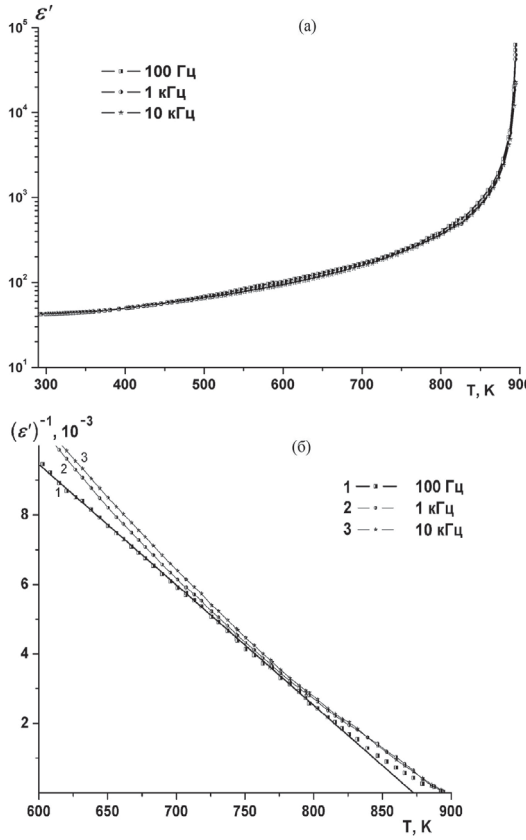


Рисунок 6.29. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε′ (а) и обратной диэлектрической проницаемости 1/ε′ (б) кристалла танталата лития вдоль полярного (*Z*-ориентация) направления на фиксированных частотах

Незначительные отклонения от закона Кюри-Вейса вблизи СЭФП обусловлены доменной структурой образцов. В окрестности СЭФП ε′ увеличивается быстрее, чем уменьшается сопротивление образца R = Re(Z*). Поэтому времена релаксации τ = RC (где C – измеренные значения емкости) в окрестности СЭФП должны аномально увеличиться, что проявляется в резком отклонении зависимости τ(T) от закона Аррениуса (рис. 6.28 б):

$$\tau, = \tau_0 exp\left(\frac{H_m}{kT}\right) \qquad (6.6)$$

где k – постоянная Больцмана, τ_0 – предэкспоненциальный множитель, близкий к значению периода тепловых колебаний ионов, H_m – транспортная энтальпия. Как показано в [53], энтальпия активации ионной проводимости H_a представляет собой сумму двух вкладов:

$$H_a = H_m + \frac{1}{2} H_f, \tag{6.7}$$

где H_f – энтальпия образования дефектов по Френкелю. При исследовании дисперсии импеданса, за исключением окрестности СЭФП, в интервале 20 Гц – 1 МГц обнаруживается единственный релаксационный процесс, соответствующий релаксации по Дебаю, рис. 6.30.

На рис. 6.30 представлен характерный вид диаграмм импеданса при различных температурах. На диаграмме, измеренной в температурной области, где на зависимости σ(T), полученной на фиксированных частотах, появляется острая аномалия (рис. 6.27), на высокочастотном склоне диаграммы импеданса наблюдается еще один релаксационный процесс доменной природы, рис. 6.30 в. Отчетливо заметно увеличение времени диэлектрической релаксации τ по мере увеличения температуры и приближения ее к области СЭФП, рис. 6.30 а, б, в. Таким образом, для статической удельной электрической проводимости σ_{SV}(T) наблюдается выполнение закон Аррениуса и отклонение от него с критическим увеличением времени релаксации для зависимости τ(T). Такое поведение зависимости τ(T) обусловлено выполнением закона Кюри-Вейса для зависимости ε′(T) в полярном направлении и заведомо невозможно для неполярного среза танталата лития. Температурные зависимости ε′(T) неполярного среза кристалла танталата лития на фиксированных частотах приведены на рис. 6.31.

В широком температурном интервале зависимости ε′(T) на всех частотах сравнительно слабые. При этом увеличение ε′ при высоких температурах связано, скорее всего, с увеличением проводимости, а не с СЭ ФП. В интервале ~500–700 K на ε′(T) есть размытый горб, наиболее выраженный на частоте 100 Гц. Причем температура максимума ε′(T) смещается вверх с увеличением частоты. На частоте 10 кГц эта аномалия практически не видна, рис. 6.31 а. Скорее всего, это релаксационный эффект проводимости. На рис. 6.31 б для сравнения приведены в логарифмическом масштабе зависимости ε′(T) полярного и неполярного среза кристалла танталата лития для частоты 100 Гц. Анизотропия зависимости ε′(T) обусловлена тем, что для образца полярного среза танталата лития выполняется закон Кюри-Вейса, а для образца неполярного X-среза – нет. На температурной зависимости удельной проводимости на фиксированных частотах в окрестности СЭФП аномальное поведение σ(T) наблюдается для образца полярного среза и не наблюдается для образца неполярного X-среза, рис. 6.27 и рис 6.32 а. Для образца X-среза во всем исследованном температурном диапазоне проводимость меньше, чем для образца Z-среза, а энтальпия активации проводимости H_a несколько больше, рис. 6.32. Поэтому анизотропия проводимости, естественно, зависит от температуры. Отсутствие для X-среза ТЛ аномалии σ(T) в области СЭФП и ее присутствие для полярного Z-среза – прямое указание на динамику доменов в измерительном поле.

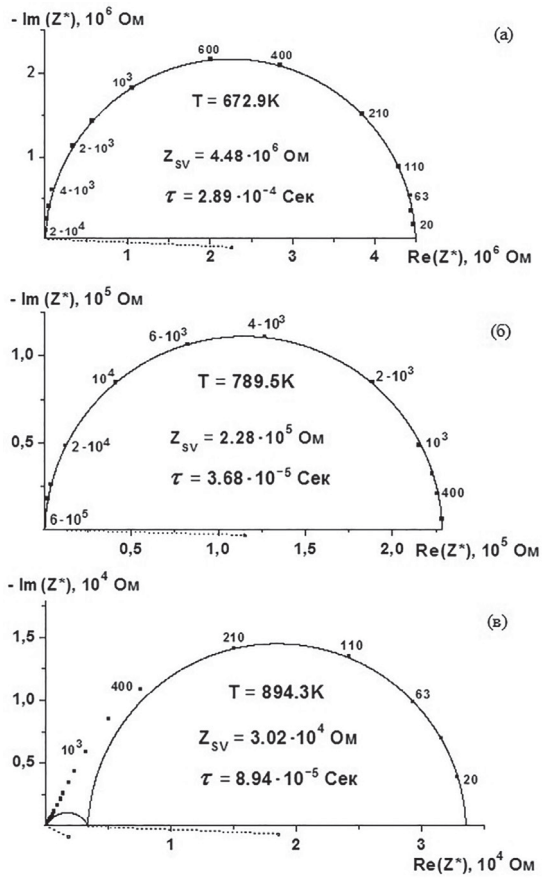


Рисунок 6.30. Диаграммы комплексного импеданса кристалла танталата лития вдоль полярного (*Z*-ориентация) направления, измеренные при различных температурах. Частоты измерительного поля указаны в Гц

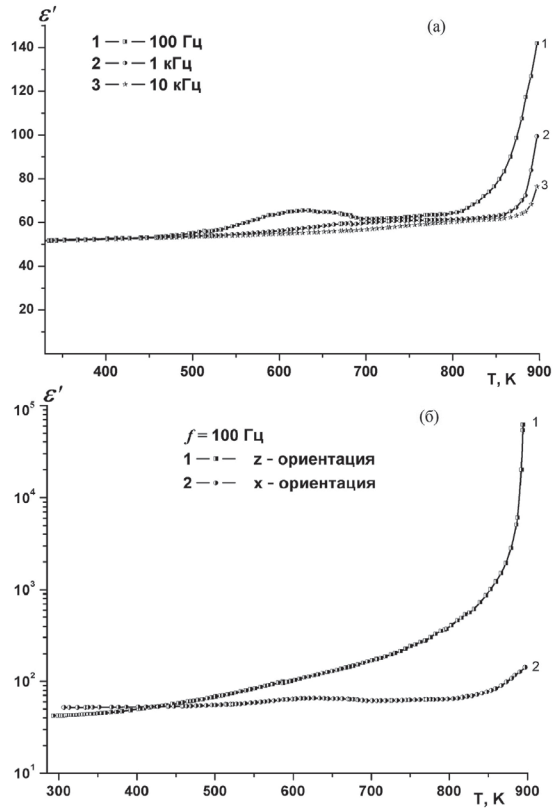


Рисунок 6.31. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла танталата лития вдоль неполярного (*X*-ориентация) направления на фиксированных частотах (а) и сравнительные зависимости ε′(T) кристалла танталата лития вдоль полярного (*Z*-ориентация) и неполярного (*X*-ориентация) направления, измеренные на частоте 100 Гц (б)

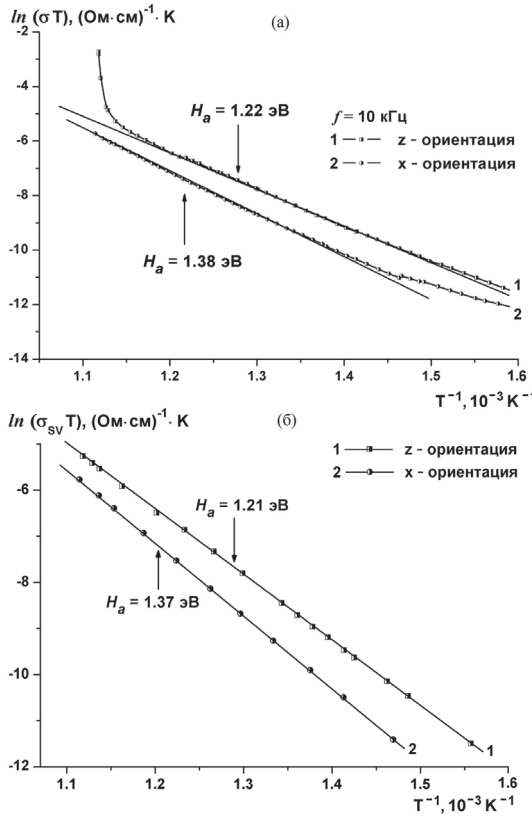


Рисунок 6.32. Сравнительные температурные зависимости удельной электрической проводимости на частоте 10 кГц (а) и статической удельной электрической проводимости (б) кристалла танталата лития вдоль полярного (*Z*-ориентация) и неполярного (*X*-ориентация) направления

О том же говорит и вид диаграмм импеданса: вблизи СЭФП для X-среза (в отличие от Z-среза) на высокочастотном склоне диаграммы не наблюдается второго релаксационного процесса, рис. 6.33.

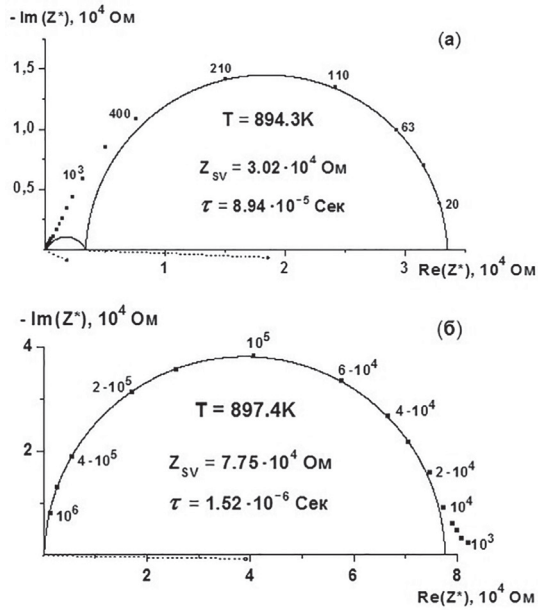


Рисунок 6.33. Диаграммы комплексного импеданса кристалла танталата лития вдоль полярного (*Z*-ориентация) (а) и неполярного (*X*-ориентация) (б) направлений, измеренные вблизи СЭФП. Частоты измерительного поля указаны в Гц

Для X-среза наблюдается слабо выраженный низкочастотный релаксатор, по-видимому, связанный с электродными явлениями, рис. 6.33 б. При меньших температурах для полярного и неполярного срезов диаграммы импеданса качественно подобны: на них наблюдается единственная и хорошо разрешенная дуга окружности дебаевского типа. Поскольку для неполярного X-среза не наблюдается поведение зависимости ε′(T) по закону Кюри-Вейса, то на зависимости τ(T) нет высокотемпературной аномалии, подобной той, что явным образом проявляется для образца Z-среза, рис. 6.34.

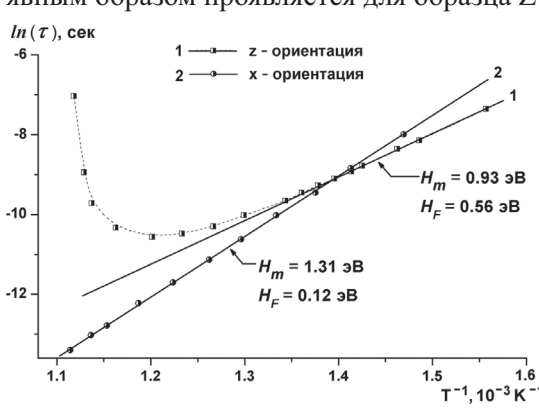


Рисунок 6.34. Температурные зависимости времени диэлектрической релаксации вдоль полярного (*Z*-ориентация) и неполярного (*X*-ориентация) направления кристалла танталата лития

Анизотропия проводимости танталата лития в диапазоне температур 600–900 К проявляется как в величине проводимости, так и в значениях энергетических и кинетических характеристик процессов транспорта заряда: величинах транспортной H_m, френкелевской H_f энтальпий, а также в величине энтальпии активации проводимости H_a, рис. 6.27, рис. 6.28, рис. 6.32, рис. 6.34. Значения H_a, полученные в нашей работе на фиксированных частотах и при исследовании статической удельной проводимости, практически совпадают для Z- и X-срезов, рис. 6.27, рис. 6.28, рис. 6.32, рис. 6.34. Значит, в области, где преобладает ионная проводимость, вклад электродных эффектов и объемного заряда в проводимость пренебрежимо мал.

Таким образом, исследована анизотропия электрической проводимости и диэлектрических свойств кристаллов $LiTaO_3$ в интервале температур 290–900 К. Показано, что анизотропия диэлектрических характеристик кристаллов обусловлена особенностями диэлектрической релаксации обладающего доменной структурой сегнетоэлектрического кристалла в полярном и неполярном направлении.

Установлено, что энергии активации, отвечающие за электронный и протонный вклад в проводимость, для полярного и неполярного направлений в диапазоне температур 290–450 К в пределах погрешности эксперимента совпадают. Величина удельной проводимости в диапазоне температур 290–450 К в неполярном направлении несколько выше, чем в полярном и, соответственно, подвижность электронов μ_e вдоль полярного и неполярного направлений в кристалле имеет небольшую анизотропию: $(\mu_e)_\perp/(\mu_e)_\parallel \cong 1.4$. При этом подвижность протонов в исследованном образце, по-видимому, близка к изотропной.

В исследованной температурной области литиевой ионной проводимости (600–900 К) для статической удельной электрической проводимости $\sigma_{SV}(T)$ кристаллов в полярном направлении наблюдается выполнение закон Аррениуса и отклонение от него вблизи СЭ ФП с критическим увеличением времени релаксации для зависимости $\tau(T)$. На температурной зависимости удельной проводимости на фиксированных частотах в окрестности СЭ ФП аномальное поведение $\sigma(T)$ наблюдается для образца полярного среза и не наблюдается для образца неполярного X-среза. Причем для образца X-среза во всем исследованном температурном диапазоне проводимость меньше, чем для образца Z-среза, а энтальпия активации проводимости H_a несколько больше. Анизотропия электрической проводимости кристаллов $LiTaO_3$ в диапазоне температур 600–900 К проявляется как в величине проводимости, так и в значениях энергетических и кинетических характеристик процессов транспорта заряда: величинах транспортной H_m, френкелевской H_f энтальпий, а также в величине энтальпии активации проводимости H_a.

6.5. Система твердых растворов $LiTaO_3$–$LiNbO_3$

Система $LiTaO_3$–$LiNbO_3$ ($Li_xTa_yNb_{1-y}O_3$) образует непрерывный ряд керамических твердых растворов со структурой псевдоильменита [61–63]. Их исследование представляет интерес в связи с возможностью получения материалов, сочетающих свойства двух крайних членов этого ряда: изоморфных кристаллов ниобата и танталата лития. В сегнетоэлектрической

фазе элементарные ячейки кристаллов $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ характеризуются пространственной группой C_{3V}^6 (R3C), Z = 2 [1, 36]. Кристаллическая структура ниобата лития подробно обсуждается в главе 1. Кристалл танталата лития отличается более разупорядоченной структурой и более низкой точкой Кюри [1], табл. 6.1, табл. 6.2. Пространственная группа C_{3V}^6 (R3C), Z = 2, характеризующая элементарные ячейки кристаллов ниобата и танталата лития, характеризует также симметрию элементарной ячейки системы твердых растворов $Li_xTa_yNb_{1-y}O_3$ во всем диапазоне концентраций компонентов [61–63]. Это считается вполне объяснимым, так как ионные радиусы изовалентных катионов Nb^{5+} и Ta^{5+} практически одинаковы, а кислородные октаэдры структур ниобата и танталата лития имеют одинаковые размеры.

Однако в работах [64–66] методом спектроскопии КРС показано, что элементарные ячейки кристаллов ниобата и танталата лития отличаются и в сегнетофазе, и в парафазе. Так, в сегнетофазе кристалла танталата лития вследствие незначительного искажения структуры отсутствуют плоскости σ_V [66]. Эта особенность структуры может быть существенной, поскольку даже незначительные отличия структур исходных компонентов твердых растворов, как правило, оказывают заметное влияние на их взаимную растворимость в системе и могут существенно затруднять получение качественных монокристаллов с промежуточными составами.

Поскольку заряды ионов Nb^{5+} и Ta^{5+} одинаковы, а ионные радиусы весьма близки, то для твердого раствора $LiTa_yNb_{1-y}O_3$ с изменением концентрации компонентов не должно наблюдаться существенного композиционного упорядочения в B-подрешетке (подрешетка ниобия и тантала), характерного для сложных сегнетоэлектрических перовскитов $A(B'B'')O_3$ с гетеровалентными катионами в октаэдрических пустотах структуры. В этом случае мерой дальнего порядка в подрешетке ниобия и тантала может служить процент их взаимозамещения в структуре твердого раствора. Степень дальнего порядка в B-подрешетке должна быть равна единице в идеально упорядоченных чистых фазах $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ и нулю для соединения $LiTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ [67].

Изменение степени дальнего порядка с изменением y в системе твердых растворов $Li_xTa_yNb_{1-y}O_3$ можно обнаружить и исследовать по изменениям в колебательных спектрах, чувствительных к подобному типу беспорядка и по концентрационной зависимости некоторых нелинейных характеристик. Нарушение дефектами идеального порядка в расположении катионов в B-подрешетке должно вызывать в первую очередь дефазировку полносимметричных фундаментальных колебаний ионов Li^+, Nb^{5+} и Ta^{5+}, находящихся в кислородных октаэдрах, и уширение соответствующих линий в колебательном спектре [68]. Более сильные нарушения структуры, вызывающие изменение симметрии элементарной ячейки, могут приводить к появлению новых линий в спектре. Исследуя концентрационные изменения основных параметров линий колебательного спектра (частот, ширин, интенсивностей и параметра формы), можно сделать определенные выводы о структурном упорядочении в системе твердых растворов $Li_xTa_yNb_{1-y}O_3$.

К настоящему времени в литературе достаточно подробно исследованы спектры комбинационного рассеяния света (КРС) [66, 69–83] только двух крайних членов системы твердых растворов $LiTa_yNb_{1-y}O_3$ – кристаллов

$LiNbO_3$ (y=0) и $LiTaO_3$ (y=1). Данные о колебательных спектрах для промежуточных значений y в литературе отсутствуют. В данной работе исследовались образцы $Li_xTa_yNb_{1-y}O_3$ с y = 0.1, 0.2, ..., 1.0 в виде микрокристаллической керамики и образцы с y = 0.01÷0.05 в виде монокристаллов.

На рис. 6.35 представлены зависимости спектров КРС от состава твердых растворов $LiTa_yNb_{1-y}O_3$. В колебательном спектре кристаллов ниобата и танталата лития можно выделить три группы линий, соответствующих фундаментальным колебаниям ионов: в области 100–400 см$^{-1}$ расположены линии, относящиеся к трансляционным колебаниям ионов Li^+ и Nb^{5+}, находящихся в кислородных октаэдрах; в области 500–900 см$^{-1}$ расположены линии, относящиеся к колебаниям кислородных октаэдров системы, причем в области 800–900 см$^{-1}$ расположены линии, соответствующие валентным мостиковым колебаниям Nb–O–Nb и Ta–O–Ta. Из рис. 6.35 видно, что спектры керамических образцов ниобата и танталата лития характеризуются более узкими линиями по сравнению со спектрами соединений промежуточного состава и хорошо совпадают с литературными данными [82, 83]. Для промежуточных концентраций ряд линий существенно трансформируется (рис. 6.35), а частоты некоторых линий испытывают нелинейную зависимость, особенно заметную в области средних концентраций (рис. 6.36). Линий, частоты которых немонотонно зависят от концентрации компонентов, обнаружено не было. Это подтверждает хорошую непрерывную взаиморастворимость компонентов в системе $LiTa_yNb_{1-y}O_3$.

Чувствительными в первую очередь к изменению состава системы оказались параметры линий, соответствующих полносимметричным (A_1) колебаниям ионов Nb^{5+} (Ta^{5+}) и Li^+ вдоль полярной оси (для ниобата лития – это линии с частотами 254 и 274 см$^{-1}$ соответственно) и линии, соответствующие вырожденным колебаниям кислородных октаэдров системы E(TO) типа симметрии [84, 85]. С возрастанием y линии с частотами 254 и 274 см$^{-1}$ заметно уширяются. При y = 0.3 они практически не разрешены и сливаются в одну полосу, рис. 6.35. Параметры остальных линий спектра, в том числе соответствующих полносимметричным (A_1) колебаниям кислородного каркаса, при этом не изменяются столь существенно. Проследить подробно за изменением параметров линий с частотами 254 и 274 см$^{-1}$ в спектре КРС керамических образцов во всем диапазоне не удается из-за значительного перекрывания в неполяризованном излучении этих линий между собой и с другими линиями спектра.

Поведение основных параметров линий с частотами 254 и 274 см$^{-1}$, соответствующих полносимметричным колебаниям ионов, расположенных в кислородных октаэдрах, при малых значениях y (до 0.05) было подробно изучено на монокристаллах в поляризованном излучении. На рис. 6.37 представлены спектры КРС ниобата лития, легированного танталом, в поляризационной геометрии X(ZZ)Y, выделяющей линии, соответствующие колебаниям A_1 типа симметрии и в геометрии Z(XZ)Y, выделяющей линии, соответствующие колебаниям E(TO) типа. Видно, что с увеличением y в спектре монокристаллов ниобата лития конгруэнтного состава, легированных Ta^{5+}, не появляются новые линии. Интересное поведение в спектре КРС с изменением y наблюдается для линий, соответствующим колебани-

ям кислородного каркаса системы. А именно: параметры линии 630 см$^{-1}$, соответствующей полносимметричным («дышащим») колебаниям кислородных октаэдров, в области малых значений y в пределах ошибок эксперимента не испытывают изменений. В то же время появление в геометрии рассеяния Z(XZ)Y малоинтенсивных поляризованных линий с частотами 602 и 620 см$^{-1}$, расположенных на крыле интенсивной линии 580 см$^{-1}$ E(TO) (рис. 6.37), свидетельствует о появлении искажения примесными ионами Ta^{+5} кислородного каркаса кристалла ниобата лития еще в области малых концентраций примесей.

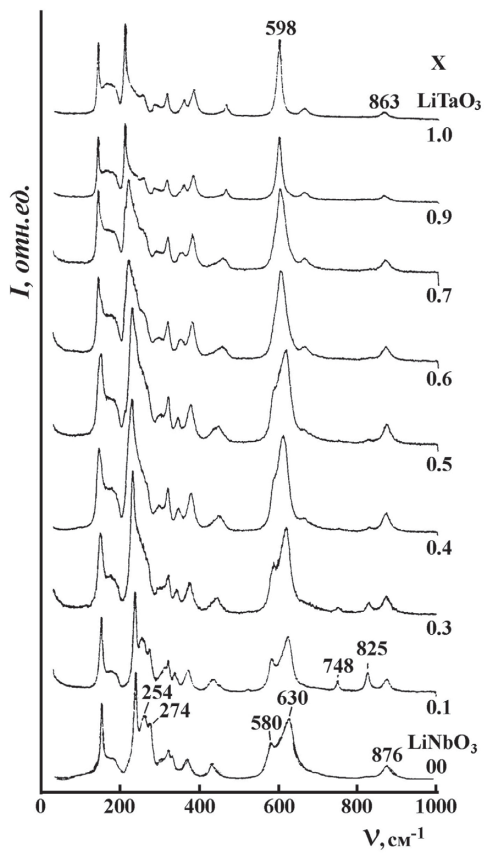


Рисунок 6.35. Спектры КРС системы твердых растворов $LiTa_yNb_{1-y}O_3$. T = 293 K

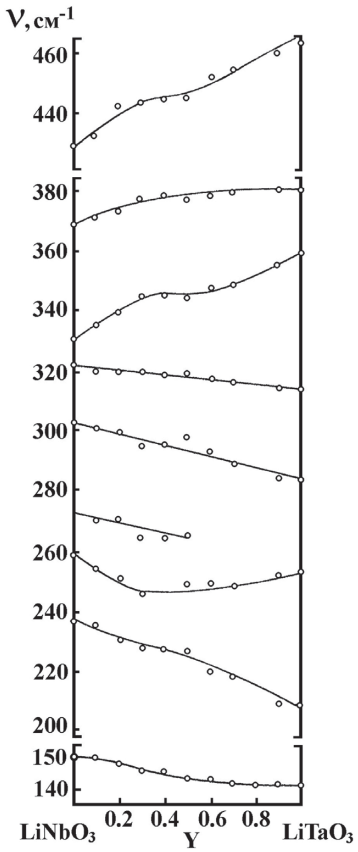


Рисунок 6.36. Концентрационные зависимости частот некоторых линий спектра КРС системы твердых растворов $LiTa_yNb_{1-y}O_3$. T =293 K

Нам не удалось вырастить и исследовать достаточно совершенные монокристаллы $LiTa_yNb_{1-y}O_3$ с y > 0.05. При y > 0.05 в кристаллах появляется значительное количество микронеоднородностей плотности, вызывающих существенное увеличение интенсивности деполяризованного релеевского рассеяния света, что свидетельствует об изменении микро-структуры кристалла и делает поляризационные измерения некорректными.

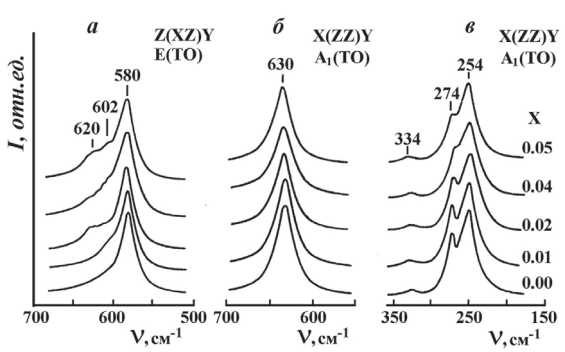


Рисунок 6.37. Фрагменты спектров КРС монокристаллов ниобата лития, легированных танталом, в области колебаний кислородной (а, б) и катионной подрешеток (в). T = 293 K

Искажение кислородного каркаса системы твердых растворов $LiTa_yNb_{1-y}O_3$ при изменении y от нуля до единицы было подробно исследовано по концентрационным изменениям основных параметров линий, соответствующих колебаниям кислородных октаэдров.

В твердых растворах $LiTa_yNb_{1-y}O_3$, относящихся к типу A(B'B")O_3, в идеальном случае определенному числу идентичных с кристаллохимической точки зрения позиций в структуре соответствует такое же суммарное число ионов различного сорта (Nb^{5+} и Ta^{5+}). Однако в реальных кристаллах, характеризующихся дефектной структурой, всегда существует некоторая вероятность вхождения определенного количества катионов B' и B" в кристаллохимически неидентичные позиции: катионы Nb^{5+} и Ta^{5+} могут занимать позиции катионов Li^+ либо вакантные октаэдры. В частности, вхождение катионов Ta^{5+} в позиции катионов Li^+ подтверждает уменьшение частоты линии, соответствующей полно-симметричным колебаниям ионов Li^+ в кислородных октаэдрах, при увеличении концентрации ионов Ta^{5+} в монокристалле ниобата лития.

Упорядочение в B-подрешетке системы A(B'B")O_3 при определенных значениях y может происходить под действием электростатических сил как вследствие различия зарядов ионов B' и B", так и вследствие различия их ионных радиусов. Поскольку в кристаллах $LiTa_yNb_{1-y}O_3$ заполнение идентичных позиций в структуре осуществляется изовалентными и близкими по размеру ионами Nb^{5+} и Ta^{5+}, то образуется непрерывный ряд твердых растворов с невысокой степенью композиционного дальнего порядка. Причем композиционный порядок должен достигать минимума в области средних концентраций [67]. При идеальном дальнем порядке B-подрешетка как бы разбита на две подрешетки, каждая из которых состоит из катионов только одного вида (B' или B"). Как бы ни был нарушен дальний порядок в системе $LiTa_yNb_{1-y}O_3$, степень его будет отлична от нуля до тех пор, пока количество ионов B' будет превышать количество ионов B", и только при y = 0.5 ([B'] = [B"]) будет достигнуто полное разупорядочение. Это подтверждается, в частности, нелинейной зависимостью от y частот некоторых линий в спектре КРС, особенно заметной в области средних концентраций для частот трансляционных колебаний ионов в кислородных октаэдрах (рис. 6.36), свидетельствующей о максимальном изменении квазиупругих постоянных для колебаний этого типа вследствие изменения силового кристаллического поля.

Полученные данные свидетельствуют о том, что разупорядочение структуры $LiTa_yNb_{1-y}O_3$ с возрастанием y происходит в первую очередь в катионной подрешетке кристалла: к определенным нарушениям правильности чередования ионов Li^+, Nb^{5+} (Ta^{5+}) и октаэдрических пустот (в идеальной структуре стехиометрического состава: Li^+, Nb^{5+} (Ta^{5+}), вакантный октаэдр) добавляются нарушения композиционного порядка в подрешетке ниобия и тантала. При этом происходит незначительное искажение кислородного каркаса системы, очевидно вследствие неравноценности межатомных связей Nb–O и Ta–O. Внедрение в структуру более высоких концентраций ионов Ta^{5+} должно приводить к практически полному нарушению композиционного дальнего порядка в расположении катионов Nb^{5+} и Ta^{5+} в области

средних концентраций и более существенному искажению кислородных октаэдров кристалла. При этом линии, соответствующие полносимметричным (A_1) колебаниям катионов в кислородных октаэдрах, значительно уширяются и сливаются в широкую полосу, рис. 6.35, что свидетельствует об искажении кислородного каркаса системы.

С приближением y к области средних значений в спектре КРС системы $LiTa_yNb_{1-y}O_3$ начинают проявляться изменения, говорящие об увеличении степени искажения примесными ионами кислородной подрешетки ниобата лития и постепенной трансформации ее в подрешетку танталата лития. Колебания кислородных октаэдров проявляются в спектре в области частот 500–900 см$^{-1}$ (рис. 6.35). В этом диапазоне частот в спектре монокристалла ниобата лития в поляризованном излучении в различных ориентациях присутствуют две интенсивные линии 580 E(TO) и 630 см$^{-1}$ A_1(TO), соответствующие фундаментальным колебаниям кислородных октаэдров, и ряд малоинтенсивных линий с частотами 610, 640, 690, 748 и 825 см$^{-1}$. Причем появление этих линий в спектре наблюдалось не всеми авторами, и интерпретация их противоречива [86, 87]. Причины появления этих линий в спектрах КРС кристалла ниобата лития подробно обсуждаются в работе [88].

Как было уже показано, появление некоторых из этих линий определяется особенностями синтеза кристаллов, химическим составом кристалла, его термической предысторией, присутствием в основной структуре примесных кристаллических фаз. В частности, линии 748 и 825 см$^{-1}$, особенно заметно проявляющиеся в спектре в области колебаний кислородного каркаса при y = 0.1 и y = 0.3 (рис. 6.35), как показывают наши измерения, соответствуют фазе Li_3NbO_4, Фазы, подобные Li_3NbO_4, могут появляться в основной структуре из-за распада фазы конгруэнтного состава метаниобата лития, поскольку область гомогенности ниже 900 °C резко сужается, вследствие чего фаза метаниобата лития конгруэнтного состава со структурой псевдоильменита является при комнатной температуре термодинамически неустойчивой [89]. Присутствие в спектре малоинтенсивной линии с частотой 690 см$^{-1}$ может быть обусловлено присутствием в структуре керамических твердых растворов микроколичеств фазы $LiNb_3O_8$ [86, 87].

Из рис. 6.35 и рис. 6.37 видно, что с увеличением x происходит постепенная трансформация дублета 580(E) – 630 см$^{-1}$ (A_1), характерного для спектра кристалла ниобата лития, в дублет 598(E) – 597 см$^{-1}$ (A_1), характерный для спектра танталата лития[1]. Эта трансформация сопровождается существенным перераспределением интенсивностей, изменением частот, ширин (S) и формы линий, рис. 6.38, рис. 6.39. При этом частоты линий, соответствующих колебаниям кислородного каркаса A_1 и E типов симметрии, изменяются линейно и не испытывают аномалий, рис. 6.38. Интересно отметить, что линейное уменьшение частот линий 878 и 630 см$^{-1}$ при возрастании y хорошо коррелирует с линейным уменьшением параметра **c** элементарной ячейки и линейным уменьшением температуры Кюри при изменении y,

[1] В спектре поликристаллического танталата лития линии с частотами 598 и 597 см$^{-1}$ не разрешены и сливаются в одну линию с частотой 597 см$^{-1}$. Но эти линии, отвечающие колебаниям разной симметрии (A_1 и E типа), хорошо разрешаются в спектрах монокристаллов в поляризованном излучении [66, 69].

определенными в работе [61]. Эти изменения в спектре свидетельствуют, на наш взгляд, о серьезной деформации кислородной подрешетки системы $LiTa_yNb_{1-y}O_3$ в области средних значений y по сравнению с кислородными подрешетками ниобата и танталата лития.

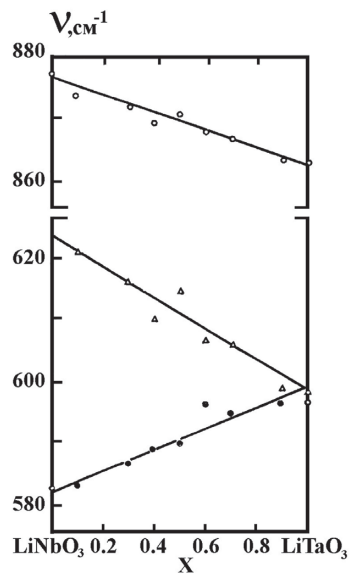


Рисунок 6.38. Концентрационные зависимости частот линий спектра КРС системы твердых растворов $LiTa_yNb_{1-y}O_3$, соответствующих колебаниям кислородных октаэдров A_1(TO) и E(TO) типа симметрии. T = 293 K

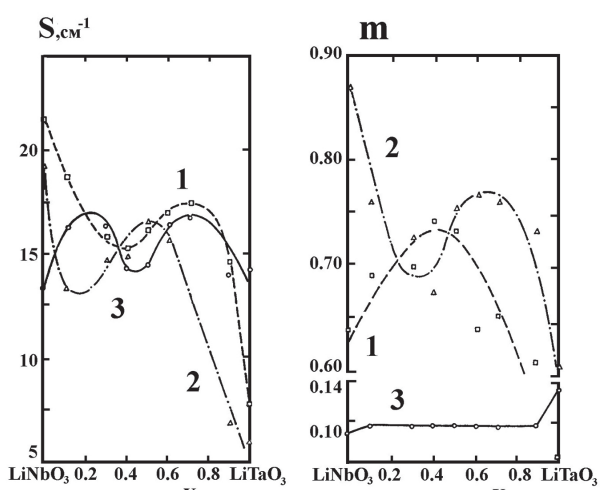


Рисунок 6.39. Концентрационные зависимости ширин (s) и параметра формы (m) некоторых линий спектра КРС системы твердых растворов $LiTa_yNb_{1-y}O_3$, соответствующих колебаниям кислородных октаэдров A_1(TO) и E(TO) типа симметрии. T=293 K. 1 – 630 см$^{-1}$ A_1(TO); 2 – 580 см$^{-1}$ E(TO); 3 – 880 см$^{-1}$ E(TO). *m* – параметр, характеризующий форму линии [36]. Для гауссова контура $m = 1$. Для лоренцева контура $m = 0$. Для промежуточных контуров $0 < m < 1$.

Необычным является поведение ширин и параметра (m) [37], характеризущего форму линии, рис. 6.39. Форма линии 630 см$^{-1}$, соответствующей полносимметричным («дышащим») колебаниям кислородного каркаса системы A_1 (TO) типа симметрии, при средних значениях y не только достигает экстремального значения, но и становится более гауссовой, что дополнительно может указывать на максимальное возрастание беспорядка при этих значениях y в кислородной подрешетке системы $LiTa_yNb_{1-y}O_3$. Такое поведение параметров линий в спектре КРС может быть связано с максимальным значением в этом диапазоне y деформации элементарной ячейки системы и особенно ее кислородного каркаса.

Из рис. 6.39 видно также, что кривые, описывающие поведение ширин и формы линий КРС, соответствующих колебаниям кислородного каркаса системы $LiTa_yNb_{1-y}O_3$ A_1 и E типов симметрии, имеют экстремумы не только в области средних значений y (y = 0.5), но и при y = 0.2, y = 0.8–0.7. Такое поведение параметров свидетельствует, на наш взгляд, о более сложном характере структурных перестроек в системе твердых растворов с изменением y и указывает на наличие в системе $LiTa_yNb_{1-y}O_3$ областей сравнительно устойчивого существования твердых растворов ($y < 0.2$: $y > 0.8$) и области повышенной разупорядоченности структуры ($0.2 < y < 0.8$), в которой существенно нарушена трансляционная инвариантность в упорядочении ионов в катионной подрешетке и деформирован кислородный каркас системы.

Сегнетоэлектрические свойства кристаллов в значительной степени определяются ближним порядком в расположении его структурных единиц [27, 32]. Методы моделирования структурного упорядочения хорошо развиты для бинарных твердых растворов типа (B'_y,B''_{1-y}) [90]. Так, при расмотрении возможного кристаллохимического упорядочения в бинарных сплавах (B'_y,B''_{1-y}) в работах [90, 91] было предсказано существование особых концентрационных точек при y = 0.125, y = 0.25, y = 0.5, y = 0.75. Этим точкам отвечают большая вероятность кристаллохимического упорядочения структуры и более высокая степень ближнего порядка [90]. При y, не соответствующим особым точкам, вероятность упорядочения в бинарных твердых растворах заметно снижается. Особым точкам или их окрестностям обычно соответствуют не только структурные аномалии, но и аномалии физических свойств. Например, на концентрационных зависимостях интенсивностей ГВГ в особых точках может иметь место отрицательное отклонение от закона Вегарда.

Известно, что критерием величины спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках является величина такой деформации структуры, при которой происходит или смещение подрешеток ионов, или изменение упорядочения структуры, сопровождающиеся изменением дипольного момента элементарной ячейки. Чем выше эта деформация решетки, тем больше спонтанная поляризация [32]. Из полученных спектральных экспериментальных данных следует, что наибольшая деформация (а следовательно, и максимальное значение спонтанной поляризации) в системе $LiTa_yNb_{1-y}O_3$, наблюдается в концентрационной области максимального разупорядочения катионной подрешетки (в области средних значений y). Это подтверждает и характер зависимости интенсивности генерации второй гармоники (ГВГ) в системе твердых растворов $LiTa_yNb_{1-y}O_3$ от величины y, рис. 6.40.

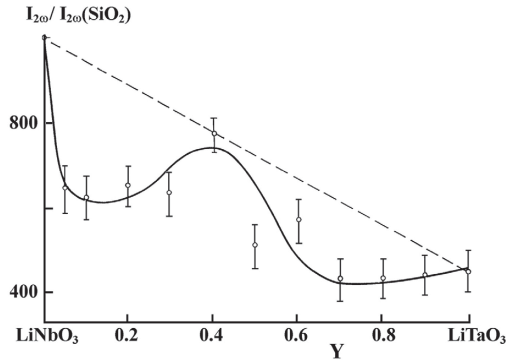


Рисунок 6.40. Концентрационные зависимости интенсивности ГВГ системы твердых растворов $LiTa_yNb_{1-y}O_3$. Штриховой линией показана теоретическая кривая, соответствующая закону Вегарда

Известно, что интенсивность ГВГ для микрокристаллических порошков (при условии, что размер частиц $L<<l_{ког}$, где $l_{ког}$ – длина когерентного взаимодействия) определяется формулой $I_{2\omega} \sim I_\omega^2 L^2 \delta^2 (n-1)^6$, где I_ω – интенсивность лазерного излучения, n – показатель преломления вещества, δ – эффективная квадратичная оптическая поляризуемость [92]. Поскольку для сегнетоэлектриков величина δ пропорциональна спонтанной поляризации P_S [32, 92], то выполняется условие $I_{2\omega} \sim P_S^2$. Коэффициент пропорциональности не является абсолютной константой, но для веществ одного структурного типа и близкого химического состава (а это имеет место в ряду твердых растворов $LiTa_yNb_{1-y}O_3$) он изменяется незначительно [92]. Приведенные выше соотношения позволяют на основании данных ГВГ (при условии обеспечения постоянства размеров зерен в микрокристаллических образцах) сопоставлять величины спонтанной поляризации отдельных составов твердых растворов.

На рис. 6.40 приведены концентрационные зависимости и интенсивности сигнала ГВГ в системе твердых растворов $LiTa_yNb_{1-y}O_3$. Видно, что на кривой зависимости $I_{2\omega}(y)$ наблюдается максимум в области средних концентраций. Поскольку $I_{2\omega} \sim P_S^2$, то можно утверждать, что система твердых растворов $LiTa_yNb_{1-y}O_3$ в области средних концентраций характеризуется повышенной величиной спонтанной поляризации. Незначительное смещение максимума $I_{2\omega}(y)$ от значения y = 0.5, по-видимому, связано с распределением катионов Nb^{5+} и Ta^{5+} по кристаллографически неидентичным позициям (по позициям ионов Li^+ и вакантным кислородным октаэдрам).

Искажение кислородных октаэдров в области средних значений y также максимально, что может быть обусловлено неравноценностью связей Nb–O и Ta–O в кислородных октаэдрах структуры. В этом случае попадание катионов Ta^{5+} и Nb^{5+} в «чужие» позиции неизбежно будет искажать кислородные октаэдры. При этом симметрия кислородных октаэдров может быть понижена. О понижении симметрии кислородных октаэдров в системе керамических твердых растворов $LiTa_yNb_{1-y}O_3$ убедительно свидетельствует появление в спектре КРС монокристаллов ниобата лития, легированных ионами Ta^{5+}, в поляризованном излучении в области частот колебаний кис-

лородных октаэдров новых линий с частотами 602 и 620 см$^{-1}$, которых нет в спектрах кристаллов ниобата и танталата лития (рис. 6.37). Обнаружить подобные малые изменения в спектрах КРС керамических твердых растворов $LiTa_yNb_{1-y}O_3$ не представляется возможным ввиду существенного уширения линий 580 и 630 см$^{-1}$ в спектрах керамических образцов. На фоне этих интенсивных линий гораздо менее интенсивные линии с частотами 602 и 620 см$^{-1}$ в спектрах керамических образцов не проявляются.

К сожалению, невозможно вырастить монокристаллы ниобата лития с большими значениями концентраций ионов Ta^{5+} и более подробно на монокристаллических образцах по спектрам КРС в поляризованном излучении посмотреть динамику трансформации кристаллической структуры ниобата лития в структуру танталата лития. Однако полученные на керамических образцах экспериментальные данные позволяют утверждать, что в области средних значений у структура твердых растворов $LiTa_yNb_{1-y}O_3$ становится лишь частично изоморфной структурам ниобата и танталата лития. Можно предположить, что трансформация структуры ниобата лития в структуру танталата лития в системе твердых растворов $LiTa_yNb_{1-y}O_3$ с возрастанием у происходит через некоторую промежуточную структуру, незначительно отличающуюся от структур кристаллов ниобата и танталата лития. Кислородные октаэдры в этой структуре заметно искажены по сравнению с октаэдрами в структурах ниобата и танталата лития, а их симметрия понижена. Катионные подрешетки промежуточных структур также более разупорядочены, чем в крайних структурах, однако их симметрия не нарушается, о чем свидетельствует отсутствие новых линий в соответствующих спектрах КРС.

Список литературы

Список литературы к главе 1

1. *Svaasand L. O., Erikrund M., Nakken G., Grand A. P.* Solid-Solution Range of $LiNbO_3$ // J. Cryst. Growth. 1974. V. 22, № 3. P. 230–232.
2. *Abrahams S. C., Reddy J. M., Bernstein J. L.* Ferroelectric Lithium Niobate. Single Crystal X-Ray Diffaction study atb 24 °C // J. Phys. Chem. Sol. 1966. V. 27, № 6/7. P. 997–1012.
3. *Abrahams S. C., Levinstein H. J., Reddy J. M.* Ferroelectric lithium niobate polycrystal x-ray diffraction study between 24 and 1200 °C // J. Phys. Chem. Sol. 1966. V. 27. P. 1019–1026.
4. *Shozaki Y., Mitsui T.* Powder neutron diffraction study of $LiNbO_3$ // J. Phys. Chem. Sol. 1963. V. 24. P. 1057–1061.
5. *Abrahams S. C.* Properties of Lithium Niobate. New York: Pergamon, 1989. 234 p.
6. *Rauber A.* Chemistry and Physics of Lithium Niobate. Current Topic in Materials Science. Ed. Kaldis E. Amsterdam: North-Holland, 1978. P. 481–501.
7. *Weis R. S., Gaylord T. K.* Lithium niobate: summary of physical proherties and crystal structure // Appl. Phys. A. 1985. V. 37. P. 191–203.
8. *Кузьминов Ю. С.* Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
9. *Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н., Калинников В. Т.* Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
10. Соединения переменного состава. Под ред. Ормонта Б. Ф. Л.: Химия, 1969. 520 с.
11. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Макарова О. В., Бирюкова И. В.* Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2017. 241 с.
12. *Donnerberg H. J., Tomlinson S. M., Catlow C. R. A., Schirmer A. F.* Computer-similation studies of intrinsic defects in $LiNbO_3$ crystals // Phys. Rev. 1989. V. 40, № 17. P. 11909–11916.
13. *Donnerberg H. J., Tomlinson S. M., Catlow C. R. A.* Defects in $LiNbO_3$. Computer simulation // J. Phys. Chem. Sol. 1991. V. 52, № 1. P. 201–210.
14. *Zotov N., Boysen H., Frey F., Metzger T., Born E.* Cation substitution models of congruent $LiNbO_3$ investigated by X-Ray and neutron powder diffraction // J. Phys. Chem. Sol. 1994. V. 55, № 2. P. 145–152.
15. *Abrahams S. C., March P.* Defect Structure Dependence of Composition in Lithium Niobate // Acta Cryst. 1986. V. B42, № 2. P. 61–68.
16. *Морозов А. Н., Воронова М. И., Вырелкин В. П., Макаревская Е. В., Кугаенко О. М., Блистанов А. А.* Протяженные структурные дефекты в кристаллах $LiNbO_3$ // Кристаллогр. 1993. Т. 38, № 4. С. 219–229.
17. *Маловичко Г. А.* ЭПР дефектов в ниобате лития и влияние давления и температуры на его свойства: дис. ... канд. физ.-мат. наук: Киев, 1987. 189 с.
18. *Палатников М. Н., Макарова О. В., Сидоров Н. В.* Ростовые и технологические дефекты кристаллов ниобата лития различного химического состава. Апатиты: Изд-во ФИЦ КНЦ РАН, 2018. 89 с.
19. *Lerner P., Legas C., Dumas J. P.* Stoechimetrie des monocristaux de metaniobate de lithium // J. Cryst. Growth. 1968. V. 3, № 4. P. 231–235.
20. *Kovacs L., Polgar K.* Density measurements on $LiNbO_3$ crystals confirming Nb substitution for Li // Cryst. Res. Technol. 1968. V. 21, № 6. P. K101–K127.

21. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Скиба В. И., Макаров Д. В., Бирюкова И. В., Серебряков Ю. А., Кравчено О. Э., Калинников В. Т.* Температура Кюри и дефектная структура ниобата лития различного химического состава // Неорган. матер. 2000. Т. 36, № 5. С. 593–598.

22. *Dongfeng X., Kitamura K.* Compositional dependence of cationic displacements in lithium niobate and lithium tantalite crystals // J. Phys. Chem. Sol. 2005. V. 66. P. 585–588.

23. *Gallagner P. K., O'Bryan H. M.* Characterization of $LiNbO_3$ by dilatometry and DTA // J. Am. Ceram. Soc. 1985. V. 68, № 3. P. 147–150.

24. *Abdi F., Aillerie M., Fontana M., Bourson P., Volk T., Maximov B., Sulyanov S., Rubinina N., Wöhlecke M.* Influence of Zn doping on electrooptical properties and structure parameters of lithium niobate crystals // Appl. Phys. B. 1999. V. 68, № 5. P. 795–799.

25. *Abdi F., Aillerie M., Bourson P., Fontana M., Polgar K.* Electrooptical properties in pure $LiNbO_3$ crystals from congruent to ctoichiometric composinion // J. Appl. Phys. 1998. V. 84, № 4. P. 2251–2254.

26. *Bergman J. G., Asckin A., Ballman A. A., Dziedzic G. M., Levinstein H. J., Smith R. G.* Curie tempetature, birefringence and phase-matching tempetaturevariation in $LiNbO_3$ as function of melt stoichiometry // Appl. Phys. Lett. 1968. V. 12, № 3. P. 92–94.

27. *Carruthers J. R., Peterson G. E., Grasso M., Bridenbaugh P. M.* Nonctoichiometric and crystals growth of lithium niobate // J. Appl. Phys. 1971. V. 42, № 5. P. 1846–1851.

28. *Атучин В. В.* Зависимость показателей преломления ниобата лития от химического состава кристалла // Вестник СибГУТИ. 2009. № 3. С. 39–45.

29. *Volk T., Wohlecke M.* Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric witching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.

30. *Gopalan V., Mitchel T. E., Furukava Y., Kitamura K.* The role of nonstoichiometry in 180° domain switching of $LiNbO_3$ crystals // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72, № 16. P. 1981–1983.

31. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Серебряков Ю. А., Лебедева Е. Л., Калинников В. Т.* Особенности структуры, свойства и спектры комбинационного рассеяния света кристаллов ниобата лития различного химического состава // Неорган. матер. 1997. Т. 33, № 4. С. 496–506.

32. *Сидоров Н. В., Маврин Б. Н., Чуфырев П. Г., Палатников М. Н.* Фононные спектры монокристаллов ниобата лития. Ред. В. Т. Калинников. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2012. 214 с.

33. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Стефанович С. Ю., Калинников В. Т.* Совершенство кристаллической структуры и особенности характера образования ниобата лития // Неорган. матер. 1998. Т. 34, № 8. С. 903–910.

34. *Jeon O-Y., Kim H.-K., Kim T-H., Ro J.-H., Cha M., Kojima S.* Nonlinear optical properties of congruent and Li-compensated $LiNbO_3$ crystals // J. Korean Phys.Soc. 2001. V. 38, № 2 P. 138–141.

35. *Палатников М. Н.* Материалы электронной техники на основе сегнетоэлектрических монокристаллов и керамических твердых растворов ниобатов-танталатов щелочных металлов с микро- и наноструктурами: дис. …докт. техн. наук: Апатиты, 2010. 488 с.

36. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Бирюкова И. В., Щербина О. Б., Калинников В. Т.* Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития // Персп. матер. 2011. № 2. С. 93–97.

37. *Маслобоева С. М., Палатников М. Н., Арутюнян Л. Г., Иваненко Д. В.* Методы получения легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристал-

лов // Изв. С.-Пб. гос. технолог. ун-та. 2017. Т. 38, № 64. С. 34–43.

38. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинников В. Т.* Механизмы твердофазного взаимодействия при синтезе шихты для получения высокочистого ниобата лития // Неорган. матер. 2011. Т. 47, № 7. С. 854–859.

39. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинников В. Т.* Технология управляемого синтеза монокристаллических и керамических материалов на основе ниобатов-танталатов щелочных металлов // Цветные металлы. 2000. № 10. С. 54–60.

40. *Palatnikov M. N., Birykova I. V., Masloboeva S. M., Makarova O. V., Manulovskaya D. V., Sidorov N. V.* The search of homogeneity of $LiNbO_3$ crystals grown of charge with different genesis // J. Cryst. Growth. 2014. V. 386. P. 113–118.

41. *Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfavi L, Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgar K.* Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. P. 040601–040628.

42. *Polgar K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Szaller Zs.* Growth of stexiometric $LiNbO_3$ crystals by top seeded solution growth method // J. Cryst Growth. 1997. V. 177, № 3-4. P. 211–216.

43. *Левина И. Е., Шапиро З. И., Шишов В. В.* Методы синтеза метаниобатов и метатанталатов щелочных металлов // Неорг. стекла, покрытия и материалы. 1975. № 2. С. 144–151.

44. *Янсон Г. Д., Виноградова И. С., Занецките Н. Ф., Розенцвейг С. Е.* Реакции образования и свойства щелочных танталатов // Неорг. стекла, покрытия и материалы. 1983. С. 137–147.

45. *Фрейденфельд Э. Ж., Янсон Г. Д., Шитца Д. А., Дамбекалне М. Я., Клейне Р. З., Кутузова Т. К.* Физико-химические основы процесса синтеза и спекания пьезо-керамики // Неорганические стекла, покрытия и материалы. 1977. № 3. С. 110–117.

46. *Иваненко В. И., Калинников В. Т., Маслобоев В. А. и др.* Способ получения метаниобата и метатанталата лития. Пат. 2088530 РФ, МКИ С 01 G33/00, 35/00, C01 D15/00. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН. № 95109829. Заявл. 13.06.95. Опубл. 27.08.97. Бюл. № 24.

47. *Шапиро З. И., Башинер А. И., Партошникова М. З.* Исследование процесса синтеза метаниобата и метатанталата лития и метод анализа этих соединений на содержание основных компонентов // Труды ИРЕА: Химические реактивы и препараты. 1969. № 31. С. 56–62.

48. *Цивилев Р. П., Федулов С. А., Незамаева М. Ф.* Механизм и кинетика образования метаниобата лития в твердой фазе // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1970. Т. 6, № 8. С. 1539–1543.

49. *Янсон Г. Д.* Ниобаты и танталаты элементов первой группы // Неорг. стекла, покрытия и материалы. 1974. № 1. С. 199–213.

50. *Дорошенко А. К., Лопатин С. С., Лупейко Т. Г., Логвинова С. В.* Взаимодействие карбоната лития с оксидом ниобия в присутствии расплава хлоридов и сульфатов щелочных элементов // Изв. АН СССР Неорганические материалы. 1987. Т. 23, № 7. С. 1196–1199.

51. *Shimada S., Kodara K., Matsushuta T.* A study of the formation of $LiNbO_3$ in the system Li_2CO_3–Nb_2O_5 // Thermochim. Acta. 1978. V. 23. P. 135–144.

52. *Schirmer O. F., Thiemann O., Wöhlecke M.* Defects in $LiNbO_3$-I. Experimental Aspects // J. Phys. Chem. Sol. 1991. V. 52, № 1. P. 185–200.

53. *Bordui P. F., Norwood R. G., Jundt D. H., Fejer M. M.* Preparation and characterization of congruent lithium niobate crystals // J. Appl. Phys. 1992. V. 71, № 2. P. 875–879.

54. *Кузьминов Ю. С.* Нарушение стехиометрии при выращивании кристаллов ниобата лития // Материалы квантовой электроники. 1997. № 5. С. 55–59.

55. *Кузьминов Ю. С., Осико В. В.* Нарушение стехиометрии в кристаллах ниобата лития // Кристаллогр. 1994. Т. 39, № 3. С. 530–535.

56. *Кузьминов Ю. С.* Определение химического состава кристаллов ниобата лития физическими методами // Кристаллогр. 1995. Т. 40, № 6. С. 1034–1038.

57. *Агулянский А. И., Серебряков Ю. А., Коробейников Л. С., Балабанов Ю. И., Агулянская Л. А., Калинников В. Т.* Твердофазный синтез метаниобата лития // Журн. общей химии. 1986. Т. 56, № 4. С. 734–738.

58. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинников В. Т.* Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик. Санкт-Петербург: Наука, 2001. 2002 (переиздание). 302 с.

59. *Маслобоева С. М., Палатников М. Н., Арутюнян Л. Г.* Получение легированной редкоземельными элементами шихты ниобата лития для выращивания кристаллов оптического качества // В сб.: Наукоемкие технологии функциональных материалов. Материалы II Межд. научно-технической конф. С участием молодых ученых 14–16 окт. 2015 г. С.-Петерб. гос. ин-т кино и телев. Ред. О. Э. Бабкин. СПб: СПбГИКиТ, 2016. С. 80–86.

60. *Бирюкова И. В.* Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития: дис. … канд. техн. наук: Апатиты, 2005. 124 с.

61. *Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Sidorov N. V., Denisov A. V., Kalinnikov V. T., Smith P. G. R., Shur V. Ya.* Growth and concentration dependencies of rare-earth doped lithium niobate single crystals // J. Crystal Growth. 2006. V. 291. P. 390–397.

62. *Строганова Е. В.* Исследование, синтез и выращивание оптических градиентно-активированных кристаллов на основе ниобата лития: дис. … докт. физ.-мат. наук: Краснодар, 2017. 279 с.

63. *Таиров Ю. М., Цветков В. П.* Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высшая школа, 1983. 271 с.

64. *Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Макарова О. В., Сидоров Н. В., Ефремов В. В.* Выращивание крупногабаритных кристаллов $LiNbO_3$(Mg) // Неорган. матер. 2013. Т. 49, № 3. С. 293–300.

65. *Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Макарова О. В., Ефремов В. В., Кравченко О. Э., Скиба В. И., Сидоров Н. В., Ефремов И. Н.* Выращивание сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn // Неорган. матер. 2015. Т. 51, № 4. С. 428–432.

66. *Galazka Z.* Radial temperature distribution in $LiNbO_3$ crystals pulled by the Czochralski technigue // J.Cryst. Growth. 1997. V. 178. P. 345–349.

67. *Galazka Z.* Analysis of thermal shock during rapid crystals extraction from melts // Cryst. Res. Tecnol. 1999. V. 34, № 5–6. P. 635–640.

68. *Сольский И. М., Сугак Д. Ю., Габа В. М.* Получение оптически однородных монокристаллов ниобата лития больших размеров // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2005. № 5. С. 55–61., 428–432.

69. *Бурачас С. Ф., Тиман Б. Л., Бондарь В. Г. и др.* // Получение и исследование монокристаллов. Сб. научных трудов. Харьков ВНИИ монокристаллов, 1978. № 1. С. 1–6.

70. *Нашельский А. Я.* Технология полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1981. 336 с.

71. *Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Макарова О. В., Ефремов И. Н., Калинников В. Т.* Получение и свойства кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов конгруэнтного состава, легированных бором // Тр. КНЦ РАН. Химия и материаловедение. 2015. № 5 (31). С. 434–438.

72. *Бирюкова И. В., Палатников М. Н., Кравченко О. Э., Калинников В. Т.* Особенности получения крупногабаритных монокристаллов ниобата лития оптического качества с использованием тиристорного генератора с рабочей частотой 2500 ГЦ // Материалы научной конференции «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» Апатиты, 2010. С. 151–152.

73. *Arizmendi L.* Simple Holographic Method for Determination of Li/Nb Ratio and Homogenity of $LiNbO_3$ Crystals // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 4654–4656.

74. *Бартель И.* Захват примесей при росте кристаллов из расплава // Рост кристаллов. Ереван. Изд. ЕГУ. 1975. Т. 11. С. 315–327.

75. *Uda S., Tiller W. A.* Диссоциация и ионизация расплава $LiNbO_3$ // J. Cryst. Growth. 1992. V. 121, № 1–2. P. 155–190.

76. *Казимиров В. Н., Князев С. Н., Полежаев В. И., Пономарев Н. М., Простомолотов А. И., Ремизов И. А.* Исследование тепловой и вынужденной конвекции в расплаве при выращивании монокристаллов ГГГ методом Чохральского. В книге «Теплофизика кристаллизации веществ и материалов». Новосибирск, 1987. С. 34.

77. *Атабаев С. Ч., Габриелян В. Г. и др.* Экспериментальное и теоретическое исследование влияние гидродинамических процессов на форму фронта кристаллизации // Кристаллогр. 1994. Т. 39, № 1. С. 124–134.

78. *Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Sidorov N. V., Efremov V. V., Efremov I. N., Teplyakova N. A., Manukovskaya D. V.* Research of Concentration Conditions for Growth of Strongly Doped $LiNbO_3$:Zn Single Crystals / Springer Proceedings in Physics. Advanced Materials – Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung, Vitaly Yu. Topolov (Eds.). Springer: Heidelberg, New York, Dordrecht, London, 2016. V. 175. P. 87–99.

79. *Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Masloboeva S. M., Makarova O. V., Manukovskaya D. V., Sidorov N. V.* The search of homogeneity of $LiNbO_3$ crystals grown of charge with different genesis // J. Cryst. Growth. 2014. V. 386C. P. 113–118.

80. *Маслобоева С. М., Ефремов И. Н., Бирюкова И. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.* Получение и исследование монокристаллов ниобата лития, легированных цинком и эрбием // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 91, № 1. С. 64–71.

81. *Тимофеева В. А.* Физико-химические и методические основы раствор-расплавного поиска новых технических кристаллов. Москва: Институт кристаллографии АН СССР им. А.В.Шубникова, 1990 г.

82. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Титов Р. А., Теплякова Н. А., Макарова О. В.* Физико-химические и оптические характеристики, монокристаллов $LiNbO_3$ легированных бором // Персп. матер. 2018. № 6. С. 5–15.

83. *Макарова О. В., Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Теплякова Н. А., Сидоров Н. В.* Особенности структуры и свойства $LiNbO_3$, легированного бором // Неорган. матер. 2018. Т. 54, № 1. С. 53–58.

84. *Макарова О. В., Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Сидоров Н. В.* Влияние электронного строения примеси на физические свойства, дефектную структуру и особенности технологии легирования кристаллов ниобата лития // Журн. техн. физики. 2019. Т. 89, № 12. С. 1971–1977.

85. *Маслобоева С. М., Ефремов И. Н., Бирюкова И. В., Палатников М. Н.* Получение и исследование монокристалла лития, легированного бором // Неорган. матер. 2020. Т. 56, № 11. С. 1208–1214.

86. *Shur V. Ya., Akhmatkhanov A. R., Baturin I. S.* Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. P. 040604-1-040604-22.

87. *Баласанян Р. Н., Габриелян В. Т., Казарян Л. М.* Исследование кристаллов ниобата лития, выращенных из расплава с примесью K_2O // Доклады национальной академии наук Армении. Сер. Физика. 2000. Т. 200, № 2. С. 134–140.

88. *Szaller Zs., Peter A., Polgar K., Szabo Gy.* High temperature top seeded solution growth of stoichiometric lithium niobate $LiNbO_3$ (sLN) with planar interface // J. Cryst. Growth. 2012. V. 360. P. 181–184.

89. *Палатников М. Н., Щербина О. Б., Сандлер В. А., Сидоров Н. В.* Исследование стехиометрического кристалла танталата лития, полученного методом VTE (vapor transport equilibration) обработки // Персп. матер. 2011. № 513. С. 659–664.

90. *Kitamura K., Yamamoto J. K., Iyi N.* Stoichiometric $LiNbO_3$ single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system // J. Cryst. Growth. 1992. V. 116. P. 327–330.

91. *Furukawa Y.* Stoichiometric $LiTaO_3$ single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system // J. Cryst. Grown. 1999. V. 197, № 4. P. 889–895.

92. *Zheng Y.* A novel technique to grow stoichiometric lithium niobate single crystal // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275. P. 895–898.

93. *Zheng Y.* Domain structures and etching morphologies of lithium niobate crystals with different Li contents grown by TSSG and double crucible Czochralski method // Cryst. Res. Technol. 2004. V. 39, № 5. P. 387–395.

94. *Dravecz G.* Study of the phase equilibria in the ternary systems X_2O-Li_2O-Nb_2O_5 (X = Na, Rb, Cs), single crystal growth and characterization of $LiNbO_3$: Ph.D. Budapest, 2009. 153 p.

95. *Бирюкова И. В., Габриелян В. Т., Калинников В. Т., Макаров Д. В., Палатников М. Н.* Физико-химические условия кристаллизации стехиометрического ниобата лития в системе Li_2O-K_2O-Nb_2O_5 / Сб. тез. IX национальной конф. по росту кристаллов. Москва, 16–20 октября. М.: Наука, 2000. С. 443.

96. *Voronkova V. I., Evlanova N. F., Yanovsky V. K.* Crystallization of $LiNbO_3$ from solution in borate, vanadate and tungstate melts // Kristallografiya. 1978. V. 23. P. 234–236.

97. *Hemmerling J., Hergt R.* Real structure investigations of $LiNbO_3$ single crystals grown by the flux method // Krist. Tech. 1980. V. 15. P. 795–801.

98. *Huang C., Wang S., Ye N.* Subsolidus phase relations and the crystallization region of $LiNbO_3$ in the system Li_2O–B_2O_3–Nb_2O_5 // J. Alloys Compd. 2010. V. 502. P. 211–214.

99. *Scott B. A., Giess E. A., Olson B. L., Burns G., Smith A. W., O'Kane D. F.* The tungsten bronze field in the system K_2O–Li_2O–Nb_2O_5 // Mat. Res. Bull. 1970. № 5. P. 47–56.

100. *Ikeda T., Kiyohashi K.* Study of subsolidus equilibria in K_2O–Li_2O–Nb_2O_5 system // J. Appl. Phys. 1970. V. 9, № 12. P. 1541–1542.

101. *Polgar K., Peter A., Ferriol M.* Phase relations in the growth of stoichiometric lithium niobate // Phys. Stat. Sol. (a). 2004. V. 201, № 2. P. 284–288.

102. *Cochez M., Ferriol M., Poppl L., Polgar K., Peter A.* Ternary system Li_2O–K_2O–Nb_2O_5 Part I: Phase equilibria around the lithium niobate existence field // J. of Alloys and Compounds. 2005. V. 386. P. 238–245.

103. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Яничев А. А., Титов Р. А., Теплякова Н. А.* Структурный беспорядок и оптические свойства конгруэнтных кристаллов ниобата лития, легированных цинком и бором // Опт. и спектр. 2016. Т. 121, № 1. С. 40–49.

104. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Яничев А. А., Титов Р. А., Теплякова Н. А.* Структурный беспорядок кристаллов $LiNbO_3$:B и его проявление в спектре комбинационного рассеяния света // Журн. прикл. спектр. 2016. Т. 83, № 5. С. 707–714.

105. *Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A., Yanichev A. A., Titov R. A.* Structure disorder and photorefractive properties of $LiNbO_3$:Zn and $LiNbO_3$:B crystals / Advanced Materials – Techniques, Physics, Mechanics and Applications, Springer Proceedings in

Physics, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Muaffaq A. Jani (Eds.). Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer Cham, 2017. V. 193. 627 p., P. 191–203.

106. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Титов Р. А., Теплякова Н. А., Макарова О. В.* Физико-химические и оптические характеристики кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов, легированных бором // Персп. матер. 2018. № 6. С. 5–15.

107. *Макарова О. В., Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Теплякова Н. А., Сидоров Н. В.* Особенности структуры и свойства монокристаллов $LiNbO_3$, легированного бором // Неорган. матер. 2018. Т. 54, № 1. С. 53–58.

108. *Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Титов Р. А., Палатников М. Н.* Структурный беспорядок и оптические характеристики конгруэнтных кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты, легированных бором // Сибирский физич. журн. 2018. Т. 13, № 2. С. 70–79.

109. *Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Титов Р. А., Палатников М. Н.* Особенности строения, физико-химические и оптические характеристики кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов, легированных бором // Журн. техн. физики. 2018. Т. 88, № 12. С. 1820–1828.

110. *Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A., Titov R. A., Bormanis K.* Optical properties and structure particularities of $LiNbO_3$ crystals grown from a boron-doped melt // Integrated Ferroelectrics. 2019. V. 196, №. 1. P. 39–42.

111. *Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Titov R. A., Palatnikov M. N., Syuy A.V., Prokopiv N. N.* Fine particularities of structure and optical properties of lithium niobate crystals grown from boron doped charge with different genesis / Advanced Materials – Proceedings of the International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications", Springer Proceedings in Physics, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Yun-Hae Kim (Eds.). Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer, 2019, 666 p.

112. *Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Титов Р. А., Палатников М. Н.* Фотоэлектрические поля и особенности вторичной структуры номинально чистых кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты, легированной бором // Журн. техн. физики. 2020. Т. 90, № 4. С. 652–659.

113. *Niwa K., Furukawa Y., Takewa S., Kitamura K.* Growth and characterization of MgO doped near-stoichiometric $LiNbO_3$ crystals as a new nonlinear optical material // J. Cryst. Growth. 2000. V. 208. P. 493–500.

114. *Крук А. А.* Структурный беспорядок и оптические процессы в кристаллах ниобата лития с низким эффектом фоторефракции: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Апатиты, 2015. 170 с.

115. *Vartanyan E. S., Kazaryan L. M., Ovsepyan R. K., Pogosyan A. R., Rusyan P. R.* Influence of dopants introduced into the melt on the properties of lithium niobate crystals // Crystallography Reports. 1999. V. 44, № 5. P. 840–843.

116. *Баласанян Р. Н., Вартанян Э. С., Габриелян В. Т., Казарян Л. М.* Способ выращивания кристаллов ниобата литии. Авт. свидетельство № 845506 от 06.03.81, приоритет от 29.03.79 г. Открытая публикация формулы 27.02.2000 г.

117. *Сидоров Н. В., Чуфырев П. Г., Палатников М. Н., Калинников В. Т.* Дефекты, фоторефрактивные свойства и колебательный спектр кристаллов ниобата лития разного состава // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 3. С. 12–17.

118. *Сидоров Н. В., Яничев А. А., Палатников М. Н., Габаин А. А.* Эффекты упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристаллов $LiNbO_3$:Zn и их проявление в спектре комбинационного рассеяния света // Опт. и спектр. 2014. Т. 116, № 2. С. 281–290.

119. *Налбандян В. Б., Медведев Б. С., Налбандян В. И., Чиненова А. В.* Тройная система из оксидов ниобия, цинка и лития // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1988. Т. 24, № 6. С. 980–983.

120. *Китаева Г. Х., Кузнецов К. А., Наумова И. И., Пенин А. Н.* Влияние дефектов структуры на оптические свойства монокристаллов $LiNbO_3$:Mg // Квантовая электроника. 2000. Т. 30, № 8. С. 726–732.

121. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н.* Спектры комбинационного рассеяния света сильно легированных магнием и цинком кристаллов ниобата лития // Опт. и спектр. 2016. Т. 121, № 6. С. 907–915.

122. *Peter A., Polgar K., Ferriol M., Poppl L., Foldvari I., Cochez M., Szaller Z. S.* Ternary system Li_2O–K_2O–Nb_2O_5 Part II: Growth of stoichiometric lithium niobate // J. All. Comp. 2005. V. 386. P. 246–252.

123. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Бобрева Л. А., Климин С. А.* Комплексные дефекты в стехиометрических кристаллах ниобата лития, полученных по разным технологиям // Неорган. матер. 2019. Т. 55, № 4. С. 395–399.

124. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Бобрева Л. А.* Композиционная однородность и оптические свойства стехиометрических кристаллов ниобата лития различного генезиса // Журн. структ. химии. 2019. Т. 60, № 9. С. 1434–1444.

125. *Sidorov N. V., Bobreva L. A., Teplyakova N. A., Palatnikov M. N.* Research of Defective Structure of Crystals $LiNbO_3$:Mg // Proceedings of 2019 International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications” (PHENMA 2019). Series: Physics Research and Technology / eds. I.A. Parinov, S.-H. Chang, B.T. Long. New York: Nova Science Publishers, 2020. 528 p. Гл. 13. P. 111–118.

126. *Сидоров Н. В., Бобрева Л. А., Теплякова Н. А., Палатников М. Н., Макарова О. В.* Сравнительные исследования тонких особенностей структуры и композиционной однородности монокристаллов $LiNbO_3$:Mg(~*Kong Y., Zhang W., Chen X., Xu J., Zhang G.* OH^- absorption spectra of pure lithium niobate crystals // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 2139–2143.

127. *Kong Y., Zhang W., Xu J., Yan W., Liu H., Xie X., Li X., Shi L., Zhang G.* The OH- absorption spectra of low doped lithium niobate crystals // Infrared Physics & Technology. 2004. V. 45. P. 281–289.

128. *Grone A., Kapphan S.* Sharp, temperature dependent OH/OD IR-absorption bands in nearly stoichiometric (VTE) $LiNbO_3$ // J. Phys. Chem. Sol. 1995. V. 56. P. 687–701.

129. *Сидоров Н. В., Смирнов М. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.* Фотолюминесценция и особенности дефектной структуры конгруэнтных и близких к стехиометрическому составу кристаллов ниобата лития, полученных по разным технологиям // Опт. и спектр. 2020. Т. 128, № 5. С. 643–649.

130. *Klauer S., Wöhlecke M., Kapphan S.* Influence of the H-D isotopic substitution on the protonic conductivity in $LiNbO_3$ crystal // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 2786–2799.

131. *Горощенко Я. Г.* Химия ниобия и тантала. Киев: Наук. думка, 1965. 483 с.

132. *Файрбротер Ф.* Химия ниобия и тантала. М.: Химия, 1972. 276 с.

133. *Маслобоева С. М., Смирнов М. В., Палатников М. Н.* Синтез золь-гель методом легированной цинком и бором шихты ниобата лития и исследование люминесцентных свойств керамики $LiNbO_3$:Zn:B // Изв. АН. Серия хим. 2020. № 5. С. 947–951.

134. *Nahm H. H., Park C. H.* First-principles study of microscopic properties of the Nb antisite in $LiNbO_3$: Comparison to phenomenological polaron theory // Phys. Rev. B. 2008. V. 78, № 18. P. 184108/1.

135. *Blümel J., Born E., Metzger Th.* Solid state NMR study supporting the lithium vacancy defect model in congruent lithium niobate // J. Phys. Chem. Sol. 1994. V. 55. P. 589–593.

136. *Теплякова Н. А., Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Сюй А. В., Штарев Д. С.* Оптическая однородность и фоторефрактивные свойства стехиометрического и конгруэнтных кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты различного генезиса // Неорган. матер. 2017. Т. 53, № 11. С. 1211–1217.

137. *Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.* Исследование фоторефрактивных свойств кристаллов ниобата лития методами комбинационного и фотоиндуцированного рассеяния света // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. Вып. 9. 592 с., С. 442–448.

138. *Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A., Syuy A. V., Shtarev D. S.* Structural features and optical properties of lithium niobate crystals. Коллективнаямонография: Advanced Materials – Proceedings of the International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications”, PHENMA, Springer Proceedings in Physics, V. 207, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Vijay K. Gupta (Eds.) Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer, 2018. 640 p. P. 251–266.

139. *Сидоров Н. В., Пикуль О. Ю., Крук А. А., Теплякова Н. А., Яничев А. А., Палатников М. Н.* Комплексные исследования структурной и оптической однородности кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции методами коноскопии, фотоиндуцированного светорассеяния и комбинационного рассеяния // Опт. и спектр. 2015. Т. 118, № 2. С. 273 – 282.

140. *Sidorov N. V., Kruk A. A., Pikoul O. Y., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A., Yanichev A. A., Makarova O. V.* Integrated Research of Structural and Optical Homogeneities of the Lithium Niobate Crystal with Low Photorefractive Effect // Optik- International Journal for Light and Electron Optics. 2015. V. 126, № 11–12. P. 1081–1089.

141. *Теплякова Н. А., Сидоров Н. В., Палатников М. Н.* Структурная и оптическая однородность, фоторефрактивные свойства конгруэнтного и стехиометрического кристаллов ниобата лития // Персп. матер. 2016. № 4. С. 19–27.

142. *Макарова О. В., Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Сидоров Н. В.* Влияние электронного строения примеси на физические свойства, дефектную структуру и особенности технологии легирования кристаллов ниобата лития // Журн. техн. физики. 2019. Т. 89, № 12. С. 1971–1977.

143. *Налбандян В. Б., Медведев Б. С., Налбандян В. И., Чиненова А. В.* Тройная система из оксидов ниобия, цинка и лития // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1988. Т. 24, № 6. С. 980–983.

144. *Коновалова В. В.* Проводящие фазы в тройных системах Li_2O−MO−Nb_2O_5 (M = Zn, Mg): дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2009. 135 с.

145. *Ferriol M., Dakki A., Cohen-Adad M.T., Foulon G., Brenier A., Boulon G.* Growth and characterization of MgO-doped single-crystal fibers of lithium niobate in relation to high temperature phase equilibria in the ternary system Li_2O/Nb_2O_5/MgO // J. Cryst. Growth. 1997. V. 178, № 4. P. 529538.

146. *Grabmaier B.C., Otto F.* Growth and investigation of MgO-doped $LiNbO_3$ // J. Cryst. Growth. 1986. V. 79, № 1–3. P. 682–688.

147. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Макарова О. В., Бирюкова И. В.* Особенности послеростовой термической и электротермической обработки номинально чистых и сильно легированных кристаллов ниобата лития // Изв. РАН Сер. Физ. 2018. Т. 92, № 3. С. 360−363.

148. *Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Макарова О. В., Ефремов В. В., Кравченко О. Э., Скиба В. И., Сидоров Н. В., Ефремов И. Н.* Выращивание сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn // Неорган. матер. 2015. Т. 51, № 4. С. 428–432.

149. *Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Макарова О. В., Сидоров Н. В., Кравченко О. Э., Ефремов В. В.* Выращивание крупногабаритных кристаллов $LiNbO_3$:Mg // Неорган. Материалы. 2013. Т. 49,. № 3. С. 293–300.

150. *Палатников М. Н., Логинов Б. А., Сидоров Н. В., Щербина О. Б., Бирюкова И. В., Ефремов В. В., Smith P. G. R., Калинников В. Т.* Доменная структура и электро-

физические характеристики монокристаллов ниобата лития, легированного Gd или Tm // Неорган. матер. 2007. Т. 43. № 1. С. 74–79.

151. *Palatnikov M., Sidorov N., Bormanis K., Smith P. G. R.* Anomalous behaviour of periodic domain structure in Gd-doped $LiNbO_3$ single crystals // J. Phys. Conf. Ser. 2007. V. 93. P. 12–15.

152. *Палатников М. Н., Щербина О. Б., Казаков А. А.* Влияние условий выращивания на доменную структуру монокристаллов $LiNbO_3$(Gd) // Неорг. матер. 2008. Т. 44, № 3. С. 360–365.

153. *Palatnikov M., Shcherbina O., Biryukova I., Sidorov N.* Research on Peculiarities of Growth Domain Structure of Doped $LiNbO_3$ Single Crystals Depending on Growth Regimes // Ferroelectrics. 2008. V. 374. P. 41–49.

154. *Uda S., Shimamura K., Fukuda T.* Intrinsic $LiNbO_3$ melt species partitioningat the congruent melt composition. III. Choice of the growth parameters for the dynamic congruent-state growth // J. Cryst. Growth. 1995. V. 155. P. 229–239.

155. *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов // Пер. с англ. Под ред. Полторака О. М. М.: Мир, 1964. 654 с.

156. *Мюллер Г.* Выращивание кристаллов из расплава. Конвекция и неоднородности. Пер. с англ. Ан. В. Бунэ под ред. В. И. Полежаева. М.: Мир, 1991. 149 с.

157. *Александрова О. А., Сорокин В. С.* Технология полупроводниковых материалов: Практ. СПб: Изд-во СпбГЭТУ «ЛЭТИ», 2003. 68 с.

158. *Burton Y. A., Prim R. C., Slichter W. R.* The Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt Part I. Teoretical // J. Chem. Phys. 1953. V. 21, № 11. P. 1987–1991.

159. *Татарченко В. А.* Устойчивый рост кристаллов. М.: Наука, 1988. 239 с.

160. *Воронков В. В.* Коэффициент захвата примеси из расплава как функции угла наклона ступенчатой поверхности и скорости роста // В кн. Рост кристаллов. Ереван: Изд. ЕГУ. 1975. Т.11. С. 357–367.

161. *Camel D., Favier J. J.* Thermal convection and longitudinal macrosegregation in horizontal bridman crustal growth: II. Practical laws // J. Cryst. Growth. 1984. V. 67. P. 57–63.

162. *Camel D., Favier J. J.* Thermal convection and longitudinal macrosegregation in horizontal Bridgman crystal growth: I. Order of magnitude anaysis // J. Cryst. Growth. 1984. V. 67. P. 42–49.

163. *Brice J. C.* The variation of interface segregation coefficients with growth rate of crystals // J. Cryst. Growth. 1971. V. 10. P. 205–211.

164. *Лейбович В. С.* Динамика процессов кристаллизации и расплава. Рост кристаллов / Отв. ред. В. И. Геваргизов, С. А. Гринберг. М.: Наука, 1986. Т. 15. С. 143.

165. *Редькин Б. С., Курлов В. Н., Татарченко В. А.* Получение профилированных кристаллов ниобата лития с регулярной доменной структурой // Известия АН СССР, сер. физ. 1985. Т. 49, № 12. С. 2412–2414.

166. *Палатников М. Н., Маслобоева С. М., Арутюнян Л. Г., Кравченко О. Э., Бирюкова И. В., Макарова О. В., Ефремов И. Н., Калинников В. Т.* Способ получения шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов. Пат. 2502672 РФ, МПК C 01 G 33/00, C 01 D 15/00 (2006.01). Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2012129111/05; заявл. 10.07.12; опубл. 27.12.13, Бюл. № 36. 2.

167. *Sidorov N. V., Serebryakov Yu.A.* The structural ordering and photorefraction in lithium niobate admixed crystals // Ferroelectrics. 1994. V. 160. P. 101–105.

168. *Горелик В. С., Свербиль П. П.* Комбинационное рассеяние света на продольных и поперечных оптических колебаниях в монокристаллах ниобата лития // Неорган. матер. 2015. Т. 51, № 11. С. 1190–1197.

169. *Аникьев А. А., Умаров М. Ф.* Квазиупругое рассеяние света в конгруэнтных кристаллах ниобата лития // Опт. и спектр. 2018. Т. 125, № 1. С. 19–24.

170. *Anikiev A. A., Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Umarov M. F., Anikieva E. N.* Parametrization of nonstochiometric lithium niobate crystals with different states defectivity // Opt. Mater. 2021. V. 111. P. 110729–110742.

171. *Суровцев Н. В., Малиновский В. К., Пугачев А. М., Шебанин А. П.* Природа низкочастотного комбинационного рассеяния света в конгруэнтных кристаллах ниобата лития // Физ. тв. тела. 2003. Т. 45, № 3. С. 505–512.

172. *Fontana M. D., Bourson P.* Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices // Appl. Phys. Rew. 2015. № 2. P. 040602-1–040602-14.

173. *Алёшина Л. А., Сидорова О. В., Кадетова А. В., Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.* Упорядоченная подрешетка дефектов в кристалле ниобата лития // Неорган. матер. 2019. Т. 55, № 7. С. 738–743.

174. *Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Palatnikov M. N., Aleshina L. A., Sidorova O. V., Kadetova A. V.* Raman spectroscopy and X-Ray analysis of non-stoichiometric lithium niobate crystals // J. Sol. Stat. Chem. 2020. V. 282. P. 121109–121116.

175. *Горелик В. С.* Исследование связанных и континуальных состояний сегнетоэлектрических кристаллов методом комбинационного рассеяния света // Тр. ФИАН им. П. Н. Лебедева. 1982. Т. 132. С. 15–140.

176. *Ridah A., Bourson P., Fontana M. D., Malovichko G.* The composition dependence of the Raman spectrum and new assignment of the phonons in $LiNbO_3$ // J. Phys. Condens. Matter. 1997. № 9. P. 9687–9693.

177. *Сидоров Н. В., Крук А. А., Яничев А. А., Палатников М. Н., Маврин Б. Н.* Температурные исследования спектров комбинационного рассеяния стехиометрического и конгруэнтного кристаллов ниобата лития // Опт. и спектр. 2014. Т. 117, № 4. С. 577–579.

178. *Okamoto Y., Wang P.-c., Scott J. F.* Analysis of quasielastic light scattering in $LiNbO_3$ near Tc // Phys. Rev. B. Condens Matter. 1985. V. 32B, № 10. P. 6787–6792.

179. *Parlinski K., Li Z. Q., Kawazoe Y.* Ab initio calculations of phonons in $LiNbO_3$ // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 272–278.

180. *Repelin Y., Husson E., Bennani F., Proust C.* Raman spectroscopy of lithium niobate and lithium tantalite. Forse field calculations // J. Phys. Chem. Sol. 1999. V. 60. P. 819–825.

181. *Марадудин А. А.* Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир, 1968. 410 с.

182. *Жижин Г. Н., Маврин Б. Н., Шабанов В. Ф.* Оптические колебательные спектры кристаллов. М.: Наука, 1984. 232 с.

183. *Пуле А., Матье Ж.-П.* Колебательные спектры и симметрия кристаллов. М.: Мир, 1973. 437 с.

Список литературы к главе 2

1. *Яценко А. В., Евдокимов С. В., Палатников М. Н., Сидоров Н. В.* Особенности электрических свойств кристаллов ниобата лития, выращенных из расплава с флюсом K_2O // Физ. Тв. Тела. 2019. Т. 61, № 7. С. 1270–1276.

2. *Bartolomäus T., Buse K., Deuper C., Krätzig E.* Pyroelectric coefficients of $LiNbO_3$ crystals of different compositions // Phys. stat. sol. A. 1994. V. 142, № 1. P. K55–K57.

3. *Grabmaier B. G., Wersing W., Koestler W.* Properties of undoped and MgO-doped $LiNbO_3$; correlation to the defect structure // J. Cryst. Growth. 1991. V. 110. P. 339–347.

4. *Shaldin Yu. V., Matyjasik S., Rabadanov M. Kh., Gabrielyan V. T., Grunskii O. S.* Pyroelectric properties of real $LiNbO_3$ single crystals // Doklady Physics. 2007. V. 52, № 11. P. 579–582.

5. *Parravicini J., Safioui J., Degiorgio V., Minzioni P., Chauvet M.* All-optical technique to measure the pyroelectric coefficient in electro-optic crystals // J. Appl. Phys. 2011. V. 109, № 3. P. 033106–033106-5.

6. *Singh K.* Electrical Conductivity of Non-Stoichiometric $LiNbO_3$ Single Crystals // Ferroelectrics. 2004. V. 306, № 1. P. 79–92.

7. *Kar S., Bartwal K. S.* Reduction of domain wall width in VTE treated near stoichiometric $LiNbO_3$ crystals // Cryst. Res. Technol. 2008. V. 43, № 6. P. 679–682.

8. *Weidenfelder A., Shi J., Fielitz P., Borchardt G., Becker K. D., Fritze H.* Electrical and Electromechanicel Properties of Stoichiometric Lithium Niobate at High-Temperatures // Sol. Stat. Ionics. 2012. V. 225. P. 26–29.

9. *El-Bachiri A., Bennani F., Bousselamti M.* Ionic and Polaronic Conductivity of Lithium Niobate // Spectr. Let. 2014. V. 47. P. 374–380.

10. *Bhatt R., Ganesamoorthy S., Bhaumik I., Karnal A. K., Gupta P. K.* Optical bandgap and electrical conductivity studies on near stoichiometric $LiNbO_3$ crystals prepared by VTE process // J. Phys. Chem. Sol. 2012. V. 73. P. 257–261.

11. *Mandula G., Lengyel K., Kovács L., Ellaban M., Rupp R. A., Fally M.* Thermal fixing of holographic gratings in nearly stoichiometric $LiNbO_3$ crystals // SPIE Proc. 2001. V. 4412. P. 226–230.

12. *Lengyel K., Kovács L., Mandula G., Rupp R. A.* Kinetics of OH^- ions in nearly stoichiometric $LiNbO_3$ crystals // Ferroelectrics. 2001. V. 257. P. 255–262.

13. *Ohlendorf G., Richter D., Sauerwald J., Fritze H.* High-Temperature Electrical Conductivity and Electromechanical Properties of Stoichiometric Lithium Niobate // Diffusion Fundamentals. 2008. V. 8. P. 6.1–6.7.

14. *Swanson C. H., Schulz M., Fritze H., Shi J., Becker K.-D., Fielitz P., Borchardt G.* Examinations of High-Temperature Properties of Stoichiometric Lithium Niobate // Diffusion Fundamentals. 2010. V. 12. P. 48–49.

15. *Esin A. A., Akhmatkhanov A. R., Shur V. Ya.* The electronic conductivity in single crystals of lithium niobate and lithium tantalate family // Ferroelectrics. 2016. V. 496. P. 102–109.

16. *Ахмадуллин И. Ш. Голенищев-Кутузов В. А., Мигачев С. А., Миронов С. П.* Низкотемпературная электропроводность кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава // Физ. твёрд. тела. 1998. V. 40, № 7. P. 1307–1309.

17. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Макарова О. В., Бирюкова И. В.* Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2017. 241 с.

18. Serrano M. D., Bermúdez V., Arizmendi L., Diėguez E. Determination of the Li/Nb ratio in $LiNbO_3$ crystals grown by Czochralski method with K_2O added to the melt // J. Cryst. Growth. 2000. V. 210, № 4. P. 670–676.

19. *Polgár K., Pėter A., Földvári I.* Crystal growth and stoichiometry of $LiNbO_3$ prepared by the flux method // Opt. Mater. 2002. V. 19, № 1. P. 7–11.

20. *Притуленко А. С., Яценко А. В., Евдокимов С. В.* Анализ природы электрической проводимости номинально беспримесных кристаллов $LiNbO_3$ // Кристаллогр. 2015. V. 60, № 2. P. 293–298.

21. *Byer R. L., Roundy C. B.* Pyroelectric coefficient direct measurement technique and application to a nsec response time detector // Ferroelectrics. 1972. V. 3, № 1. P. 333–338.

22. *Glass A., Lines M.* Low-temperature behavior of spontaneous polarization in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ // Phys. Rev. B. 1976. V. 13, № 1. P. 180.

23. *Евдокимов С.В., Шостак Р.И., Яценко А.В.* Аномалии пироэлектрических свойств кристаллов $LiNbO_3$ конгруэнтного состава // Физ. Тв. Тела. 2007. V. 49, № 10. С. 1866–1870.

24. *Яценко А.В., Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Притуленко А.С., Евдокимов С.В.* Особенности электрической проводимости кристаллов $LiTaO_3$ и $LiNbO_3$ в области температур 290 – 450 К // Физ. Тв. Тела. 2015. Т. 57, № 5. С. 932–936.

25. *Shirmer O. F., Imlau M., Merschjann C., Schoke B.* Electron small polarons and bipolarons in $LiNbO_3$ // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21, № 12. P. 123201.

26. *Евдокимов С. В., Яценко А. В.* Особенности темновой проводимости кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава // Физ. Тв. Тела. 2006. V. 48, № 2. P. 317–320.

27. *Yang Y., Nee I., Buse K., Psaltis D.* Ionic and electronic dark decay of holograms in $LiNbO_3$:Fe crystals // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78, № 26. P. 4076–4078.

28. *Brands K., Falk M., Haertle D, Woike T., Buse K.* Impedance spectroscopy of iron-doped lithium niobate crystals // Appl. Phys. B. 2008. V. 91, № 2. P. 279–281.

29. *Nee I., Müller M., Buse K., Krätzig E.* Role of iron in lithium-niobate crystals for the dark-storage time of holograms // J. Appl. Phys. 2000. V. 77, № 7. P. 4282–4286.

30. *Wood Van E., Hartman N. F., Austin A. E., Verber C. M.* Stoichiometry dependence of lithium outdiffusion in $LiNbO_3$ // J. Appl. Phys. 1981. V. 52, № 2. P. 1118–1120.

Список литературы к главе 3

1. Соединения переменного состава. Под ред. Ормонта Б. Ф. Л.: Химия, 1969. 520 с.

2. *Uda S.* Activities and equilibrium partition coefficients of solute constituents in the melts of oxide materials with and without solid solution // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310, № 16. P. 3864–3868.

3. *Uda S., Shimamura K., Fukuda T.* Intrinsic $LiNbO_3$ melt species partitioning at the congruent melt composition. III. Choice of the growth parameters for the dynamic congruent-state growth // J. Cryst. Growth. 1995. V. 155. P. 229–239.

4. *Витинг Л. М.* Высокотемпературные растворы-расплавы. М.: Изд-во МГУ, 1991. 221 с.

5. *Rauber A.* Chemistry and Physics of Lithium Niobate. Current Topic in Materials Science. Ed. Kaldis E. Amsterdam: North-Holland, 1978. P. 481–501.

6. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Стефанович С. Ю., Калинников В. Т.* Совершенство кристаллической структуры и особенности характера образования ниобата лития // Неорган. матер. 1998. Т. 34, № 8. С. 903–910.

7. *Svaasand L. O., Erikrund M., Nakken G., Grand A. P.* Solid-Solution Range of $LiNbO_3$ // J. Cryst. Growth. 1974. V. 22, № 3. P. 230–232.

8. *Bergman J. G., Asckin A., Ballman A. A., Dziedzic G. M., Levinstein H. J., Smith R. G.* Curie tempetature, birefringence and phase-matching tempetaturevariation in $LiNbO_3$ as function of melt stoichiometry // Appl. Phys. Lett. 1968. V. 12, № 3. P. 92–94.

9. *Lerner P., Legas C., Dumas J. P.* Stoechimetrie des monocristaux de metaniobate de lithium // J. Cryst. Growth. 1968. V. 3, № 4. P. 231–235.

10. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Скиба В. И., Макаров Д. В., Бирюкова И. В., Серебряков Ю. А., Кравчено О. Э., Катинников В. Т.* Температура Кюри и дефектная структура ниобата лития различного химического состава // Неорган. матер. 2000. Т. 36, № 5. С. 593–598.

11. *Фенске М., Кузьминов Ю. С.* Определение химического состава кристаллов ниобата лития по температуре Кюри // Препринт ИОФ АН СССР, 1988. № 45–43. 24 с.

12. *Scmidt N., Betzler K., Grabmaier B. C.* Composition dependence of thesecond-harmonic phase-matching temperature in $LiNbO_3$ // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58, № 1. P. 34–35.

13. *Furukawa Y., Sato M., Kitamura K., Nitanda F.* Growth and characterization of congruent $LiNbO_3$ single crystals growth by the double crucible method // J. Cryst. Growth. 1993. V. 128. P. 909–914.

14. *Addi F., Fontana M. D., Aillerie M., Dourson P.* Coexistance of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure $LiNbO_3$ and its relationscip to optical properties // Appl. Phys. A. 2006. V. 83, № 3. P. 427–434.

15. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Серебряков Ю. А., Лебедева Е. Л., Калинников В. Т.* Особенности структуры, свойства и спектры комбинационного рассеяния света кристаллов ниобата лития различного химического состава // Неорган. матер. 1997. Т. 33, № 4. С. 496–506.

16. *Сидоров Н. В., Маврин Б. Н., Чуфырев П. Г., Палатников М. Н.* Фононные спектры монокристаллов ниобата лития. Ред. В. Т. Калинников. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2012. 214 с.

17. *Jeon O-Y., Kim H.-K., Kim T-H., Ro J.-H., Cha M., Kojima S.* Nonlinear optical properties of congruent and Li-compensated $LiNbO_3$ crystals // J. Korean Phys.Soc. 2001. V. 38, № 2 P. 138–141.

18. *Баланевская А. Э., Пятигорская Л. И., Шапиро З. И., Марголин Л. Н., Бовина Е. А.* Определение состава образцов $LiNbO_3$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // Журн. прикл. спектр. 1983. Т. 38, № 4. С. 662–665.

19. Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfavi L, Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgar K. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. P. 040601–040628.

20. *Chen Y., Xu J., Kong Y., Chen S., Zhang G. Wen J.* Effect of Li diffusion on the domain inversion of $LiNbO_3$ prehared by vapor transport equilibration // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81, № 4. P. 700–702.

21. *Abrahams S. C., March P.* Defect Structure Dependence of Composition in Lithium Niobate // Acta Cryst. 1986. V. B42, № 2. P. 61–68.

22. *Carruthers J. R., Peterson G. E., Grasso M., Bridenbaugh P. M.* Nonctoichiometric and crystals growth of lithium niobate // J. Appl. Phys. 1971. V. 42, № 5. P. 1846–1851.

23. *Dongfeng X., Kitamura K.* Compositional dependence of cationic displacements in lithium niobate and lithium tantalite crystals // J. Phys. Chem. Sol. 2005. V. 66. P. 585–588.

24. *Gallagner P. K., O'Bryan H. M.* Characterization of $LiNbO_3$ by dilatometry and DTA // J. Am. Ceram. Soc. 1985. V. 68, № 3. P. 147–150.

25. *Foldvari I., Polgar K., Volszka R., Balasanyan R. N.* A simple method to determine the real composition of $LiNbO_3$ crystal // Cryst. Res. Technol. 1984. V. 19, № 12. P. 1659–1661.

26. *Kovács L., Ruschhaupt G., Polgar K., Corradi G., Wöhlecke M.* Composition dependence of the ultraviolet absorption edge in lithium niobate // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70, № 21. P. 2801–2803.

27. *Gao L., Wang J. Y., Liu H., Hu X. B., Yao S. H., Wu J. B., Qin X. Y., Boughton R. I.* Inhomogeinty of composition in near-stoichiometrie $LiNbO_3$ single crystal grown from Li rich melt // Cryst. Res. Technol. 2006. V. 41. № 4. P. 332–336.

28. *Chen Y. L., Wen J. P., Kong Y. F., Chen S. L., Zhang W. L., Xu J. J., Zhang G. Y.* Effect of Li diffusion on the composition of $LiNbO_3$ at high temperature // J. Cryst. Growth. 2002. V. 242. P. 400–404.

29. *Sun D. L, Hang Y., Zhang L. H., Luo G. Z., Zhu S. L., Lim P. K., Hung W. W.* Growth of near-stoichiometric $LiNbO_3$ single crystal and Li_2O contents determination // Cryst. Res. Technol. 2004. V. 39, № 6. P. 511–515.

30. *Lu B., Xu J., Li X., Qian G., Xia Z.* Botton seeded solution growth ofnear-stoichiometric $LiNbO_3$ single crystal // J. Alloys Comp. 2008. V. 449, № 1–2. P. 224–227.

31. *Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н., Калинников В. Т.* Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.

32. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Стефанович С. Ю., Калинников В. Т.* Дефектная структура и особенности фазовой диаграммы ниобата лития // Тр. Третьей международной конференции «Кристаллы, рост, свойства, реальная структура, применение». Т. 1, Александров: ВНИИСИМС, 1997. С. 349–374.

33. *Born E., Willibald E., Hofmann K., Grabmaier B. C., Talsky G.* Detection of non-congryent lithium niobate crystals using the nondestrurctive derivative shectrophotometry // IEEE Ultrasonics symposium. 1988. P. 119–122.

34. *Volk T. R., Rubinina N. M.* X- ray and UV influence on the optical Absorption Spectra of the nou-photorefractive lithium niobate // Phys. Stat. Sol. 1988. V. 108. P. 437–442.

35. *Кузьминов Ю. С.* Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.

36. *Кузьминов Ю. С.* Определение химического состава кристаллов ниобата лития физическими методами // Кристаллогр. 1995. Т. 40, № 6. С. 1034–1038.

37. Arizmendi L. Simple hologkophic method for determination of Li/Nb ratio and homogenity of $LiNbO_3$ crystals // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 4654–4656.

38. *Баласанян Р. Н., Полгар К., Эрден Ш.* Контроль оптической однородности кристаллов ниобата лития методами генерации второй гармоники // Кристаллогр. 1987. Т. 32, № 2. С. 482–485.

39. *Кузьминов Ю. С., Осико В. В.* Нарушение стехиометрии в кристаллах ниобата лития // Кристаллогр. 1994. Т. 39, № 3. С. 530–535.

40. *Кузьминов Ю. С.* Нарушение стехиометрии при выращивании кристаллов ниобата лития // Материалы квантовой электроники. 1997. № 5. С. 55–59.

41. *Баласанян Р. Н., Габриэлян В. Т., Коканян Э. П., Фельдвари И.* Состав и однородность кристаллов $LiNbO_3$ в их взаимосвязи с условиями выращивания. Влияние электрического поля // Кристаллогр. 1990. Т. 35, № 6. С. 1540–1544.

42. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Макарова О. В., Бирюкова И. В.* Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2017. 241 с.

43. *Abrahams S. C., Levinstein H. J., Reddy J. M.* Ferroelectric lithium niobate polycrystal x-ray diffraction study between 24 and 1200 °C // J. Phys. Chem. Sol. 1966. V. 27. P. 1019–1026.

44. *Sidorov N. V., Bobreva L. A., Teplyakova N. A., Palatnikov M. N.* Research of Defective Structure of Crystals $LiNbO_3$:Mg // Proceedings of 2019 International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications” (PHENMA 2019). Series: Physics Research and Technology / eds. I.A. Parinov, S.-H. Chang, B.T. Long. New York: Nova Science Publishers, 2020. 528 p. Гл. 13. P. 111–118.

45. *Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Бобрева Л. А., Макарова О. В., Палатников М. Н.* Особенности дефектной структуры и оптические свойства кристалла $LiNbO_3$:Mg(5.05):Fe(0.009 мол. %) // Журн. Прикл. Спектр. 2020. Т. 87, № 3. С. 418–425.

46. *Габаин А. А., Теплякова Н. А., Сидоров Н. В., Палатников М. Н.* Определение концентрации ОН-групп и точечных дефектов в кристаллах ниобата лития // Тр. Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2020. Т. 11, № 4. 235 с. С. 38–43.

47. *Сидоров Н. В., Бобрева Л. А., Маслобоева С. М., Теплякова Н. А., Палатников М. Н. Новикова Н. Н.* Синтез гомогенно легированной цинком шихты ниобата лития и сравнительные исследования кристаллов $LiNbO_3$:Zn различного генезиса // Персп. матер. 2019. № 2. С. 68–78.

48. *Сидоров Н. В., Бобрева Л. А., Теплякова Н. А., Палатников М. Н., Макарова О. В.* Сравнительные исследования тонких особенностей структуры и композиционной однородности монокристаллов $LiNbO_3$:Mg(~5.3 мол.% MgO), выращенных из шихты различного генезиса // Неорган. матер. 2019. Т. 55, № 11. С. 1197–1203.

49. *Сидоров Н. В., Бобрева Л. А., Теплякова Н. А., Макарова О. В., Палатников М. Н.* Оптические аномалии в кристаллах $LiNbO_3$:Mg // Опт. и спектр. 2019. Т. 127, № 3. С. 460–467.

50. *Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Бобрева Л. А., Палатников М. Н.* Оптические свойства и дефекты кристаллов двойного легирования (мол.%) $LiNbO_3$:Mg(5.05):Fe(0.009) и $LiNbO_3$:Zn(4.34):Fe(0.02) // Журн. структ. химии. 2019. Т. 60, № 11. С. 1837–1845.

51. *Бобрева Л. А., Сидоров Н. В., Маслобоева С. М., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.* Особенности формирования комплексных дефектов в кристалле двойного легирования $LiNbO_3$:Mg (5,05 мол. %) : Fe (0,009 мол. %) // Тр. Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2019. Т. 10, № 3. 450 с. С. 22–28.

52. *Сидоров Н. В., Бобрева Л. А., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.*, *Сюй А. В.* Оптические аномалии в кристаллах $LiNbO_3$:Mg // Бюлл. Научн. сообщений: сб. научн. трудов. Вып. № 24 / под редакцией А. В. Сюй. Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2019. № 24. 152 с. С. 11–24.

53. *Сидоров Н. В., Бобрева Л. А., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.* Комплексные дефекты и оптические свойства кристаллов ниобата лития двойного легирования // Неорган. матер. 2018. Т. 54, № 10. С. 1066–1070.

54. *Сидоров Н. В., Бобрева Л. А., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.* Оптические свойства и дефекты конгруэнтных кристаллов ниобата лития двойного легирования // Журн. Прикл. Спектр. 2018. Т. 85, № 5. С. 843–849.

55. *Бирюкова И. В., Габриелян В. Т., Калинников В. Т., Макаров Д. В., Палатников М. Н.* Физико-химические условия кристаллизации стехиометрического ниобата лития в системе Li_2O-K_2O-Nb_2O_5 / Сб. тез. IX национальной конф. по росту кристаллов. Москва, 16–20 октября. М.: Наука, 2000. С. 443.

56. *Баласанян Р. Н., Вартанян Э. С., Габриелян В. Т., Казарян Л. М.* Способ выращивания кристаллов ниобата литии. Авт. свидетельство № 845506 от 06.03.81 г., приоритет от 29.03.79 г. Открытая публикация формулы 27.02.2000 г.

57. *Сидоров Н. В., Чуфырев П. Г., Палатников М. Н., Калинников В. Т.* Дефекты, фоторефрактивные свойства и колебательный спектр кристаллов ниобата лития разного состава // Нано-и микросистемная техника. 2006. № 3. С. 12–17.

58. *Атучин В. В.* Зависимость показателей преломления ниобата лития от химического состава кристалла // Вестник СибГУТИ. 2009. № 3. С. 39–45.

59. *Volk T., Wohlecke M.* Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric witching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.

60. *Воронцова Е. Ю., Гречишкин Р. М., Каплунов И. А., Колесников А. И., Молчанов В. Я., Талызин И. В., Третьяков С. А.* Проявление гиротропии при рассеянии света в кристаллах парателлурита // Опт. и спектр. 2008. Т.104, № 6. С.976–979.

61. *Сидоров Н. В., Горелик В. С.* Прерывистая траектория сфокусированного лазерного излучения и лазерное возбуждение связанных состояний двух фотонов в диэлектрических кристаллах // VII Межд. конф. по фотонике и информационной оптике. Сб. научных трудов. М.:НИЯУ МИФИ, 2018. С. 286–287.

62. *Сидоров Н. В., Пикуль О. Ю., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.* Лазерная коноскопия и фотоиндуцированное рассеяние света в исследованиях свойств нелинейно-оптического кристалла ниобата лития. М.: РАН, 2019. 350 с.

63. *Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Syuy A. V., Teplyakova N. A.* Nominally pure and strongly doped optically nonlinear lithium niobate crystals with low photorefractive

effect and coercive field / Editor(s): Yuri N. Kulchin; Roman V. Romashko; Jyh-Chiang Jiang // SPIE Proc. 2019. V. 11024. P. 258.

64. *Сидоров Н. В., Шувалова А. М., Яничев А. А., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.* Фотоэлектрические поля в номинально чистых и легированных кристаллах ниобата лития // Неорган. матер. 2019.Т. 55, № 5.С. 521–527.

65. *Sidorov N. V., Shuvalova A. M., Yanichev A. A., Teplyakova N. A., Palatnikov M. N. and Bormanis K.* Photoelectric fields in doped lithium niobate crystals // Integrated Ferroelectrics. 2019.V. 196, № 1. P. 43–46.

66. *Шувалова А. М., Габаин А. А., Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.* Фотоэлектрические поля в монокристаллах ниобата лития, легированных цинком в широком диапазоне концентраций // Тр. Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2019. Т. 10, № 3. 450 с. С. 433–439.

67. *Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A., Syuy A. V., Shtarev D. S.* Structural features and optical properties of lithium niobate crystals. Коллективная-монография: Advanced Materials - Proceedings of the International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications”, PHENMA, Springer Proceedings in Physics, V. 207, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Vijay K. Gupta (Eds.) Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer, 2018. 640 p. P. 251–266.

68. *Syuy A. V., Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A., Shtarev D. S., Prokopiv N. N.* Optical properties of lithium niobate crystals // Optik- International Journal for Light and Electron Optics.2018. V. 156. P. 239–246.

69. *Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Сюй А.В., Киле Е.О., Штарев Д.С.*Фотоэлектрические поля и ширина запрещенной зоны в легированных кристаллах ниобата лития// Неорг. матер. 2018. Т. 54, № 6. С. 611–615.

70. *Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A., Manukovskaya D. V., Syuy A. V., Kile E.* O., *Shtarev D. S.* Photoelectric fields and band gap in doped lithium niobate crystals // in VII International Conference on Photonics and Information Optics (PhIO-2018), Изд-во KnowledgeE (KnE) Energy&Physics, 2018. V. P. 109–115.

71. *Сидоров Н. В., Шувалова А. М., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.* Особенности структуры и фотоэлектрические поля в кристаллах $LiNbO_3$:Zn // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. Вып. 10. 708 с. С. 584–590.

72. *Syuy A. V.*, *Gabain A. A.*, *Teplyakova N. A.*, *Sidorov N. V.*, *Palatnikov M. N.* Kinetic dependencies of the photorefractive effect in lithium niobate crystals // Defect and Diffusion Forum (4th Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, ASCO-Nanomat 2018; Vladivostok; Russian Federation; 23–28 September 2018). 2018. V. 386 DDF. P. 186–190.

73. *Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Teplyakova N.A., Yanichev A.A., Titov R.A.* Structure disorder and photorefractive properties of $LiNbO_3$:Zn and $LiNbO_3$:B crystals / Advanced Materials – Techniques, Physics, Mechanics and Applications, Springer Proceedings in Physics, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Muaffaq A. Jani (Eds.). Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer Cham, 2017. V. 193.627 p., P. 191–203.

74. *Теплякова Н. А., Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Сюй А. В., Штарев Д. С.* Оптическая однородность и фоторефрактивные свойства стехиометрического и конгруэнтных кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты различного генезиса // Неорган. матер. 2017. Т. 53, № 11. С. 1211–1217.

75. *Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.* Исследование фоторефрактивных свойств кристаллов ниобата лития методами комбинационного и фотоиндуцированного рассеяния света // Физико-химические аспекты изучения класте-

ров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. Вып. 9. 592 с., С. 442–448.

76. *Максименко В. А., Сюй А. В., Карпец Ю. М.* Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 96 с.

77. *Kratzig E., Schirmer O.* Photorefractive centers in electro-optic crystals. Topics in Appl. Phys. V. 62. Photorefractive materials and their applic. Berlin: Springer Verlag, 1989. P.131–166.

78. *Волк Т. Р.* Фотоэлектрические явления в фоторефрактивных сегнетоэлектриках: дис. ...докт. физ.-мат. наук: Москва: ИК РАН, 1995. 270 с.

79. *Леванюк А. П., Осипов В. В.* Механизмы фоторефрактивного эффекта // Изв. АН СССР, сер физ. 1977. Т. 41, № 4. С.752–770.

80. *Стурман Б. И., Фридкин В. М.* Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии и родственные явления. М.: Наука, 1992. 208 с.

81. *Amodei J. J.* Electron diffusion effects during hologram recording in crystals // Appl. Phys. Letters. 1971. V. 18, №1. P. 22–24.

82. *Amodei J. J.* Analysis of transport processes during hologram recording in insulators // RCA Review. 1971. V. 32, № 32. P.185–198.

83. *Фридкин В. М.* Фотосегнетоэлектрики. М.: Наука, 1979. 264 с.

84. *Chen F. S., Geusic J. E., Kurts S. K., Skinner J. G., Wemple S. H.* Light modulation and beam deflection with potassium tantalat-niobate crystals // J. Appl. Phys. 1966. V. 37, № 1. P. 388–398.

85. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Под ред. В.В. Леманова и Г.А. Смоленского. М.: Мир, 1981. 736 с.

86. *Glass A. M., von der Linde D., Negran T. J.* High voltage bulk photovoltaic effect and photorefractive process// Appl. Phys. 1974. V.25, № 4. P.233–235.

87. *Glass A. M., Peterson G. E., Negran T. J.* Laser-induced damage in optical materials // NBS Spec. Publ. 1972. № 372. P. 15–20.

88. *Jonston W. D.* Optical Index Damage in $LiNbO_3$ and other Pyroelectric insulators // J. Phys. Chem. Sol. 1970. V. 41. P. 3279–3285.

89. *Черная Т. С., Волк Т. Р., Верин И. А., Симонов В. И.* Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность // Кристаллогр. 2008. Т. 53, № 4. С. 612–617.

90. *Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Sidorov N. V., Efremov V. V., Efremov I. N., Teplyakova N. A., Manukovskaya D. V.* Research of Concentration Conditions for Growth of Strongly Doped $LiNbO_3$:Zn Single Crystals / Springer Proceedings in Physics. Advanced Materials – Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung, Vitaly Yu. Topolov (Eds.). Springer: Heidelberg, New York, Dordrecht, London, 2016. V. 175. P. 87–99.

91. *Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Макарова О. В., Ефремов В. В., Кравченко О. Э., Скиба В. И., Сидоров Н. В., Ефремов И. Н.* Выращивание сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn // Неорган. матер. 2015. Т. 51, № 4. С. 428–432.

92. *Черная Т. С., Максимов Б. А., Волк Т. Р., Рубинина Н. М, Симонов В. И.* Атомы Zn в ниобате лития и механизмы их вхождения в кристалл // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 73, № 2. С. 110–113.

93. *Iyi N., Kitamura K., Izumi F., Yamamoto J. K., Hayashi T., Asano* H., *Kimura S.* Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions // J. Sol. State Chem. 1992. V. 101, № 2. P. 340–352.

94. *Donnerberg H. J., Tomlinson S. M., Catlow C. R. A., Schirmer A. F.* Computer-similation studies of intrinsic defects in $LiNbO_3$ crystals // Phys. Rev. 1989. V. 40, № 17. P. 11909–11916.

95. *Сидоров Н. В., Пикуль О. Ю., Крук А. А., Теплякова Н. А., Яничев А. А., Палатников М. Н.* Комплексные исследования структурной и оптической однородности кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции методами коноскопии, фотоиндуцированного светорассеяния и комбинационного рассеяния // Опт. и спектр. 2015. Т. 118, №2. С. 273–282.

96. *Abrahams S. C.* Properties of Lithium Niobate. New York: Pergamon, 1989. 234 p.

97. *Abdi F., Aillerie M., Fontana M., Bourson P., Volk T., Maximov B., Sulyanov S., Rubinina N., Wöhlecke M.* Influence of Zn doping on electrooptical properties and structure parameters of lithium niobate crystals // Appl. Phys. B. 1999. V. 68, № 5. P. 795–799.

98. *Cabrera J. M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R. and Diéguez E.* Hydrogen in lithium niobate // Adv. Phys. 1996. V. 45, № 5. P. 349–392.

99. *Kitamura Y., Sato M., Bashaw M. C., Fejer M. M., Iyi N., Kitamura K.* Investigation of Increased Photorefractive Damage Resistance in LiNbO3 by Two-Wave Mixing Measurements // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. V. 35, № 5R. P. 2740.

100. *Furukawa Y., Sato M., Kitamura K., Yajima Y., and Minakata M.* Optical-damage resistance and crystal quality of $LiNbO_3$ singlecrystals with various [Li]/[Nb] ratios // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. P. 3250.

101. *Goulkov M., Imlau M., Woike Th.* Photorefractive parameters of lithium niobate crystals from photoinduced light scattering // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 235110-1–235110-7.

102. *Magnusson R, Gaylord T.* Laser scattering induced holograms in $LiNbO_3$ // Appl. Opt. 1974. V. 13, № 7. P. 1545–1548.

103. *Блистанов А. А., Любченко В. М., Горюнова А. Н.* Рекомбинационные процессы в кристаллах $LiNbO_3$ // Кристаллогр. 1998. Т. 43, № 1. С. 86–91.

104. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Калинников В. Т.* Влияние вторичной структуры на оптические свойства сегнетоэлектрических кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции // Тр. КНЦ РАН. Химия и материаловедение. Апатиты, 2015. № 31. С. 464–468.

105. *Сидоров Н. В., Яничев А. А., Палатников М. Н., Габаин А. А., Пикуль О. Ю.* Оптическая однородность, дефекты и фоторефрактивные свойства стехиометрического, конгруэнтного и легированных цинком кристаллов ниобата лития // Опт. и спектр. 2014. Т. 117, № 1. С. 76–85.

106. *Schirmer O., Reyher H. J., and Wöhlecke M.* Insulating Materials for Optoelectronics. New Developtments / eds. F. Agullo-Lopez. NY: World Sci Publishing, 1995.

107. Malovichko G. I., Grachev V. G., Kokanyan E. P., Schirmer O. F., Betzler K., Gather B., Jermann F., Klauer S., Schlarb U., Wöhlecke M. Characterization of stoichiometric $LiNbO_3$ grown from melts containing K_2O // Appl. Phys. A. 1993. V. 56. P. 103–108.

108. *Furukawa Y., Sato M., Nitanda F., Ito K.* Growth and characterization of MgO-doped $LiNbO_3$ for electro-optic devices // J. Cryst. Growth. 1990. V. 99, № 1-4, Part 2. P. 832–836.

109. *Malovichko G. I., Grachev V. G., Yurchenko L. P., Proshko Y. Ya., Kokanyan E. P., Gabrielyan V. T.* Improvement of $LiNbO_3$ Microstructure by Crystal Growth with Potassium // Phys. State Solidi A. 1992. V. 133. P. K29.

110. *Сюй А. В., Сидоров Н. В., Антонычева Е. А.* Фоторефрактивные свойства и особенности строения нелинейно-оптического кристалла ниобата лития. Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2011. 108 с.

111. *Сидоров Н. В., Антонычева Е. А., Сюй А. В., Палатников М. Н.* Фоторефрактивные свойства монокристаллов ниобата лития стехиометрического состава // Кристаллогр. 2010. Т. 55, № 6. С. 1079–1084.

112. *Антонычева Е. А., Сидоров Н. В., Сюй А. В., Сюй Н. А., Чуфырев П. Г., Яничев А. А.* Кинетика фоторефрактивного рассеяния света в кристаллах ниобата лития стехиометрического состава // Персп. матер. 2010. № 5. С. 36–40.

113. *Сидоров Н. В., Антонычева Е. А., Сюй А. В., Палатников М. Н.* Фоторефрактивные свойства номинально чистых и легированных нелинейнооптических монокристаллов ниобата лития // Новые технологии. 2010. № 1 (28). С. 32–40.

114. *Antonicheva E. A., Syuy A. V., Sidorov N. V., Palatnikov M. N., and Bormanis K.* Kinetics of Photorefractive Light Scattering in Stoichiometric $LiNbO_3$ Single Crystals Grown From Melt Containing 58.6 mole % of Li_2O // Ferroelectrics. 2011. V. 417. 01. P. 53–57.

115. *Антонычева Е. А., Сюй А. В., Сидоров Н. В., Чуфырев П. Г., Яничев А. А.* Исследование фоторефрактивного рассеяния света в кристалле ниобата лития стехиометрического состава, выращенного в присутствии флюса K_2O // Труды VIII Региональной научной конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» 10–12 сентября 2009, Благовещенск: Изд-во АмГУ, 2009. С. 235–239.

116. *Сюй А. В., Сидоров Н. В., Антонычева Е. А., Палатников М. Н., Гапонов А. Ю.* Фоторефрактивные свойства стехиометрических кристаллов ниобата лития // Труды Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики–2010» С. Петербург, 18–22 октября, 2010. С. 48–50.

117. *Sidorov N. V., Chufyrev P. G Janichev A. A., Mavrin B. N., Palatnikov M. N., Bormanis K.* Manifestation of Micro- and Nano- Structures in Raman Scattering of Photorefractive Lithium Niobate Single Crystals // Integrated Ferroelectrics. 2009. V. 109, № 1. P. 48–54.

118. *Палатников М. Н., Щербина О. Б., Ефремов В. В., Сидоров Н. В, Калинников В. Т.* Периодические микро- и наноструктуры в легированных Gd монокристаллах ниобата лития, выращенных в сильно нестационарных условиях // Неорган. матер. 2010. Т. 46, № 4. С. 479–484.

119. *Палатников М. Н., Щербина О. Б., Сидоров Н. В., Борманис К.* Фрактальные микро- и наноструктуры в легированных лантаноидами монокристаллах ниобата лития // Кристаллогр. 2010. Т. 55, № 5. С. 859–863.

120. *Палатников М.Н.* Материалы электронной техники на основе сегнетоэлектрических монокристаллов и керамических твердых растворов ниобатов-танталатов щелочных металлов с микро- и наноструктурами: дис. …докт.техн.наук: Апатиты, 2010. 488 с.

121. *Гурзадян Г. Г., Дмитриев В. Г., Никогосян Д. Н.* Нелинейно-оптические кристаллы. Свойства и применение в квантовой электронике. М.: Радио и связь, 1991. 160 с.

122. *Саллум М. И.* Влияние стехиометрии и допирующих примесей на электрические и оптические свойства кристаллов ниобата лития: дис. … канд. хим. наук: 02.00.21 Санкт-Петербург, 2009. 170 с.

123. *Guenter P., Huignard J. P.* Photorefractive materials and their Applications 1. NY: Springer Science+Business Media, LLC, 2007. 421 p.

124. *Sidorov N. V., Kruk A. A., Pikoul O. Y., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A., Yanichev A. A., Makarova O. V.* Integrated Research of Structural and Optical Homogeneities of the Lithium Niobate Crystal with Low Photorefractive Effect // Optik- International Journal for Light and Electron Optics. 2015. V. 126, № 11–12. P. 1081–1089.

125. *Раздобарин А. Г., Басун С. А., Бурсиан В. Э., Сочава Л. С., Evans D. R.* Центр Fe[Nb]-Li в стехиометрических кристаллах $LiNbO_3$: механизм возникновения // Физ. твёрд. тела. 2010. Т. 52, № 4. С. 656–661.

126. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Крук А. А., Яничев А. А., Макарова О. В., Теплякова Н. А., Пикуль О. Ю.* Оптические свойства кристаллов $LiNbO_3$:Mg(5.21) и $LiNbO_3$:Fe(0.009):Mg(5.04) мол.% // Опт. и спектр. 2014. Т. 116, № 2. С. 298–305.

127. *Ахмадуллин И. Ш. Голенищев-Кутузов В. А., Мигачев С. А., Миронов С. П.* Низкотемпературная электропроводность кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава // Физ. твёрд. тела. 1998. V. 40, № 7. P. 1307–1309.

128. *Канаев И. Ф., Малиновский В. К.* Асимметрия проводимости вдоль оси поляризации в сегнетоэлектрических кристаллах // ДАН СССР. 1982. Т. 266, № 6. С. 137–145.

129. *Li Ya., Li L., Cheng X., and Zhao X.* Microscopic Properties of Mg in Li and Nb Sites of $LiNbO_3$ by First-Principle Hybrid Functional: Formation and Related Optical Properties // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121, № 16. P. 8968–8975.

130. *Аникьев А. А., Сидоров Н. В., Серебряков Ю. А.* Структурное упорядочение в кристаллах ниобата лития, легированных ионами Mg^{2+}, Gd^{3+} // Журн. прикл. спектр. 1992. Т. 56, № 4. С. 670–672.

131. *Sidorov N. V., Serebryakov Yu. A.* Investigation of Structural Peculiarities of Lithium Niobate Impurity Crystals by Raman Spectroscopy // Vib. Spectrosc. 1994. V. 6, № 2. P. 215–223.

132. *Сидоров Н. В., Яничев А. А., Палатников М. Н., Габаин А. А.* Эффекты упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристаллов $LiNbO_3$:Zn и их проявление в спектре комбинационного рассеяния света // Опт. и спектр. 2014. Т. 116, № 2. С. 281–290.

133. *Китаева Г. Х., Кузнецов К. А., Наумова И. И., Пенин А. Н.* Влияние дефектов структуры на оптические свойства монокристаллов $LiNbO_3$:Mg // Квантовая электроника. 2000. Т. 30, № 8. С. 726–732.

134. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н.* Спектры комбинационного рассеяния света сильно легированных магнием и цинком кристаллов ниобата лития // Опт. и спектр. 2016. Т. 121, № 6. С. 907–915.

135. *Grabmaier B. G., Wersing W., Koestler W.* Properties of undoped and MgO-doped $LiNbO_3$; correlation to the defect structure // J. Cryst. Growth. 1991. V. 110. P. 339–347.

136. *Iyi N., Kitamura Y., Kimura S., Furukawa Y., Sato M.* Defect Structure Model of MgO-Doped $LiNbO_3$ // J. Sol. State Chem. 1995. V. 118. P. 148–152.

137. *Malovichko G., Grachev V., Schirmer O.* Interrelation of Intrinsic and Extrinsic Defects – Congruent, Stoichiometric, and Regularly Ordered Lithium Niobate // Appl. Phys. B. 1999. V. 68, № 5. P. 785–793.

138. *Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Biryukova I. V., Chufyrev P. G., Kalinnikov V. T.* Ordering of the Structure and Optical Characteristics of Doped Single Crystals of Lithium Niobate // Journal of Advanced Materials. 2003. T. 10, № 4. C. 358–363.

139. *Gunter P., Huidnard J.-P.* Photorefractive Materials and Their Applications 1. Springer, 2007. 365 p.

140. *Kratzig E., Kurz H.* Photorefractive and photovoltaic effects in doped $LiNbO_3$ // Opt. Acta. 1977. V. 24. P. 475–482.

141. *Gabrielyan V. T.*, *Lebedeva E. L.*, *Pirozerski A. L.*, *Normatov S. A.* Influence of K, Mg and Fe Impurities on the Composition, Absorption Spectra and Photovoltaic Properties of $LiNbO_3$ Crystals // Ferroelectrics. 2002. V. 281, № 1. P. 151–161.

142. *Сидоров Н. В., Сюй А. В., Палатников М. Н., Калинников В. Т.* Трехслойная спекл-структура в фоторефрактивном монокристалле ниобата лития // Докл. Академии наук. 2011. Т. 437, № 3. С. 352–335.

Список литературы к главе 4

1. *Huang C., Wang S., Ye N.* Subsolidus phase relations and the crystallization region of $LiNbO_3$ in the system Li_2O–B_2O_3–Nb_2O_5 // J. All. Comp. 2010. V. 502. P.211–214.
2. *Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Макарова О. В., Ефремов В. В., Кравченко О. Э., Калинников В. Т.* Получение и свойства кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов конгруэнтного состава, легированных бором // Тр. КНЦ РАН. 2015. № 31. С. 434–438.
3. *Блистанов А. А., Бондаренко В. С., Переломова Н. В., Стрижевская Ф. Н., Чкалова В. В., Шаскольская М. П.* Акустические кристаллы. Справочник / под ред. М. П. Шаскольской. М.: Наука, 1982. 632 с.
4. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинников В. Т.* Технология управляемого синтеза монокристаллических и керамических материалов на основе ниобатов-танталатов щелочных металлов // Цветные металлы. 2000. № 10. С. 54–60.
5. *Маслобоева С. М., Кадырова Г. И., Арутюнян Л. Г.* Синтез и исследование фазового состава твердых прекурсоров $Nb_2O_5\langle B\rangle$ и шихты $LiNbO_3\langle B\rangle$ // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61, № 4. С. 443–440.
6. *Маслобоева С. М., Арутюнян Л. Г.* Получение высокочистого оксида ниобия (V) при разложении ортониобата лития во фторидно-сернокислотной среде // Вестник МГТУ. 2010. Т. 13, № 4/2. С. 907–912.
7. *Маслобоева С. М., Арутюнян Л. Г., Балабанов Ю. И., Бирюкова И. В.* Переработка отходов производства танталата (ниобата) лития // Инновационный потенциал Кольской науки. Апатиты: КНЦ РАН, 2005. С.184–190.
8. *Andersson S.* Phase Analysis Studies on the $NaNbO_3$-Nb_2O_5, NaF-Nb_2O_5, and $NaNbO_3$-Nb_2O_5-H_2O Systems // Acta Chem. Scand. 1967. V. 21. P. 1777–1782.
9. *Levin E. M.* Phase Equilibria in the System Niobium Pentoxide- Boric Acid // J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A. 1966. V. 70A (1). P. 11–16.
10. *Emmenegger F. P., Robinson L. A.* Preparation and dielectric properties of niobium pentoxide crystals // Phys. Chem. Solids. 1968. V. 29, № 9. P. 1673–1681.
11. *Klemperer W.* Infrared Spectrum and Molecular Structure of B_2O_3 // J. Chem. Phys. 1965. V. 42, № 3. P. 1097–1104.
12. *Елизарова И. Р., Маслобоева С. М.* Исследование состава и однородности твердых прекурсоров $Nb_2O_5\langle B\rangle$ и шихты $LiNbO_3\langle B\rangle$ // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63, № 2. С. 227–232.
13. *Hsu R., Maslen E. N., Boulay D., Ishizawa N.* Synchrotron X-ray Studies of $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ // Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci. 1997. V. 53. P. 420–428.
14. *Маслобоева С. М., Ефремов И. Н., Бирюкова И. В., Палатников М. Н.* Получение и исследование монокристалла лития, легированного бором // Неорган. матер. 2020. Т. 56, № 11. С. 1208–1214.
15. *Бирюкова И. В.* Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития: дис. … канд. техн. наук: Апатиты, 2005. 124 с.
16. *Барфут Дж.* Введение в физику сегнетоэлектрических явлений. Под ред. Л. А. Шувалова. М.: Мир, 1970. 352 с.
17. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Под ред. В.В. Леманова и Г.А. Смоленского. М.: Мир, 1981. 736 с.
18. *Красильников В. А., Крылов В. В.* Введение в физическую акустику. М.: Наука, 1984. 403 с.
19. *Маслобоева С. М., Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Арутюнян Л. Г., Чуфырев П. Г.* Синтез и исследование строения оксида ниобия (V), легированного катионами Mg^{2+} и Gd^{3+} // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56, № 8. С. 1264–1268.

20. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Титов Р. А., Теплякова Н. А., Макарова О. В.* Физико-химические и оптические характеристики, монокристаллов $LiNbO_3$ легированных бором // Персп. матер. 2018. № 6. С. 5–15.

21. *Fischer C., Wöhlecke M., Volk T., Rubinina N.* Influence of the Damage Resistant Impurities Zn and Mg on the UV-Excited Luminescence in $LiNbO_3$ // Phys. stat. sol. (A). 1993. V. 137, № 1. P. 247–255.

22. *Voloshyna O., Boiaryntseva I., Spassky D., Sidletskiy O.* Luminescence properties of the yttrium and gadolinium tantalo-niobates // Sol. State Phenomena. 2015. V. 230. P. 172–177.

23. *Krol D. M., Blasse G., Powell R. C.* The influence of the Li/Nb ratio on the luminescence properties of $LiNbO_3$ // J. Chem. Phys. 1980. V. 73(1). P. 163–166.

24. *García-Cabañes A., Sanz-García J. A., Cabrera J. M., Agulló-López F., Zaldo C., Pareja R., Polgár K., Raksányi K., Fölvàri I.* Influence of stoichiometry on defect-related phenomena in $LiNbO_3$ // Phys. Rev. B., 1988. V. 37, № 11–15. 6085.

Список литературы к главе 5

1. *Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Makarova O. V., Palatnikov M. N., Titov R. A., Manukovskaya D. V., Birukova I. V.* Boron influence on defect structure and properties of lithium niobate crystals // Crystals. 2021. 11. P. 458–490. https://doi.org//10.3390/cryst.1105045

2. *Макарова О. В., Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Теплякова Н. А., Сидоров Н. В.* Особенности структуры и свойства $LiNbO_3$, легированного бором // Неорган. матер. 2018. Т. 54, № 1. С. 53–58.

3. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Яничев А. А., Титов Р. А., Теплякова Н. А.* Структурный беспорядок и оптические свойства конгруэнтных кристаллов ниобата лития, легированных цинком и бором // Опт. и спектр. 2016. Т. 121, № 1. С. 40–49.

4. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Яничев А. А., Титов Р. А., Теплякова Н. А.* Структурный беспорядок кристаллов $LiNbO_3$:B и его проявление в спектре комбинационного рассеяния света // Журн. прикл. спектр. 2016. Т. 83, № 5. С. 707–714.

5. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Титов Р. А., Теплякова Н. А., Макарова О. В.* Физико-химические и оптические характеристики, монокристаллов $LiNbO_3$ легированных бором // Персп. матер. 2018. № 6. С. 5–15.

6. *Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Teplyakova N.A., Yanichev A.A., Titov R.A.* Structure disorder and photorefractive properties of $LiNbO_3$:Zn and $LiNbO_3$:B crystals / Advanced Materials - Techniques, Physics, Mechanics and Applications, Springer Proceedings in Physics, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Muaffaq A. Jani (Eds.). Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer Cham, 2017. V. 193.627 p., P. 191–203.

7. *Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Titov R. A., Palatnikov M. N., Syuy A.V., Prokopiv N. N.* Fine particularities of structure and optical properties of lithium niobate crystals grown from boron doped charge with different genesis / Advanced Materials - Proceedings of the International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications", Springer Proceedings in Physics, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Yun-Hae Kim (Eds.). Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer, 2019, 666 p. P. 277–292.

8. *Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Титов Р. А., Палатников М. Н.* Структурный беспорядок и оптические характеристики конгруэнтных кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты, легированных бором // Сибирский физич. журн. 2018. Т. 13, № 2. С. 70–79.

9. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Теплякова Н. А., Сюй А. В.* Строение и оптические свойства кристаллов $LiNbO_3$:B, выращенных из шихты различного генезиса // Журн. прикл. спектроск. 2018. Т. 85, № 4. С. 666–672.

10. *Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Титов Р. А., Палатников М. Н.* Особенности строения, физико-химические и оптические характеристики кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов, легированных бором // Журн. техн. физики. 2018. Т. 88, № 12. С. 1820–1828.

11. *Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A., Titov R. A., Bormanis K.* Optical properties and structure particularities of $LiNbO_3$ crystals grown from a boron-doped melt // Integrated Ferroelectrics. 2019. V. 196, №. 1. P. 39–42.

12. *Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Титов Р. А., Палатников М. Н.* Фотоэлектрические поля и особенности вторичной структуры номинально чистых кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты, легированной бором // Журн. техн. физики. 2020. Т. 90, № 4. С. 652–659.

13. *Титов Р. А., Воскресенский В. М., Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.* Особенности структуры и оптические свойства номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$, выращенных их шихты, содержащей B_2O_3 // Журн. техн. физики. 2021. Т. 91. № 1. С. 64–71.

14. *Сидоров Н. В., Титов Р. А., Воскресенский В. М., Палатников М. Н.* Особенности локализации катиона B^{3+} в структуре кристалла $LiNbO_3$ и их влияние на свойства кристалла // Журн. структ. химии. 2021. Т. 62, № 2. С. 235–243.

15. *Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A., Yanichev A. A., Titov R. A.* Structure disorder and photorefractive properties of $LiNbO_3$:B crystals // Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics, Proc. SPIE. 2016. V. 10176. P. 101761.

16. *Титов Р. А., Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Яничев А. А., Палатников М. Н.* Оптическая однородность и концентрационные перестройки структуры кристаллов $LiNbO_3$:B // Тр. Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2018. Т. 9, № 2. 918 с. С. 753–758.

17. *Титов Р. А., Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.* Влияние бора на выращивание монокристаллов ниобата лития // Тр. Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2019. Т. 10, № 3. 450 с. С. 375–382.

18. *Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Титов Р. А., Палатников М. Н.* Влияние бора на структурные особенности и фоторефрактивные свойства монокристаллов $LiNbO_3$ // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. № 11. 680 с. С. 223–231.

19. *Титов Р. А., Воскресенский В. М., Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.* Моделирование структуры кристаллов $LiNbO_3$, выращенных с применением флюса B_2O_3 // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. № 12. 908 с. С. 206–212.

20. *Титов Р. А., Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н., Бирюкова И. В.* Структурные особенности и оптические свойства номинально чистых кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты, легированной бором // Тр. Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2020. Т. 11, № 4. 235 с. С. 189–195.

21. *Титов Р. А., Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н., Бирюкова И. В.* Влияние следовых количеств бора на структурные дефекты кристалла ниобата лития // Тр. Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2020. Т. 11, № 4. 235 с. С. 195–201.

22. *Палатников М. Н., Бирюкова, И. В., Макарова О. В., Ефремов В. В., Кравченко О. Э., Калинников В. Т.* Получение и свойства кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов конгруэнтного состава, легированных бором // Тр. Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2015. № 31. С. 434–438.

23. *Palatnikov M. N., Birykova I. V., Masloboeva S. M., Makarova O. V., Manulovskaya D. V., Sidorov N. V.* The search of homogeneity of $LiNbO_3$ crystals grown

of charge with different genesis // J. Cryst. Growth. 2014. V. 386. P. 113–118.

24. *Бирюкова И. В.* Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития: дис. … канд. техн. наук: Апатиты, 2005. 124 с.

25. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинников В. Т.* Механизмы твердофазного взаимодействия при синтезе однофазного ниобата лития // Неорган. матер. 2011. Т. 47, № 7. С. 854–859.

26. *Палатников М. Н., Макарова О. В., Сидоров Н. В.* Ростовые и технологические дефекты кристаллов ниобата лития различного химического состава. Апатиты: Изд-во ФИЦ КНЦ РАН, 2018. 89 с.

27. *Маслобоева С. М., Палатников М. Н., Арутюнян Л. Г., Иваненко Д. В.* Методы получения легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов // Изв. С.-Пб. гос. технолог. ун-та. 2017. Т. 38, № 64. С. 34–43.

28. *Маслобоева С. М., Ефремов И. Н., Бирюкова И. В., Палатников М. Н.* Получение и исследование монокристалла лития, легированного бором // Неорган. матер. 2020. Т. 56, № 11. С. 1208–1214.

29. *Барфут Дж.* Введение в физику сегнетоэлектрических явлений. Под ред. Л. А. Шувалова. М.: Мир, 1970. 352 с.

30. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Под ред. В.В. Леманова и Г.А. Смоленского. М.: Мир, 1981. 736 с.

31. *Блистанов А. А., Бондаренко В. С., Переломова Н. В., Стрижевская Ф. Н., Чкалова В. В., Шаскольская М. П.* Акустические кристаллы. Справочник / под ред. М. П. Шаскольской. М.: Наука, 1982. 632 с.

32. *Воронько Ю. К., Кудрявцев А. Б., Осико В. В., Соболь А. А., Сорокин Е. В.* Исследование фазовых превращений в ниобате и танталате лития методом комбинационного рассеяния света // Физ. тверд. тела. 1987. Т. 29, № 5. С. 1348–1355.

33. *Воронько Ю. К., Кудрявцев А. Б., Соболь А. А., Сорокин Е. В.* Высокотемпературная спектроскопия КРС-метод исследования фазовых превращений в лазерных кристаллах // Тр. ИОФАН. 1991. Т. 29. С. 50–100.

34. *Воронько Ю. К., Кудрявцев А. Б., Осико В. В., Соболь А. А., Сорокин Е. В.* Спектроскопия комбинационного рассеяния света расплавов Li_2O-Nb_2O_5 // Кратк. сообщ. по физике ФИАН. 1987. № 2. С. 34–36.

35. *Uda S., Shimamura K., Fukuda T.* Intrinsic $LiNbO_3$ melt species partitioningat the congruent melt composition. III. Choice of the growth parameters for the dynamic congruent-state growth // J. Cryst. Growth. 1995. V. 155. P. 229–239.

36. *Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfavi L, Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgar K.* Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. P. 040601–040628.

37. *Polgar K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Szaller Zs.* Growth of stexiometric $LiNbO_3$ crystals by top seeded solution growth method // J. Cryst Growth. 1997. V. 177, № 3–4. P. 211–216.

38. *Строганова Е. В.* Исследование, синтез и выращивание оптических градиентно-активированных кристаллов на основе ниобата лития: дис. … докт. физ.-мат. наук: Краснодар, 2017. 279 с.

39. *Баласанян Р. Н., Габриелян В. Т., Казарян Л. М.* Исследование кристаллов ниобата лития, выращенных из расплава с примесью K_2O // Докл. Нац. академии наук Армении. Сер. Физика. 2000. Т. 200, № 2. С. 134–140.

40. *Szaller Zs., Peter A., Polgar K., Szabo Gy.* High temperature top seeded solution growth of stoichiometric lithium niobate $LiNbO_3$ (sLN) with planar interface // J. Cryst. Growth. 2012. V. 360. P. 181–184.

41. *Бирюкова И. В., Габриелян В. Т., Калинников В. Т., Макаров Д. В., Палатников М. Н.* Физико-химические условия кристаллизации стехиометрического ниобата лития в системе Li_2O-K_2O-Nb_2O_5 / Сб. тез. IX национальной конф. по росту кристаллов. Москва, 16-20 октября. М.: Наука, 2000. С. 443.

42. *Huang C., Wang S., Ye N.* Subsolidus phase relations and the crystallization region of $LiNbO_3$ in the system Li_2O–B_2O_3–Nb_2O_5 // J. All. Comp. 2010. V. 502. P.211–214.

43. *Yamada A., Tamada H., and Saitoh M.* $LiNbO_3$ thin-film optical waveguide grown by liquid phase epitaxy using Li_2O-B_2O_3 flux // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. P. 2848.

44. *Yamada A., Tamada H., and Saitoh M.* Liquid phase epitaxial growth of $LiNbO_3$ thin film using Li_2O-B_2O_3 flux system // J. Cryst. Growth. 1993. V. 132, № 1–2. P. 48–60.

45. *Беккер Т. Б.* Фазообразование и рост кристаллов в четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F: дис. … докт. геол.-мин. наук: Новосибирск, 2015.

46. *Леонюк Н. И., Леонюк Л. И.* Кристаллохимия безводных боратов. М.: МГУ, 1983. 215 с.

47. *Соболь А. А.* Высокотемпературная спектроскопия комбинационного рассеяния света в твердых и расплавленных диэлектриках: А/реф дис. … докт. физ.-мат. наук: М., 2012. 41 с.

48. *Uda S.* Activities and equilibrium partition coefficients of solute constituents in the melts of oxide materials with and without solid solution // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310, № 16. P. 3864–3868.

49. *Бубнова Р. С.* Кристаллохимический дизайн боратных материалов с особыми структурно-физическими свойствами. ИХС РАН – 80 лет. Современные проблемы неорганической химии. Под общ. Ред. академика В. Я. Шевченко. СПб.: Арт-Экспресс, 2016. С. 65–81.

50. *Воронько Ю. К., Гессен С. Б., Кудрявцев А. Б., Соболь А. А., Сорокин Е. В., Ушаков С. Н., Цымбал Л. И.* Спектроскопия оксидных кристаллов для квантовой электроники. М.: Наука, 1991. 142 с. (Тр. ИОФАН; Т. 29).

51. *Витинг Л. М.* Высокотемпературные растворы-расплавы. М.: Изд-во МГУ, 1991. 221 с.

52. *Палатников М. Н.* Материалы электронной техники на основе сегнетоэлектрических монокристаллов и керамических твердых растворов ниобатов-танталатов щелочных металлов с микро- и наноструктурами: дис. … докт. техн. наук: Апатиты, 2010. 488 с.

53. *Andonov P., Kimura S., and Sawada T.* Clustering in the $LiNbO_3$ melt // J. Non-Cryst. Sol. 1993. V. 156–158, Part 2. P. 783–786.

54. *Yamawaki M., Yasumoto M., Tanaka S., and Morikawa N.* Fabrication and Properties of Lithium Ceramics II, Vol. 27 / eds. G. W. Hollenberg and I. J. Hastings. Westerville: The American Ceramic Society, 1990. 147 p.

55. *Uda S., Tiller W. A.* Microbubble formation during crystallization of $LiNbO_3$ melts // J. Cryst. Growth. 1995. V. 152, № 1–2. P. 79.

56. *Tiller W. A., Uda S.* Intrinsic $LiNbO_3$ melt species partitioning at the congruent melt composition II. Dynamic interface case // J. Cryst. Growth. 1993. V. 129, № 1–2. P. 341–361.

57. *Zeng H., Tanaka K., Hirao K., Soga N.* Crystallization and glass formation in $50Li_2O{\cdot}50Nb_2O_5$ and $25Li_2O{\cdot}25Nb_2O_5{\cdot}50SiO_2$ // J. Non-Cryst. Sol. 1997. V. 209, № 1–2. P. 112–121.

58. *Kimura H., Koizumi H., Uchidab T., Uda S.* Influence of impurity doping on the partitioning of intrinsic ionic species during the growth of $LiNbO_3$ crystal from the melt // J. Cryst. Growth. 2009. V. 311. P. 1553–1558.

59. *O'Bryan H. M., Gallagher P. K., Brandle C. D.* Congruent composition and Li rich phase boundary of $LiNbO_3$ // J. Amer. Ceram. Soc. 1985. V. 68, № 9. P. 493–496.

60. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Скиба В. И., Макаров Д. В., Бирюкова И. В., Серебряков Ю. А., Кравчено О. Э., Калинников В. Т.* Температура Кюри и дефектная структура ниобата лития различного химического состава // Неорган. матер. 2000. Т. 36, № 5. С. 593–598.

61. *Iyi N., Kitamura K., Izumi F., Yamamoto J. K., Hayashi T., Asano H., Kimura S.* Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions // J. Sol. State Chem. 1992. V. 101, № 2. P. 340–352.

62. *Bordui P. F., Norwood R. G., Jundt D. H., Fejer M. M.* Preparation and characterization of congruent lithium niobate crystals // J. Appl. Phys. 1992. V. 71, № 2. P. 875–879.

63. *Koyama C., Nozawa J.* Investigation of defect structure of impurity-doped lithium niobate by combining thermodynamic constraints with lattice constant variations // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 014102(1–7).

64. *Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н., Калинников В. Т.* Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.

65. *Fujii S., Uda S, Maeda K., Nozawa J., Koizumi H., Fujiwara K., Kajigaya T.* Growth of congruent-melting lithium tantalate crystal with stoichiometric structure by MgO doping // J. Cryst. Growth. 2013. V. 383. P. 63–66.

66. *Kimura H., Uda S.* Conversion of non-stoichiometry of $LiNbO_3$ to constitutional stoichiometry by impurity doping // J. Cryst. Growth. 2009. V. 311, № 16. P. 4094–4101.

67. *Koyama C., Nozawa J., Fujiwara K., Uda S.* Effect of point defects on Curie temperature of lithium niobate // J. Amer. Ceram. Soc. 2016. V. 100, № 3. P. 1118–1124.

68. *Габриелян В. Т.* Исследование условий выращивания и некоторых физических свойств электрооптических и акустических монокристаллов-ниобата лития, молибдата свинца, германата свинца: А/реф. дис. … канд. физ.-мат. наук: 01.04.18 Москва, 1978. 23 с.

69. *Леонюк Н. И.* Выращивание новых оптических кристаллов из боросодержащих растворов-расплавов // Кристаллогр. 2008. Т. 53, № 3. С. 546−554.

70. *Sidorov N. V., Serebryakov Yu. A.* Investigation of Structural Peculiarities of Lithium Niobate Impurity Crystals by Raman Spectroscopy // Vibr. Spectr. 1994. V. 6, № 2. P. 215–223.

71. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Теплякова Н. А., Габаин А. А., Ефремов И. Н.* Структурная однородность и фоторефрактивные свойства кристаллов ниобата лития, легированных цинком // Персп. матер. 2015. № 7. С. 5–14.

72. *Теплякова Н. А., Габаин А. А., Яничев А. А., Сидоров Н. В., Палатников М. Н.* Фотоиндуцированное и комбинационное рассеяние света в кристаллах $LiNbO_3$:Zn, $LiNbO_3$:Mg // Тр. Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2018. Т. 9, № 2. 918 с. С. 748–753.

73. *Черная Т. С., Волк Т. Р., Верин И. А., Симонов В. И.* Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность // Кристаллогр. 2008. Т. 53, № 4. С. 612–617.

74. *Черная Т. С., Максимов Б. А., Волк Т. Р., Рубинина Н. М, Симонов В. И.* Атомы Zn в ниобате лития и механизмы их вхождения в кристалл // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 73, № 2. С. 110–113.

75. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Макарова О. В., Бирюкова И. В.* Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2017. 241 с.

76. *Volk T., Wohlecke M.* Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric witching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.

77. *Саллум М.И., Грунский О.С., Маньшина А.А., Тверьянович А.С., Тверьянович Ю.С.* Исследование состава кристаллов ниобата лития методами оптической спектроскопии // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. Т. 73, № 11. С. 2162–2166.

78. *Саллум М. И.* Влияние стехиометрии и допирующих примесей на электрические и оптические свойства кристаллов ниобата лития: дис. … канд. хим. наук: 02.00.21. Санкт-Петербург, 2009. 170 с.

79. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Бобрева Л. А.* Композиционная однородность и оптические свойства стехиометрических кристаллов ниобата лития различного генезиса // Журн. структ. химии. 2019. Т. 60, № 9. С. 1434–1444.

80. *Бобрева Л. А.* Физико-химические основы технологий оптически высокосовершенных номинально чистых и легированных нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции: А/реф. дис. … канд. техн. наук: Апатиты, 2021. 24 с.

81. *Аникьев А. А.* Плотность одно- и двухчастичных состояний в кристаллах ниобата лития // Инженерный журн.: наука и инновации. 2013. Т. 19, № 7. С. 50–68.

82. *Блистанов А. А., Любченко В. М., Горюнова А. Н.* Рекомбинационные процессы в кристаллах $LiNbO_3$ // Кристаллогр. 1998. Т. 43, № 1. С. 86–91.

83. *Крук А. А., Сидоров Н. В., Яничев А. А., Палатников М. Н.* Влияние длины волны возбуждения на спектры кристаллов ниобата лития, легированных медью // Журн. прикл. спектр. 2014. Т. 81, № 1. С. 5–10.

84. *Sidorov N., Teplyakova N., Gabain A., Yanichev A., Palatnikov M., Efremov I., Makarova O., Manukovskaya D.* Concentration Dependence of Structural and Optical Properties of $LiNbO_3$:Zn (0.03÷4.5 mol. %) Crystals // J. Selected Topics in Nano Electronics and Computing. 2014. V. 2, № 2. P. 55–63.

85. *Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Sidorov N. V., Efremov V. V., Efremov I. N., Teplyakova N. A., Manukovskaya D. V.* Research of Concentration Conditions for Growth of Strongly Doped $LiNbO_3$:Zn Single Crystals / Springer Proceedings in Physics. Advanced Materials – Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung, Vitaly Yu. Topolov (Eds.). Springer: Heidelberg, New York, Dordrecht, London, 2016. V. 175. P. 87–99.

86. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Теплякова Н. А., Габаин А. А., Ефремов И. Н.* Структурная однородность фоторефрактивных кристаллов $LiNbO_3$ (0.03÷4.5 мол. % ZnO) // Опт. и спектр. 2016. Т. 120, № 4. С. 668–674.

87. *Аникьев А. А., Сидоров Н. В., Серебряков Ю. А.* Структурное упорядочение в кристаллах ниобата лития, легированных ионами Mg^{2+}, Gd^{3+} // Журн. прикл. спектр. 1992. Т. 56, № 4. С. 670–672.

88. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Калинников В. Т.* Спектры комбинационного рассеяния света и особенности строения кристаллов ниобата лития // Опт. и спектр. 1997. Т. 82, № 1. С. 38–45

89. *Anikiev A. A., Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Umarov M. F., Anikieva E. N.* Parametrization of nonstochiometric lithium niobate crystals with different states defectivity // Opt. Mater. 2021. V. 111. P. 110729–110742.

90. *Сидоров Н. В., Пикуль О. Ю., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.* Лазерная коноскопия и фотоиндуцированное рассеяние света в исследованиях свойств нелинейно-оптического кристалла ниобата лития. М.: РАН, 2019. 350 с.

91. *Максименко В. А., Сюй А. В., Карпец Ю. М.* Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 96 с.

92. *Крук А. А.* Структурный беспорядок и оптические процессы в кристаллах ниобата лития с низким эффектом фоторефракции: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Апатиты, 2015. 170 с.

93. *Сидоров Н. В., Крук А. А.*, *Яничев А. А.*, *Палатников М. Н., Калинников В. Т.* Проявление двулучепреломления в кристалле ниобата лития в фоторефрактивном и комбинационном рассеянии света // Докл. академии наук. 2014. Т. 459, № 1. С. 58–61.

94. *Сюй А. В., Сидоров Н. В., Антонычева Е. А.* Фоторефрактивные свойства и особенности строения нелинейно-оптического кристалла ниобата лития. Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2011. 108 с.

95. *Сидоров Н. В., Сюй А. В., Палатников М. Н., Калинников В. Т.* Трехслойная спекл-структура в фоторефрактивном монокристалле ниобата лития // Докл. Академии наук. 2011. Т. 437, № 3. С. 352–335.

96. *Антонычева Е. А., Сюй А. В., Сюй Н. А., Сидоров Н. В., Чуфырев П. Г., Яничев А. А.* Кинетика фоторефрактивного рассеяния света в кристаллах $LiNbO_3$:Cu и $LiNbO_3$:Zn // Прикл. физика. 2010. № 5. С. 26–31.

97. *Сидоров Н. В., Антонычева Е. А., Сюй А. В., Палатников М. Н.* Фоторефрактивные свойства монокристаллов ниобата лития стехиометрического состава // Кристаллогр. 2010. Т. 55, № 6. С. 1079–1084.

98. *Стурман Б. И., Одулов С. Г., Новиков А. Д., Жюльен П.* Энергообмен на сдвиговых разностных решетках в $BaTiO_3$ // Квант. электроника. 1996. V. 23, № 10. С. 931–932.

99. *Шуберт М., Вильгельми Б.* Введение в нелинейную оптику. М.: Мир, 1973. 244 с.

100. *Бабичева Н. Г., Сидоркин А. С.* Кинетика эмиссии электронов из ниобата лития // Физ. тверд. тела. 2009. Т. 51, № 7. С. 1385–1388.

101. *Фам Май Ан.* Исследование физических аномалий в монокристаллах $LiNbO_3$: дис. … канд. физ.-мат. наук: 01.04.04. Волгоград, 2014. 100 с.

102. *Сидоров Н. В., Сюй А. В., Палатников М. Н., Евстратова Д. В., Маврин Б. Н.* Фоторефрактивное и комбинационное рассеяние света в сегнетоэлектрическом кристалле ниобата лития // Опт. и спектр. 2011. Т. 110, № 6. С. 916–922.

103. *Обуховский В. В.* Процессы фоторефрактивного рассеяния света в кристаллах: А/реф. дис. … докт. физ.-мат. наук: 01.04.07. Киев, 1989. 24 с.

104. *Дмитрик Г. Н., Коротков П. А., Радченко П. С.* Проявление эффекта перекачки энергии в спектре комбинационного рассеяния света кристалла $LiNbO_3$:Fe // Опт. и спектр. 1985. Т. 58, № 6. С. 1355–1357.

105. *Коротков П. А., Обуховский В. В., Дмитрик Г. Н.* Влияние индуцированной фоторефракции на комбинационное рассеяние света в $LiNbO_3$:Fe // Опт. и спектр. 1982. Т. 52, № 3. С. 572–574.

106. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Под ред. В.В. Леманова и Г.А. Смоленского. М.: Мир, 1981. 736 с.

107. *Cabrera J. M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R. and Diéguez E.* Hydrogen in lithium niobate // Adv. Phys. 1996. V. 45, № 5. P. 349–392.

108. *Kovacs L., Wohlecke M., Jovanovic A., Polgar K., Kapphan S.* Infrared absorption study of the oh vibrational band in $LiNbO_3$ crystals // J. Phys. Chem. Sol. 1991. V. 52, № 6. P. 797–803.

109. *Kong Y., Zhang W., Chen X., Xu J., Zhang G.* OH^- absorption spectra of pure lithium niobate crystals // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 2139–2143.

110. *Kong Y., Zhang W., Xu J., Yan W., Liu H., Xie X., Li X., Shi L., Zhang G.* The OH- absorption spectra of low doped lithium niobate crystals // Infrared Physics & Technology. 2004. V. 45. P. 281–289.

111. *Grone A., Kapphan S.* Sharp, temperature dependent OH/OD IR-absorption bands in nearly stoichiometric (VTE) $LiNbO_3$ // J. Phys. Chem. Sol. 1995. V. 56. P. 687–701.

112. *Сидоров Н. В., Смирнов М. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.* Фотолюминесценция и особенности дефектной структуры конгруэнтных и близких к стехиометрическому составу кристаллов ниобата лития, полученных по разным технологиям // Опт. и спектр. 2020. Т. 128, № 5. С. 643–649.

113. *Klauer S., Wöhlecke M., Kapphan S.* Influence of the H-D isotopic substitution on the protonic conductivity in $LiNbO_3$ crystal // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 2786–2799.

114. *Горощенко Я. Г.* Химия ниобия и тантала. Киев: Наук. думка, 1965. 483 с.

115. *Файрбротер Ф.* Химия ниобия и тантала. М.: Химия, 1972. 276 с.

116. *Маслобоева С. М., Смирнов М. В., Палатников М. Н.* Синтез золь-гель методом легированной цинком и бором шихты ниобата лития и исследование люминесцентных свойств керамики $LiNbO_3$:Zn:B // Изв. АН. Серия хим. 2020. № 5. С. 947–951.

117. *Nahm H. H., Park C. H.* First-principles study of microscopic properties of the Nb antisite in $LiNbO_3$: Comparison to phenomenological polaron theory // Phys. Rev. B. 2008. V. 78, № 18. P. 184108/1.

118. *Blümel J., Born E., Metzger Th.* Solid state NMR study supporting the lithium vacancy defect model in congruent lithium niobate // J. Phys. Chem. Sol. 1994. V. 55. P. 589–593.

119. *Теплякова Н. А., Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Сюй А. В., Штарев Д. С.* Оптическая однородность и фоторефрактивные свойства стехиометрического и конгруэнтных кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты различного генезиса // Неорган. матер. 2017. Т. 53, № 11. С. 1211–1217.

120. *Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.* Исследование фоторефрактивных свойств кристаллов ниобата лития методами комбинационного и фотоиндуцированного рассеяния света // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. Вып. 9. 592 с., С. 442–448.

121. *Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A., Syuy A. V., Shtarev D. S.* Structural features and optical properties of lithium niobate crystals. Коллективнаямонография: Advanced Materials – Proceedings of the International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications”, PHENMA, Springer Proceedings in Physics, V. 207, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Vijay K. Gupta (Eds.) Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer, 2018. 640 p. P. 251–266.

122. *Сидоров Н. В., Пикуль О. Ю., Крук А. А., Теплякова Н. А., Яничев А. А., Палатников М. Н.* Комплексные исследования структурной и оптической однородности кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции методами коноскопии, фотоиндуцированного светорассеяния и комбинационного рассеяния // Опт. и спектр. 2015. Т. 118, № 2. С. 273 – 282.

123. *Sidorov N. V., Kruk A. A., Pikoul O. Y., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A., Yanichev A. A., Makarova O. V.* Integrated Research of Structural and Optical Homogeneities of the Lithium Niobate Crystal with Low Photorefractive Effect // Optik- International Journal for Light and Electron Optics. 2015. V. 126, № 11–12. P. 1081–1089.

124. *Теплякова Н. А., Сидоров Н. В., Палатников М. Н.* Структурная и оптическая однородность, фоторефрактивные свойства конгруэнтного и стехиометрического кристаллов ниобата лития // Персп. матер. 2016. № 4. С. 19–27.

125. *Макарова О. В., Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Сидоров Н. В.* Влияние электронного строения примеси на физические свойства, дефектную структуру и особенности технологии легирования кристаллов ниобата лития // Журн. техн. физики. 2019. Т. 89, № 12. С. 1971–1977.

126. *Налбандян В. Б., Медведев Б. С., Налбандян В. И., Чиненова А. В.* Тройная система из оксидов ниобия, цинка и лития // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1988. Т. 24, № 6. С. 980–983.

127. *Коновалова В. В.* Проводящие фазы в тройных системах $Li_2O–MO–Nb_2O_5$ (M = Zn, Mg): дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2009. 135 с.

128. *Ferriol M., Dakki A., Cohen-Adad M.T., Foulon G., Brenier A., Boulon G.* Growth and characterization of MgO-doped single-crystal fibers of lithium niobate in

relation to high temperature phase equilibria in the ternary system $Li_2O/Nb_2O_5/MgO$ // J. Cryst. Growth. 1997. V. 178, № 4. P. 529538.

129. *Grabmaier B.C., Otto F.* Growth and investigation of MgO-doped $LiNbO_3$ // J. Cryst. Growth. 1986. V. 79, № 1–3. P. 682–688.

130. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Макарова О. В., Бирюкова И. В.* Особенности послеростовой термической и электротермической обработки номинально чистых и сильно легированных кристаллов ниобата лития // Изв. РАН Сер. Физ. 2018. Т. 92, № 3. С. 360−363.

131. *Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Макарова О. В., Ефремов В. В., Кравченко О. Э., Скиба В. И., Сидоров Н. В., Ефремов И. Н.* Выращивание сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn // Неорган. матер. 2015. Т. 51, № 4. С. 428–432.

132. *Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Макарова О. В., Сидоров Н. В., Кравченко О. Э., Ефремов В. В.* Выращивание крупногабаритных кристаллов $LiNbO_3$:Mg // Неорган. Материалы. 2013. Т. 49,. № 3. С. 293–300.

133. *Палатников М. Н., Логинов Б. А., Сидоров Н. В., Щербина О. Б., Бирюкова И. В., Ефремов В. В., Smith P. G. R., Калинников В. Т.* Доменная структура и электрофизические характеристики монокристаллов ниобата лития, легированного Gd или Tm // Неорган. матер. 2007. Т. 43. № 1. С. 74–79.

134. *Palatnikov M., Sidorov N., Bormanis K., Smith P. G. R.* Anomalous behaviour of periodic domain structure in Gd-doped $LiNbO_3$ single crystals // J. Phys. Conf. Ser. 2007. V. 93. P. 12–15.

135. *Палатников М. Н., Щербина О. Б., Казаков А. А.* Влияние условий выращивания на доменную структуру монокристаллов $LiNbO_3$(Gd) // Неорг. матер. 2008. Т. 44, № 3. С. 360–365.

136. *Palatnikov M., Shcherbina O., Biryukova I., Sidorov N.* Research on Peculiarities of Growth Domain Structure of Doped $LiNbO_3$ Single Crystals Depending on Growth Regimes // Ferroelectrics. 2008. V. 374. P. 41–49.

Список литературы к главе 6

1. *Кузьминов Ю. С.* Ниобат и танталат лития. Материалы для линейной оптики. М.: Наука, 1975. 223 с.

2. *Katz M, Blau P., Shulga B.* Room temperature high power frequency conversion in periodically poled quasi-phase-matched crystals // Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE). 2008. V. 6875. P. 87504. DOI:10.1117/12.763190

3. *O'Bryan H. M., Gallagher P. K., Brandle C. D.* Congruent composition and Li rich phase boundary of $LiNbO_3$ // J. Amer. Ceram. Soc. 1985. V. 68, № 9. P. 493–496.

4. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Стефанович С. Ю., Калинников В. Т.* Совершенство кристаллической структуры и особенности характера образования ниобата лития // Неорган. матер. 1998. Т. 34, № 8. С. 903–910.

5. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Бирюкова И. В., Щербина О. Б., Калинников В. Т.* Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития // Персп. матер. 2011. № 2. С. 93–97.

6. *Бирюкова И. В.* Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития: дис. … канд. техн. наук: Апатиты, 2005. 124 с.

7. *Блистанов А. А., Бондаренко В. С., Переломова Н. В., Стрижевская Ф. Н., Чкалова В. В., Шаскольская М. П.* Акустические кристаллы. Справочник / под ред. М. П. Шаскольской. М.: Наука, 1982. 632 с.

8. *Бирюкова И. В., Палатников М. Н., Калинников В. Т.* Способ поляризации монокристалла танталата лития. Заявка № 2008 147172/15 от 28.11 2008 г.

9. *Кузьминов Ю. С., Осико В. В.* Нарушение стехиометрии в кристаллах ниобата лития // Кристаллогр. 1994. Т. 39, № 3. С. 530–535.

10. *Баласанян Р. Н., Габриэлян В. Т., Коканян Э. П.* Состав и однородность кристаллов $LiNbO_3$ в их взаимосвязи с условиями выращивания. II. Испарение расплава // Кристаллогр. 1990. Т. 35, № 6. С. 1540–1545.

11. *Турова Н. Я., Яновская М. И.* Оксидные материалы на основе алкоголятов металлов // Неорган. матер. 1983. Т. 19, № 5. С. 693–706.

12. *Amini M. M, Sacks M. D.* Synthesis of potassium niobate from metal alkoxides // J. Amer. Ceram. Soc. 1991. V. 74, № 1. P. 53–59.

13. *Туревская Е. П., Турова Н. Я., Новоселова А. В.* Исследование образования этоксаниобатов лития и бария. Полимерия алкоголятов // Координац. химия. 1983. Т. 9, № 6. С. 755–761.

14. *Shinichi H., Kazumi K.* Synthesis of lithium niobate ($LiNbO_3$) by hydrolisis of metal alkoxides // Adv. Ceram. Mater. 1987. V. 2, № 2. P. 142–145.

15. *Туревская Е. П., Яновская М. И., Турова Н. Я. и др.* Способ получения ниобата лития. А.с. 1101413 СССР, МКИ С 01 G 33/00. МГУ им. М.В. Ломоносова и Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова. №3397853/23-26. Заявл. 24.02.82. Опубл. 07.07.84.

16. *Иваненко В. И., Калинников В. Т., Маслобоев В. А. и др.* Способ получения метаниобата и метатанталата лития. Пат. 2088530 РФ, МКИ С 01 G33/00, 35/00, C01 D15/00. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН. № 95109829. Заявл. 13.06.95. Опубл. 27.08.97. Бюл. № 24.

17. *Агулянский А. И., Серебряков Ю. А., Палатников М. Н., Агулянская Л. А., Балабанов Ю. И.* Исследование взаимодействия гидроокиси тантала с карбонатом лития // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55, № 9. С. 1923–1926.

18. *Шапиро З. И., Трунов В. К., Шишов В. В.* Методы получения ниобатов щелочных металлов: Сер. Реактивы и особо чистые вещества. М.: НИИТЭХим, 1978. 70 с.

19. *Shimada S., Kodara K., Matsushuta T.* A study of the formation of $LiNbO_3$ in the system Li_2CO_3–Nb_2O_5 // Thermochim. Acta. 1978. V. 23. P. 135–144.

20. *Агулянский А. И., Серебряков Ю. А., Палатников М. Н., Коробейников Л. С., Балабанов Ю. И., Агулянская Л. А., Калинников В. Т.* Твердофазный синтез метатанталата лития // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1986. Т. 32, № 3. С. 471–473.

21. *Жуковский В. М., Нейман А. Я.* Формально-кинетический анализ твердофазных взаимодействий. Изотермический метод: Методическое пособие. Свердловск: Уральский государственный университет, 1979. 52 с.

22. *Серебряков Ю. А., Палатников М. Н., Куртушина С. В., Агулянская Л. А., Балабанов Ю. И.* Кинетика твердофазного синтеза метаниобата лития // Керамические конденсаторные сегнето- и пьезоэлектрические материалы: Тез. докл. Рига, 1986. С. 59.

23. *Sharp J. H., Brindley G. W., Narahari Achaz B. N.* Numerical data for commonly used solid state reaction equation // J. Amer. Ceram. Soc. 1966. V. 49, № 7. P. 379–382.

24. *Агулянский А. И., Бессонова В. А., Кузнецов В. Я., Калинников В. Т.* Взаимодействие диоксифторида ниобия с карбонатом лития // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29, № 4. С. 1066.

25. *Федоров Н. Ф., Мельникова О. В., Владимирская Л. Е., Пивоварова А. П.* Физико-химические свойства соединений $Me_3^{I}Me^{V}O_4$, где Me^{I} = Li, Na; Me^{V} = Nb, Ta // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56, № 12. С. 2735.

26. *Crenies J. C., Martin C., Pwif A.* Etude cristallogrphique des ortoniobates of lithium // Bull. Soc. Frans. Miner. Crist. 1964. V. 87. P. 316–320.

27. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Под ред. В.В. Леманова и Г.А. Смоленского. М.: Мир, 1981. 736 с.

28. *Palatnikov M., Sandler V., Serebryakov Yu., Sidorov N. V., Kalinnikov V. T.* Dielectric and spectral characteristics of lithium tantalite polydomain crystals // Ferroelectrics. 1996. V. 175. P. 183–191.

29. *Палатников М. Н., Сандлер В. А., Серебряков Ю. А., Сидоров Н. В., Калинников В. Т.* Особенности диэлектрических и спектральных характеристик полидоменных монокристаллов танталата лития // Неорган. матер. 1995. Т. 31, № 1. С. 96 –102.

30. *Арциховская Е. Н., Ананьева А. А., Угрюмова М. А.* Контроль керамики под микроскопом // Методы получения и анализа ферритовых, сегнето- и пьезоэлектрических материалов и сырья для них: Тез. докл. III межотраслевого совещания. Донецк, 1970. Ч. 1. С. 195–199.

31. *Palatnikov M. N., Sandler V. A., Serebryakov Yu. A., Kalinnikov V. T.* The Nature of Dielectric Nonlinearity in Lithium Tantalate Single Crystals Close to Ferroelectric Phase Transition. Collected Abstracts of the Eigth International Symposium on the Applications of Ferroelectrics. USA, South Carolina, Greenville, 1992. 177 p.

32. *Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А., Крайник Н. Н., Пасынков Р. Е., Шур М. С.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971. 476 с.

33. *Исупов В. А.* Фазовые переходы типа смятия // Кристаллогр. 1959. Т. 4, № 4. С. 603-608.

34. *Сущинский М. М.* Комбинационное рассеяние света при фазовых переходах в кристаллах // Тр. ФИАН. 1982. Т. 132. С. 3–14.

35. *Борисов В. Н., Переверзева Л. П.* Высокочастотная диэлектрическая дисперсия в танталате лития // Физ. тверд. тела. 1985. Т. 27, № 10. С. 3112–3114.

36. *Кузьминов Ю. С.* Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.

37. *Ракитин Ю. В., Митрофанов В. М., Сидоров Н. В.* Пакет программ для анализа контуров сложных спектральных линий с применением быстрого фурье-преобразования // Журн. прикл. спектр. 1991. Т. 55, № 4. С. 693. Деп. ВИНИТИ 05.05.91. № 1802-В91.

38. *Lines M. E., Glass A. M.* Principles and application of ferroelectrics and related materials. Oxford: Oxford University Press, 1977. 680 p.

39. *Arizmendi L.* Photonic applications of lithium niobate crystals // Phys. Stat. Sol. (a). 2004. V. 201, № 2. P. 253–283.

40. *Volk T., Wohlecke M.* Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric witching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.

41. Ferroelectric crystals for photonic applications / Eds. Ferraro P., Grilli S., De Natale P. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg. 2009. 422 p.

42. *Яценко А.В., Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Притуленко А.С., Евдокимов С.В.* Особенности электрической проводимости кристаллов $LiTaO_3$ и $LiNbO_3$ в области температур 290 – 450 K // Физ. Тв. Тела. 2015. Т. 57, № 5. С. 932–936.

43. *Yatsenko A. V., Palatnikov M. N., Makarova O. V., Sidorov N. V., Yevdokimov S. V.* Electrical Properties of $LiTaO_3$ Single Crystals at 290–450 K // Ferroelectrics. V. 477, № 1. 2015. P. 47–53.

44. *Палатников М. Н., Сандлер В. А., Яценко А. В., Сидоров Н. В., Евдокимов С. В., Макарова О. В.* Анизотропия электрической проводимости и диэлектрических свойств кристаллов $LiTaO_3$ в интервале температур 290–900 K // Неорган. матер. 2015. Т. 51, № 7. С. 752–762.

45. *Brickeen B., Shanta C.* Reducing the pyroelectric effect in lithium niobate Q-switch crystals // Opt. Eng. 2010. V. 49, № 12. P. 124201.

46. *Bordui P., Jundt D., Standifer E., Norwood R., Sawin R., Galipeau J.* Chemically reduced lithium niobate single crystals: Processing, properties and improved surface acoustic wave device fabrication and performance // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 3766.

47. *Jösch W., Munser R., Ruppel W., Würfel P.* The photovoltaic effect and the charge transport in $LiNbO_3$ // Ferroelectricity. 1978. V. 21. P. 623–625.

48. *Bollman W., Stöhr H.-J.* Incorporation and mobility of OH ions in $LiNbO_3$ crystals // Phys. Stat. Sol. (a). V. 39. 1977. P. 477–484.

49. *Yatsenko A. V., Pritulenko A. S., Yevdokimov S. V., Sugak D. Yu., Syvorotka I. I., Suhak Yu. D., Solskii I. M., Vakiv M. M.* The influence of annealing in saturated water vapor on $LiNbO_3$ crystals optical and electrical properties // Sol. St. Phenomena. 2015. V. 230. P. 233–237.

50. *Евдокимов С. В., Притуленко А. С., Сапига А. А., Яценко А. В.* Установка для исследования импеданса диэлектриков на низких и сверхнизких частотах // Ученые записки Таврического нац. Ун-та им. В. И. Вернадского, Серия «Физико-математические науки». 2011. Т. 24 (63), № 2. С. 187–192.

51. *Sinclair D. C., West A. R.* Electrical properties of a $LiTaO_3$ single crystal // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 13486–13492.

52. *Ishibashi K. Okuyama Y., Kurita N., Fukatsu N.* Dissolution of hydrogen into $LiTaO_3$ // J. Japan Institute of Metals and Materials. 2011. V. 75, № 4. P. 229–234.

53. *Wang Q., Leng S., Yu Y.* Activation energy of small polarons and conductivity in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ crystals // Phys. Stat. Sol. B. 1996. V. 194, № 2. P. 661–665.

54. *Gopalan V., Gupta M.* Observation of internal field in $LiTaO_3$ single crystals: Its origin and time-temperature dependence // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. P. 888–890.

55. *Bhaumik I., Ganesamoorthy S., Bhatt R., Wadhavan V., Gupta P., Kumaragurubaran S., Kitamura K., Takekava S., Nakamura M.* Dielectric and ac conductivity studies on undoped and MgO-doped near-stoichiometric lithium tantalate crystals // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. 074106 (1-6).

56. *Ming D., Reau J., Ravez J., Gitae J., Hagenmuller P.* Impedance spectroscopy analysis of $LiTaO_3$ type single crystal // J. Sol. State Chem. 1995. V. 116. P. 185–192.

57. *Авакян Э. М., Белабаев К. Г., Шувалов Л. А.* Спектральные и температурные исследования фотоэлектрических свойств восстановленных кристаллов $LiTaO_3$ // Кристаллогр. 1983. Т. 28. С. 1150–1153.

58. *Maeda M., Suzuki I., Sakiyama K.* Humidity dependence of surface resistances of $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ Single crystals // J. Appl. Phys. 1992. V. 31. P. 3229–3231.

59. *Gonsález R., Chen Y.* Transport of hydrogenic species in crystalline oxides: radiation and electric-field-enchanced diffusion // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. R1143–R1173.

60. *Kushibiki J., Takanaga I., Arakawa M., Sannomiya T.* Accurate measurements of the acoustical physical constants of $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ single crystals // IEEE Trans. of ultrasonic, ferroelectric and frequency control. 1999. V. 46. P. 1315–1323.

61. *Шапиро З. И., Федулов С. А., Веневцев Ю. Н., Ригерман Л. Т.* Исследование системы $LiTaO_3$-$LiNbO_3$ // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1965. Т. 29, № 6. С. 1047–1050.

62. *Shimura P., Fujuno Y.* Crystal growth and fundamental properties of $LiNbO_3$–$LiTaO_3$ // J. Cryst. Growth. 1977. V. 38. P. 293–302.

63. *Fukuda T., Hirano H.* Solid Solutions $LiTa_xNb_{1-x}O3$ single srystals growth by Czochralski and edge-defined film fed growth technique // J. Cryst. Growth. 1976. V. 35. P. 127–132.

64. *Воронько Ю. К., Кудрявцев А. Б., Осико В. В., Соболь А. А., Сорокин Е. В.* Исследование фазовых превращений в ниобате и танталате лития методом комбинационного рассеяния света // Физ. тверд. тела. 1987. Т. 29, № 5. С. 1348–1355.

65. *Воронько Ю. К., Кудрявцев А. Б., Соболь А. А., Сорокин Е. В.* Высокотемпературная спектроскопия КРС-метод исследования фазовых превращений в лазерных кристаллах // Тр. ИОФАН. 1991. Т. 29. С. 50–100.

66. *Penna A.F., Chaves A., Andrade R., Porto P. S. P.* Light scattering by lithium tantalate at room temperature // Phys. Rev.(B). 1976. V. 13, № 11. P. 4907–4917.

67. *Исупов В. А.* Физические явления в сегнетоэлектрических сложных перовскитах // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47. С. 559–565.

68. *Марадудин А. А.* Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир, 1968. 410 с.

69. *Raptis S.* Assignment and temperature dependence of the Raman modes of $LiTaO_3$ studied over the ferroelectric and paraelectric phases // Phys. Rev. (B). 1988. V. 38, № 14. P. 10007–10019.

70. *Scaufele R. F., Weber I. I.* Raman Scattering by $LiNbO_3$ // Phys. Rev. 1966. V. 152, № 2. P. 705–709.

71. *Kaminov I. P., Johnston W. D.* Qualitative determination of sources of the electro-optic effect in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ // Phys. Rev. 1967. V. 160, № 3. P. 519–524.

72. *Johnston W. D., Kaminow I. P.* Temperature dependence of Raman and Rayleingh scattering in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ // Phys. Rev. 1968. V. 468, № 5. P. 1045–1054.

73. *Barker A. S., Loudon R.* Dielectric properties and optical phonons in $LiNbO_3$ // Phys. Rev. 1967. V. 158, № 2. P. 433–445.

74. *Claus R., Borstel G., Wiesendanger E., Steffan L.* Directional Dispersion and Assignment of Optical Phonon in $LiNbO_3$ // Z. Naturforsch. 1972. V. 27A. P. 1187–1192.

75. *Yang X., Lan G., Li B., Wang H.* Raman Spectra and Directional Dispersion in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ // Phys. Stat. Sol. (b). 1987. V. 141. P. 287–300.

76. *Горелик В. С.* Исследование связанных и континуальных состояний диэлектрических кристаллов методом комбинационного рассеяния света // Тр. ФИАН. 1982. Т. 132. С. 15–140.

77. *Johnston W. D.* IR Nonlinear optical coefficients and the Raman scattering efficiency of LO and TO phonons in acentric insulating crystals // Phys. Rev. B. 1970. V. 1, № 8. P. 3494–3503.

78. *Nippus M.* Relative Raman-Intensitaten der Phononen von $LiNbO_3$ // Z. Naturforsch. 1976. V. 31A, № 1. P. 231–235.

79. *Schuller E., Claus R., Falge H.J., Borstel G.* Comparative FTR and Raman spektroscopie studies fundamental mode Frequencies in $LiNbO_3$ and present limit of obliqne phonon dispersion analysis // Z. Naturforsch. 1977. V. 32A, № 1. P. 47–54.

80. *Jayaraman A., Ballman A. A.* Effect of pressure on the Raman modes in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ // J. Appl. Phys. 1986. V. 60, № 3. P. 1208–1210.

81. *Mendes-Filho J., Lemos V., Cedeira F.* Pressure Dependence of the Raman Spectra of $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ // J. Raman Spectr. 1984. V. 15, № 6. P. 367–369.

82. *Дудак И. А., Горелик В. С., Богатко В. В., Веневцев Ю. Н.* Комбинационное рассеяние света в Nb и Ta содержащих сегнетоэлектриках со структурой перовскита и псевдоильменита // Журн. прикл. спектр. 1988. Т. 49, № 2. С. 324–326.

83. *Вовкотруб Е. Г., Касимов Г. Г., Стрекаловский В. Н., Макурин Ю. И.* Изучение структурных особенностей оксидных соединений ниобия методом КР спектроскопии // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1986. Т. 22, № 2. С. 251–253.

84. *Сидоров Н. В., Мельник Н. Н., Палатников М. Н., Серебряков Ю. А.* Особенности структурного упорядочения и сегнетоэлектрические свойства твердых растворов $LiTa_xNb_{1-x}O_3$ // Физ. тверд. тела. 1995. Т. 37, № 11. С. 3477–3486.

85. *Sidorov N. V, Palatnikov M. N, Serebryakov Yu. A, Rogovoi V. N, Melnik N. N.* Structural ordering and ferroelektric properties of $LiTa_xNb_{1-x}O_3$ solid solutions // Ferroelectrics. 1996. V. 188. P. 31–40.

86. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Серебряков Ю. А., Лебедева Е. Л., Калинников В. Т.* Особенности структуры, свойства и спектры комбинационного рассеяния света кристаллов ниобата лития различного химического состава // Неорган. матер. 1997. Т. 33, № 4. С. 496–506.

87. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Калинников В. Т.* Спектры комбинационного рассеяния света и особенности строения кристаллов ниобата лития // Опт. и спектр. 1997. Т. 82, № 1. С. 38–45.

88. *Sidorov N., Palatnikov M., Kadetova A.* Raman Scattering in Non-Stoichiometric Lithium Niobate Crystals with a Low Photorefractive Effect // Crystals. 2019. V. 9, № 10. P. 535–570.

89. *Svaasand L. O., Erikrund M., Nakken G., Grand A. P.* Solid-Solution Range of $LiNbO_3$ // J. Cryst. Growth. 1974. V. 22, № 3. P. 230–232.

90. *Хачатурян А. Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 254 с.

91. *Куприянов М. Ф., Сервулли В. А., Коган В. Л., Резниченко Л. А.* Эффекты упорядочения и особенности формирования сегнетоэлектрических фаз в твердых растворах со структурой типа перовскита. Ростов-на-Дону. Деп. в ВИНИТИ, 1985. С. 2141–85. 40 с.

92. *Леонов А. П., Стефанович С. Ю.* Развитие метода ГВГ для выявления и изучения нецентросимметричных фаз на поликристаллических образцах. Получение и применение сегнетоматериалов в народном хозяйстве. М.: МДНТП, 1984. С. 21–26.

Научное издание

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Кольский научный центр Российской Академии Наук»

**Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В. Тананаева**
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)

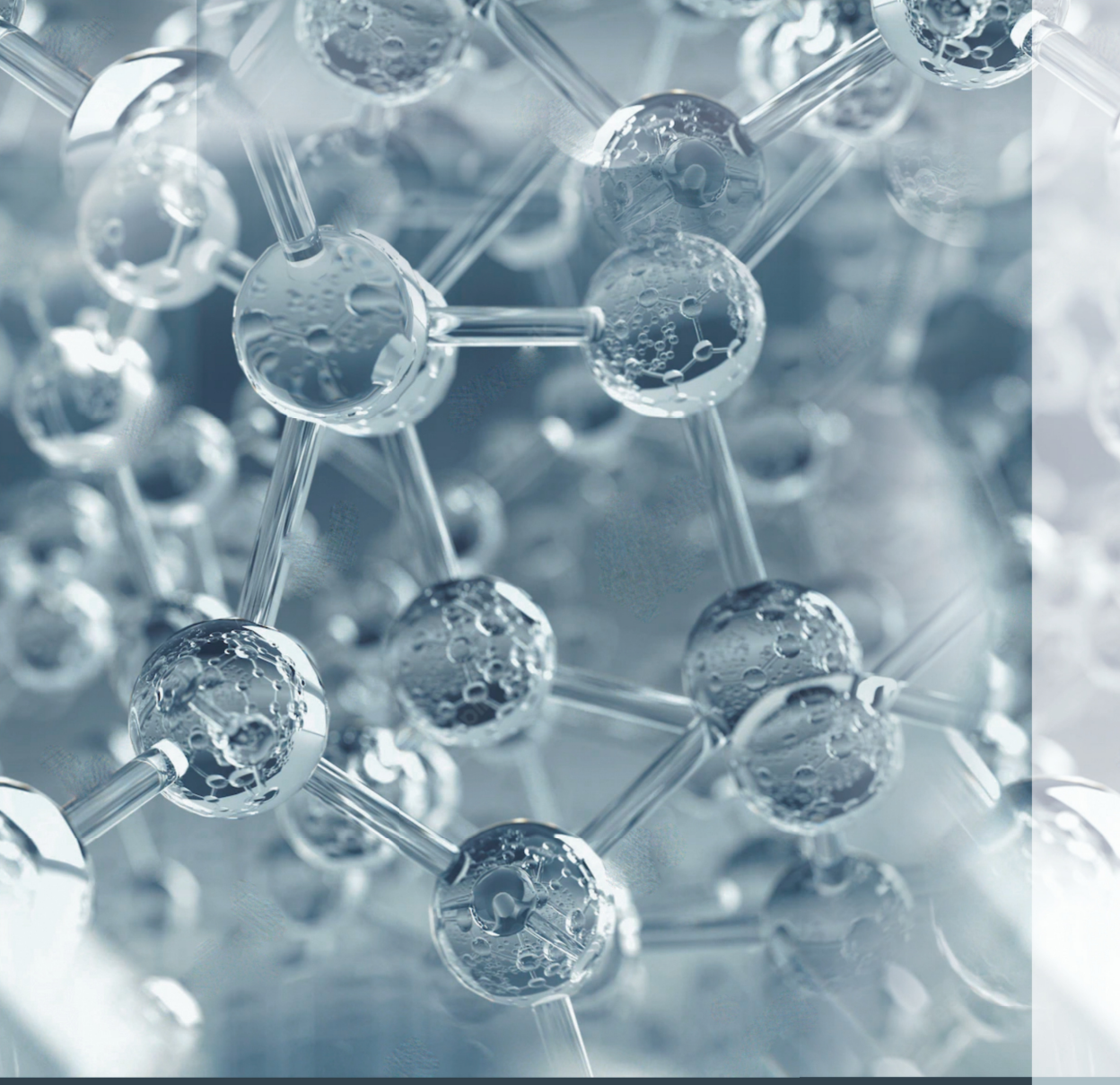
Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников,
Н.А. Теплякова, И.В. Бирюкова, Р.А. Титов,
О.В. Макарова, С.М. Маслобоева

МОНОКРИСТАЛЛЫ НИОБАТА И ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ РАЗНОГО СОСТАВА И ГЕНЕЗИСА

Издается по решению Научно-издательского совета
Российской академии наук (НИСО РАН) от 01.02.2022 г.
и распространяется бесплатно

Издатель – Российская академия наук

Публикуется в авторской редакции

Подписано в печать 23.12.2022. Формат 70x100/16. Объем 18 п. л.
Гарнитура Times New Roman
Печать офсетная. Бумага мелованная. Тираж 300 экз. Заказ 22-09265

Отпечатано в типографии ООО «КОНСТАНТА».
308519, Белгородская обл., Белгородский р-н, пос. Северный, ул. Березовая, 1/12.
Тел./факс (4722) 300-720, www.konstanta-print.ru