М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров,
О. В. Макарова, И. В. Бирюкова

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИИ СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

ФАНО РОССИИ
КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В.Тананаева

М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров,
О. В. Макарова, И. В. Бирюкова

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИИ СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

Апатиты
2017

УДК 535:537.2263.539.24:548.7
ББК 24
П 14

Палатников, М. Н.
П 14 Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития: монография / М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, О. В. Макарова, И. В. Бирюкова. — Апатиты: КНЦ РАН, 2017. — 241 с.

ISBN 978-5-91137-361-0

В монографии рассмотрены фундаментальные вопросы технологии получения шихты и выращивания методом Чохральского из расплава номинально чистых и сильно легированных цинком кристаллов ниобата лития ($LiNbO_3$). Определены критерии оценки качества шихты, рассмотрены способы получения легированной шихты и способы легирования, оптимальные тепловые условия роста монокристаллов и исследованы способы формирования осевого температурного градиента в установках индукционного типа. Особое внимание уделено выявлению роли пороговых эффектов в формировании физических характеристик и эволюции структуры сильно легированных нефоторефрактивными примесями монокристаллов с высокой оптической однородностью и стойкостью к оптическому повреждению.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, фотоиндуцированного рассеяния света, лазерной коноскопии в сильно расходящихся пусках лазерного излучения и полнопрофильного рентгеноструктурного анализа изучена концентрационная эволюция кристаллической структуры, структурной однородности и дефектов монокристаллов $LiNbO_3$:ZnO. Исследованы аномалии диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:ZnO.

Книга представляет интерес для научных и инженерно-технических работников, технологов, студентов старших курсов физических и химических специальностей вузов, магистрантов, аспирантов, специализирующихся в области выращивания монокристаллов, физико-химического материаловедения, технологии сегнетоэлектрических материалов электронной техники, а также для самообразования научных работников и преподавателей.

УДК 535:537.2263.539.24:548.7
ББК 24

Научное издание
Технический редактор В. Ю. Жиганов
Подписано в печать 06.06.2017. Формат 70x108 1/16.
Усл. печ. л. 21,1. Тираж 500 экз. Заказ № 28.
ФГБУН КНЦ РАН
184209, Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14

© М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, О. В. Макарова, И. В. Бирюкова, 2017
© ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева, 2017
© ФГБУН Кольский научный центр РАН, 2017

ISBN 978-5-91137-361-0

ВВЕДЕНИЕ

Успех на рынке высоких технологий как в гражданском, так и в оборонном секторах экономики в значительной степени обусловлен прогрессом в разработке новых функциональных материалов и оптимизации их характеристик. При этом на основе сегнетоэлектрических кристаллов формируются многие новейшие направления электроники, акусто - и оптоэлектроники, интегральной и нелинейной оптики, лазерной техники, систем связи и автоматики, оптических запоминающих сред, технологии обработки материалов и медицинской техники.

Кристаллы ниобата лития относятся к важнейшим пьезоэлектрическим, пироэлектрическим и сегнетоэлектрическим материалам и находят широкое применение в различных областях науки и техники. Использование этих материалов в нелинейной, поляризационной и интегральной оптике, лазерной технике, оптоэлектронике во многом определяется оптическим качеством кристаллов. Ниобат лития, как функциональный диэлектрик, занимает особое положение благодаря уникальному сочетанию его сегнетоэлектрических и лазерных свойств, модификации их путем легирования, а так же возможности получения номинально чистых и легированных монокристаллов с высокой воспроизводимостью заданных характеристик. Широкое применение в массовом производстве выводит ниобат лития в ряд наиболее перспективных функциональных материалов и обеспечивает постоянный научный интерес.

Несмотря на значительные успехи в области фундаментальных исследований и многочисленные новые технологические разработки, задача получения однородных номинально чистых и легированных монокристаллов $LiNbO_3$ высокого и сверхвысокого оптического качества до сих пор является актуальной. Это связано с повышенными требованиями к качеству кристаллов ниобата лития для новых приложений в оптике и требует кардинально новых подходов к формированию основ технологии его получения.

Так, например,номинально чистые кристаллы ниобата лития обладают фоторефрактивными свойствами. Это ограничивает их применение в нелинейной и интегральной оптике, поскольку действие лазерного излучения приводит к искажению оптических характеристик кристалла. Известно, что повышения лазерной стойкости кристаллов ниобата лития можно добиться путем контролируемого введения легирующих нефоторефрактивных примесей (Mg, Zn, In, Sc), подавляющих фоторефракцию.

Важнейшим потребителем кристаллов ниобата лития высокого оптического качества являются фирмы, производящие комплектующие для телекоммуникационного оборудования, для которых важным является получение оптических материалов с контролируемыми оптическими свойствами, в частности, с чрезвычайно высокой оптической однородностью и стойкостью к оптическому повреждению. В последние годы ведется активный поиск новых стойких к оптическому повреждению материалов на основе монокристаллов ниобата лития путем их легирования нефоторефрактивными примесями, в частности, катионами Me^{2+}: Mg^{2+} и Zn^{2+}. Результаты таких исследований часто не согласуются между собой. Причиной расхождения результатов, по-видимому, является то, что в исследованиях не учитывалось влияние физико-химических характеристик системы кристалл-расплав на состав, композиционную однородность и формирование особенностей структуры и практически значимых свойств кристаллов $LiNbO_3$:Me при изменении

концентрации легирующей добавки в расплаве. При этом, в частности, не учитывалась возможность резкого скачкообразного изменения коэффициента распределения, обусловленного радикальным изменением физико-химических характеристик расплава в области главного концентрационного порога. Влияние легирующего катиона на свойства кристаллов ниобата лития часто носит скачкообразный характер, что определяется термином «концентрационный порог». В большинстве работ кристаллы $LiNbO_3$:Me были изучены с шагом ~ 1.5 – 2.0 мол. % ZnO. В этом случае точное установление концентрационного порога проблематично, а некоторые концентрационные аномалии практически важных свойств могут быть пропущены. Для более точного определения составов легированных кристаллов ниобата лития с экстремальными значениями свойств желательно проводить исследования с гораздо меньшим концентрационным шагом легирующей добавки (~ < 1 мол. %). В нашей работе выполнены исследования концентрационных условий кристаллизации и свойств кристаллов $LiNbO_3$:Zn в области концентраций ZnO в расплаве ~ 4.0 ÷ 9.0 мол. % с шагом ~ 1 мол.%, а вблизи основной «пороговой» концентрации ~ 6.8 мол. % с шагом ~ 0.1 – 0.3 мол.% для определения условий выращивания кристаллов $LiNbO_3$:Zn с высокой степенью оптической и композиционной однородности.

Если кристаллы $LiNbO_3$:Mg уже используются практически, то кристаллы $LiNbO_3$:Zn до сих пор не нашли коммерческого использования, несмотря на то, что кроме высокой оптической стойкости обладают малыми величинами коэрцитивного поля ($E_c \approx 2.7 \div 3.5$ кВ/мм наши данные), что особенно важно при создании преобразователей лазерного излучения на периодически поляризованных структурах. В монографии описана роль концентрационных пороговых эффектов в формировании практически важных свойств и эволюции структуры сильно легированных цинком кристаллов $LiNbO_3$:Zn. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и полнопрофильного анализа рентгенограмм изучена эволюция кристаллической структуры монокристаллов $LiNbO_3$:Zn в широком интервале концентраций легирующей добавки. Показано, что с возрастанием концентрации примеси в расплаве до 6.99 мол. % период и объем элементарной ячейки уменьшаются. При дальнейшем увеличении концентрации ZnO имеет место возрастание этих величин. Установлено, что во всех исследованных образцах катионы Zn^{2+} внедряются в позиции лития. В кристалле $LiNbO_3$:ZnO ([ZnO] = 6.12 мол. % в расплаве) антиструктурных дефектов Nb_{Li} (катионов ниобия в позициях лития) в структуре кристалла не обнаружено совсем.

Нами впервые показано, что несмотря на то, что при концентрациях ZnO в расплаве > ~ 6.76 мол. % в кристаллах $LiNbO_3$:Zn, по-видимому, происходит наиболее полное подавление фоторефракции, для практических приложений предпочтительней использовать кристаллы, выращенные из «допороговых» расплавов (~ $4.0 \le$ ZnO ≤ 6.76 мол. %). При концентрации ZnO в расплаве > ~ 6.76 мол. % ZnO невозможно получить композиционно и оптически однородные кристаллы $LiNbO_3$:ZnO. В то же время, из «допороговых» расплавов могут быть получены композиционно и оптически однородные крупногабаритные кристаллы $LiNbO_3$:ZnO, пригодные для практических приложений. Таким образом, в настоящей монографии, пожалуй, сделан первый шаг к созданию промышленной технологии монокристаллов $LiNbO_3$:ZnO для последующего практического приложения.

В монографии рассмотрены критерии оценки качества шихты и особенности получения методом Чохральского из расплава номинально чистых и сильно легированных монокристаллов ниобата лития. Определены оптимальные тепловые условия роста и исследованы способы формирования осевого температурного градиента в установках индукционного типа. Показано, что малый температурный градиент на границе раздела фаз, наличие протяженной изотермической зоны в зоне послеростового отжига кристалла, формирование которых обеспечивается путем сочетания выбора определенной конструкции индуктора, формы активного платинового экрана, взаимным расположением экрана, тигля и индуктора, обеспечивают высокую воспроизводимость при выращивании номинально чистых оптических монокристаллов ниобата лития. Установлено, что процесс выращивания монокристаллов $LiNbO_3$:Zn отличается от получения номинально чистых кристаллов ниобата лития наличием в расплаве нескольких фаз и возможностью преимущественной кристаллизации фазы $LiNbO_3$:Zn. Показано, что доля закристаллизовавшегося расплава, при которой возможно получение оптически однородной прозрачной кристаллической були без включения других фаз, снижается с увеличением концентрации ZnO в расплаве.

В работе показано, что послеростовая термическая и электротермическая обработка номинально чистых и сильно легированных кристаллов ниобата лития существеннейшим образом отличаются друг от друга. В связи с возможностью сегрегации примеси в объеме кристалла и заметным увеличением температуры Кюри (приближении ее к температуре плавления) процессы послеростового термического и электротермического отжига - монодоменизации (высокотемпературного электродиффузионного отжига – ВТЭДО) сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn и $LiNbO_3$:Mg радикально отличаются от таковых для номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$ конгруэнтного состава и слабо легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn и $LiNbO_3$:Mg. Кроме того, установлено, что на выбор режима электротермической обработки оказывает влияние и способ легирования кристаллов $LiNbO_3$:Zn и $LiNbO_3$:Mg. В работе проведена и классификация микро- и макродефектной структуры на различных стадиях послеростовой термической и электротермической обработки кристаллов $LiNbO_3$:Zn и $LiNbO_3$:Mg.

В монографии рассмотрены способы легирования монокристаллов $LiNbO_3$:Me и технологические подходы к получению легированной различными элементами шихты ниобата лития, используемой для выращивания методом Чохральского монокристаллов ниобата лития $LiNbO_3$:Me. При разработке твердофазного метода синтеза и легирования шихты установлены механизмы твердофазного взаимодействия при синтезе $LiNbO_3$ со структурой псевдоильменита. Показано, что процессы синтеза носят сложный многостадийный характер и сопровождаются протеканием целого ряда последовательно-параллельных реакций. Разработаны технологические режимы синтеза гранулированной шихты ниобата лития с высоким насыпным весом, что существенно улучшает технико-экономические показатели технологии монокристаллов.

В работе подробно исследованы аномалии диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости в исходно полидоменных и монодоменных сильно легированных кристаллах $LiNbO_3$:Zn. При этом показано, что в исходно полидоменных и монодоменизированных кристаллах $LiNbO_3$:Zn, выращенных из расплавов в «предпороговой» области концентраций ($\sim 5.4 < C_{.p} \leq 6.76$ мол.% ZnO в расплаве) в результате высокотемпературных

измерений и высокотемпературного отжига в условиях короткого замыкания обнаружено возникновение или существенное увеличение спонтанной униполярности. Эффект возникновения или существенного увеличения спонтанной униполярности сопровождается проявлением выраженной низкочастотной диэлектрической дисперсии и скачкообразными аномалиями на температурных зависимостях проводимости и диэлектрической проницаемости. При этом величина пьезомодуля d_{333} монодоменизированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn существенно увеличивается, а исходно полидоменных возрастает до значений, близких к максимальным значениям, приводимым в справочной литературе для монодоменизированных номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$. Величина скачка пьезомодуля Δd_{333} линейно возрастает с увеличением скачка удельной проводимости $\Delta\sigma$ вблизи температуры $T^* \approx 800K$. При исследовании диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости исходно полидоменных сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn в широком диапазоне концентраций легирующей добавки ($\sim 4.0 < C_{.p} \leq 9.0$ мол.% ZnO в расплаве) показано, что эффект возникновения самопроизвольной униполярности при высокотемпературном отжиге характерен только для кристаллов $LiNbO_3$:Zn, выращенных из расплавов в «пороговой» области концентраций ($\sim 5.4 < C_{.p} \leq 6.76$ мол.% ZnO в расплаве).

В монографии показано, что задачей большой практической значимости является разработка эффективных методов исследования тонких особенностей структуры, контроля структурной однородности, дефектов и фоторефрактивных свойств оптических материалов на основе нелинейно-оптического монокристалла ниобата лития. В работе приведены результаты комплексных сравнительных исследований фоторефрактивных свойств, дефектов, структурной и оптической однородности номинально чистых конгруэнтных кристаллов ниобата лития ($LiNbO_3$ конгр.), стехиометрических кристаллов ($LiNbO_3$ стех.), выращенных из расплава с 58.6 мол. % Li_2O, а также конгруэнтных кристаллов, легированных катионами Zn^{2+} в широком диапазоне легирующей добавки, включая пороговые значения ~ 3.0 мол.% ZnO и ~7.0 мол.% ZnO. Для исследований были использованы методы лазерной коноскопии, электронной спектроскопии, фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Лазерная коноскопия использует схемы наблюдения коноскопических картин в сильно расходящихся пучках лазерного излучения и позволяет выявить очень незначительные изменения оптических характеристик кристалла при его легировании и изменении стехиометрии, недоступные исследованиям с помощью поляризационного микроскопа. Спектры КРС обладают высокой чувствительностью к изменению взаимодействий между структурными единицами кристалла а, следовательно - к различным тонким перестройкам его структуры, возникающим при изменении чередования в катионной подрешетке вдоль полярной оси основных (Nb^{5+} и Li^{+}) и примесных (Zn^{+}) катионов, а также вакансий и антиструктурных дефектов Nb_{Li}. Такие процессы разупорядочения приводят к нарушению правил отбора в спектре и к изменению основных параметров спектральных линий: частоты, ширины, интенсивности и состояния поляризации. Анализируя эти изменения можно получить надежные данные о тонких изменениях структуры кристалла, возникающих при легировании и изменении состава номинально чистых кристаллов. Спектроскопия КРС – один из наиболее эффективных методов и пока единственный метод одновременного исследования эффекта фоторефракции и вызванных им изменений в структуре кристалла. Исследуя край фундаментального поглощения кристаллов, можно получить важную информацию об их структурной однородности.

Глава 1

ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ И СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

Введение

Номинально чистые кристаллы ниобата лития обладают фоторефрактивными свойствами. Это ограничивает их применение в нелинейной и интегральной оптике, поскольку действие лазерного излучения приводит к искажению оптических характеристик [1, 2]. Повышения лазерной стойкости кристаллов ниобата лития можно добиться путем контролируемого введения легирующих нефоторефрактивных примесей (Mg, Zn, In, Sc, B), подавляющих фоторефракцию [1, 3-10].

Поскольку физико-химические свойства и структура расплава особенно сильно изменяются при легировании высокими концентрациями примеси [11], условия выращивания номинально чистых и сильно легированных кристаллов ниобата лития должны существенно отличаться. Возможность создания перспективных оптических устройств на основе устойчивых к оптическому повреждению кристаллов ниобата лития, легированных Mg и Zn, с целью применения в массовом производстве требует подробных сравнительных исследований процессов получения монокристаллов $LiNbO_3$ из номинально чистых и сильно легированных расплавов. Последнее предполагает подробное исследование характера распределения примесей в системе расплав-кристалл в широком интервале концентраций легирующей добавки и изучение физико-химических условий кристаллизации с целью определения оптимальных тепловых условий выращивания кристаллов $LiNbO_3$:Zn и $LiNbO_3$:Mg.

1.1. Исследование условий получения номинально чистых монокристаллов ниобата лития оптического качества

1.1.1. Влияние характеристик исходной шихты на оптическую однородность и оптическое качество монокристаллов ниобата лития

Проблемы получения высокооднородных монокристаллов ниобата лития оптического качества обусловлены, прежде всего, фундаментальными особенностями ниобатов щелочных металлов. Согласно фазовой диаграмме [12-14] монокристаллы $LiNbO_3$ представляют собой фазы переменного состава и в достаточно широкой областью гомогенности - от 44.5 до 50.5 мол % оксида лития - образуют непрерывную цепь твердых растворов. Конгруэнтно плавящийся состав $LiNbO_3$ значительно отличается от стехиометрического и характеризуется недостатком по литию, т.е. $R = Li/Nb < 1$ [12-17]. В этой части фазовой диаграммы кривая солидуса имеет слабый наклон, поэтому даже незначительные отклонения состава исходной шихты и жидкой фазы от состава конгруэнтного плавления, вызывают появление колебаний состава кристалла.

Изменение соотношения основных компонентов R=Li/Nb является как причиной образования химической неоднородности, так и одним из основных источников возникновения точечных дефектов в кристаллах

ниобата лития. Недостаток по литию приводит к появлению комплексных дефектов, содержащих вакансии лития и ион ниобия в позиции лития [18-19], а избыток лития (R = Li/Nb > 1) может служить причиной возникновения кислородных вакансий в кристаллах [12]. В области гомогенности $LiNbO_3$, при увеличении содержания лития в расплаве и приближении его к конгруэнтному составу, коэффициент распределения лития уменьшается соответственно от 1.02 до 0.98 [13]. В связи с этим в процессе выращивания, при соотношении основных компонентов R = Li/Nb в расплаве выше точки конгруэнтного плавления, избыточный литий играет роль примеси и может образовывать полосы роста в монокристаллах в случае флуктуаций температуры на фронте кристаллизации [20].

Следует отметить, что многие физические свойства и оптические характеристики монокристаллов $LiNbO_3$ имеют ярко выраженную концентрационную зависимость от соотношения основных компонентов R=Li/Nb [13,21-32]. Поэтому одним из основных условий воспроизводимого получения высокооднородных монокристаллов ниобата лития является использование шихты конгруэнтного состава. В этом случае соотношение основных компонентов будет сохраняться практически постоянным по всей длине кристаллической були. Влияние же случайных факторов, обусловленных особенностями технологии получения монокристаллов из расплава, таких как флуктуации температуры на фронте кристаллизации, нестабильности скоростей вращения и перемещения, будет сглаженным и не столь существенным, как в случае с неконгруэнтным составом, отклоняющимся от состава конгруэнтного плавления, а количество микродефектов и вероятность появления полос роста будет сведено к минимуму.

Однако, на сегодняшний день не существует однозначного мнения по вопросу точного определения точки конгруэнтного плавления $LiNbO_3$. Так, например, по данным различных авторов, конгруэнтно плавящийся состав для $LiNbO_3$ находится в диапазоне от 48,35 до 48,65 мол % оксида лития [33-37]. Наиболее вероятное значение конгруэнтного состава ниобата лития составляет 48.6 мол % оксида лития [37]. Причины такого разброса не однозначны. Одной из них может быть неконтролируемый дефицит кислорода в исходном оксиде ниобия, который вносит неопределенность в соотношение R=Li/Nb уже на стадии приготовления исходной смеси [34,36]. Другой причиной может быть наличие изоморфных элементов в исходных реактивах, например, пентаоксида тантала в порошке пентаоксида ниобия, что может привести к неконтролируемой ошибке при взвешивании компонентов смеси и отклонению состава шихты от конгруэнтного. Примером других загрязняющих элементов с большой атомной массой могут служить редкоземельные элементы, оксиды которых к тому же, как правило, загрязнены другими лантаноидами [20]. Таким образом, дефицит кислорода в оксидах металлов и наличие изоморфных элементов ставят пределы получения кристаллов высокого оптического качества с воспроизводимыми физическими свойствами. Кроме того, различная летучесть основных компонентов в зависимости от термической предыстории (технологического режима и продолжительности высокотемпературного синтеза, времени экспозиции расплава) может вызвать изменение соотношения основных компонентов как в сторону уменьшения содержания лития [34,38], так и в сторону недостатка по ниобию [39].

Наиболее распространенный способ получения ниобатов щелочных металлов, используемый практически всеми зарубежными и российскими производителями включает твердофазное взаимодействие пентаоксида ниобия с карбонатом соответствующего металла в интервале температур 700-1100^{o}C [40-43]. При этом достаточно сложно обеспечить получение монофазного, однородного продукта высокой степени структурного совершенства, с заданным и абсолютно воспроизводимым соотношением щелочной металл/ниобий, поскольку при твердофазном синтезе имеет значение не только однородность смеси, но и пассивации тех или иных частиц продуктами реакции. Процесс твердофазного синтеза зависит от условий протекания целого ряда последовательно-параллельных реакций [42,43] и в случае неполного прохождении синтеза, наряду с $LiNbO_3$, велика вероятность образования фаз с избытком лития Li_3NbO_4 или с избытком ниобия $LiNb_2O_8$. Для выращивания номинально чистых монокристаллов ниобата лития требуется монофазная шихта. В противном случае невозможно получить кристалл, сохраняющий монокристаллическую однородность.

На сегодняшний день наиболее прогрессивной технологией получения шихты ниобата лития конгруэнтного состава является процесс синтеза-грануляции, проводимый в интервале температур 1100-1250^{o}C, исключающий образование многофазного продукта и обеспечивающий высокую насыпную плотность [44].

Следующим важным условием получения монокристаллов оптического качества является чистота исходного продукта, которая определяется, главным образом, примесным составом пентаоксида ниобия. В зависимости от области применения монокристаллов ниобата лития требования к примесному составу шихты не одинаковы. Так степень чистоты исходного сырья для получения оптических монокристаллов практически на порядок выше, чем для монокристаллов, используемых в акустоэлектронике. Допускается содержание регламентируемых катионных примесей, в основном, на уровне 10^{-4} мас. % и лишь для отдельных из них допускается содержание на уровне 10^{-3} мас. %.

Высокие требования к чистоте исходного сырья обусловлены тем, что переходные металлы подгруппы железа, значительно влияют на фоторефрактивный эффект и оптическое поглощение монокристаллов $LiNbO_3$, а избыток хрома и меди, железа приводит к появлению центров окрашивания в кристаллах и ограничивает возможность их применения в некоторых областях оптоэлектроники. Данные примеси должны быть аннулированы в начальном составе пентаоксида ниобия в той степени, насколько это возможно. Это относится и к танталу, содержание которого в пентаоксиде ниобия, как правило, превышает на 2 порядка содержание других элементов и приводит в дальнейшем к неконтролируемому отклонению состава шихты от конгруэнтного. Бытовые примеси (Si, Ca, Al) ответственны за оптическую чистоту материала и появление макродефектов в кристаллах: ячеистой структуры, блоков, двойников, трещин и т. п. [14,15,45]. Они интенсивно накапливаются в расплаве в процессе последующих догрузок и промежуточных наплавлений шихты.

В качестве примера, иллюстрирующего ужесточение требований к содержанию катионных и анионных примесей по мере повышения требований к качеству шихты для выращивания кристаллов для различных приложений приведены в таблице 1 для пентаоксида ниобия немецкой фирмы Herman G. Stark.

Таблица 1.1

Примесный состав пентаоксида ниобия производства фирмы HGST (ФРГ)

Химический состав	Максимальное содержание, масс. % * 10^{-4}		
Nb_2O_5	99%	min 99,96%	min 99,9%
Ta	8	25	250
Al	0,5	1	2
B	0,5	0,5	-
Bi	0,5	1	-
Ca	1	1	10
Cl	10	100	-
Co, Cr, Cu	0,5	0,5	2
F	1	1	-
Fe	1	1	10
K	1	1	-
Mg	0,5	1	-
Mn, Ni	0,5	0,5	2
Mo	2	3	-
Na	1	1	-
Pb	0,5	1	-
Σ РЗЭ	1	1	-
S	1	1	-
Si	1	1	50
Sb	0,5	1	-
Ti	1	3	-
V	0,5	1	2
W	1	2	-
Zr	1	1	-
Потери при прокаливании	≤ 0,005 мас. %	≤ 0,01 мас. %	≤ 0,02 мас. %

Сведения о характере влияния анионных примесей на свойства кристаллов ниобата лития практически отсутствуют. Немногочисленные публикации свидетельствуют об отрицательном действии фосфора [46], который при содержании 10^{-3} молей метафосфатных ионов на 1 мол. % ниобия в расплаве приводит к образованию макрообластей негомогенности в кристаллах, состоящих из метафосфата лития и отличающихся повышенным содержанием Si, K, Ca, Cl, Al, Pt, присутствующих в расплаве.

Фтор, по мнению авторов работы [47], ответственен за появление примесных фторидных фаз [43]. Содержание фтора или хлора регламентируется, в зависимости от применяемой технологии синтеза высокочистого пентаоксида ниобия, на уровне 10^{-2} масс %.

Влияние гранулометрического состава шихты ниобата лития проявляется в том, что чем мелкодисперснее шихта, тем более развита ее поверхность. За счет адсорбированных поверхностно-активных примесей, прежде всего, анионных, и атмосферных газов, увеличивается вероятность появления газовых включений и двойников в кристалле [45], возрастает влияние термической предыстории шихты на свойства кристаллов $LiNbO_3$.

С экономической точки зрения используемая при выращивании монокристаллов шихта должна иметь максимально возможный высокий насыпной вес. Это, в конечном итоге, позволяет снизить количество промежуточных наплавлений шихты в конкретном цикле роста кристалла, при каждом из которых возможно дополнительное загрязнение расплава бытовыми примесями и частицами используемой керамики.

Таким образом, для воспроизводимого получения монокристаллов ниобата лития оптического качества требуется высокочистая однофазная шихта конгруэнтного состава с минимально низким содержанием переходных металлов и суммарным содержанием регламентируемых примесей не более $3 \cdot 10^{-3}$ мас. %. Шихта должна быть крупнодисперсной, химически однородной, обладать высокой насыпной плотностью. В связи с особенностями твердофазного синтеза на стадии получения конечного продукта необходима система комплексного контроля качества шихты, включающая контроль конгруэнтности состава по температуре Кюри методом ДТА, контроль фазового состава методом РФА и содержания катионных примесей с помощью спектрального анализа.

1.1.2. Влияние тепловых условий и технологических режимов выращивания ниобата лития на оптическое качество монокристаллов

В настоящее время монокристаллы $LiNbO_3$ получают методом Чохральского из расплава. Наряду с ранее рассмотренными требованиями, предъявляемыми к качеству исходной шихты (конгруэнтный состав, монофазность, низкое содержание катионных примесей, высокая насыпная плотность), выполнение которых является необходимым и обязательным условием получения монокристаллов $LiNbO_3$ высокого качества в условиях массового производства, большое значение имеет оптимизация температурных режимов и тепловых условий выращивания. Классический подход к выращиванию монокристаллов из расплава предполагает:

- формирование высоких осевых температурных градиентов на границе «расплав-кристалл» и минимально возможных осевых температурных градиентов в пространстве над расплавом, то есть в зоне послеростового отжига кристалла;
- формирование минимально возможных радиальных температурных градиентов в расплаве и в пространстве над расплавом, то есть в зоне послеростового отжига кристалла;
- формирование в процессе выращивания монокристаллов морфологически устойчивой, плоской границы раздела фаз;
- охлаждение кристаллов в температурно-временном режиме, который предотвращает возникновение в них механических напряжений и растрескивания [48-52].

Проблема формирования и стабилизации тепловых условий является сложной и единых подходов к ее решению не существует. Это обусловлено большим количеством факторов, оказывающих влияние на температурные режимы: объем ростовой камеры и конструкция индуктора, объем тигля и соотношение между его диаметром и высотой, соотношение диаметра растущего кристалла и диаметра тигля, тип используемой теплоизоляции. Поэтому задача выбора оптимальных тепловых условий и режимов выращивания решается для конкретного типа ростового оборудования, технологических возможностей и обеспечивается конструкцией теплового узла, индуктора и их взаимным расположением по отношению к тиглю [45,40,49, 51, 52].

При выращивании монокристаллов ниобата лития в качестве теплоизоляционных экранов теплового узла применяется алундовая и циркониевая керамика. В качестве вспомогательного нагревателя – платиновый экран. Поскольку при выращивании монокристаллов ниобата лития, имеющих малую теплопроводность, основной теплоотвод системы осуществляется с поверхности расплава и кристалла излучением [14, 53], значительную роль в формировании температурных градиентов имеет форма активного платинового экрана и расстояние между экраном и тиглем [51,52].

К стабильности теплового режима предъявляются жесткие требования, поскольку флуктуации температуры в рабочем объеме кристаллизационной камеры приводят к флуктуациям скорости роста монокристаллов и, следовательно, вызывают вариации состава кристалла. Кроме того, увеличивается вероятность появления большого количества микродефектов и полос роста что, в конечном счете, приводит к появлению неоднородностей и структурному несовершенству выращенных кристаллов [14,54,55]. Стабильность системы определяется прежде всего степенью совершенства ростового оборудования и автоматизированной системы управления процессом роста монокристалла, инерционностью теплового узла.

Одним из условий получения однородных монокристаллов является обеспечение плоской, морфологически устойчивой и параллельной поверхности расплава формы фронта кристаллизации [56]. Распределение тепловых потоков в ростовой системе определяется поведением расплава, его динамикой, теплофизическими и механическими свойствами. В настоящее время исследователями выработан общий подход к качественной оценке характера движения расплава. При этом широко используются критерии подобия.

При выращивании монокристаллов методом Чохральского разогрев расплава, находящегося в тигле, осуществляется посредством разогрева самого тигля и, следовательно, в объеме расплава изначально существует градиент температуры, приводящий к возникновению свободной конвекции, т.е. самопроизвольному перемешиванию расплава. Такое движение расплава, от горячих стенок тигля вверх, к центру переохлажденной области и вниз, характеризуется критерием Грасгофа:

$$Gr = g\,\beta\,\Delta T\quad R_c^3/\,\nu^2, \tag{1.1}$$

где g - ускорение силы тяжести; β - коэффициент объемного расширения жидкости; ΔT - средний перепад температуры от стенки тигля к центру расплава; R_c – радиус тигля; ν - кинетическая вязкость расплава.

Число Рейнольдса Re характеризует вынужденную конвекцию в расплаве, возникающую при вращении растущего кристалла, т.е. принудительном перемешивании расплава:

$$Re = \omega_s\, R_s^2\,/\,\nu, \tag{1.2}$$

где R_s – радиус кристалла; ω_s – угловая скорость вращения кристалла; ν- кинетическая вязкость расплава.

Форма фронта кристаллизации есть результат соотношения гидродинамических потоков свободной и вынужденной конвекции в расплаве. Она зависит от значений осевого и радиального градиента температуры в расплаве, диаметра тигля, диаметра и скорости вращения растущего кристалла, т.е. непосредственно определяется конструкцией теплового узла и технологическими режимами выращивания монокристалла [57-59].

При выращивании монокристаллов ниобата лития, как правило, формируется так называемый конус - плавный переход от диаметра затравочного кристалла к заданному диаметру кристалла. Разращивание производится путем снижения мощности высокочастотного (ВЧ) нагревателя и сопровождается постоянным увеличением скорости роста. Форма фронта кристаллизации в момент разращивания - выпуклая, а в области перехода с конусной на цилиндрическую часть происходит инверсия и фронт кристаллизации становится плоским. При правильно подобранных тепловых условиях и технологических режимах плоская форма фронта кристаллизации сохраняется на протяжении всего дальнейшего процесса выращивания кристалла. В работах [57,60] приводятся соотношения диаметров тигля и кристалла, при котором происходит смена формы фронта кристаллизации. Увеличение скорости выращивания кристалла и его диаметра, как и изменение радиального градиента температуры в расплаве приводит к изменению формы фронта кристаллизации от выпуклой к плоской и далее - вогнутой. Причем структура течения в расплаве в большей степени определяется характером нагрева тигля, т.е. температурными градиентами в расплаве, а не изменением скорости вращения [59]. Авторы работы [60], напротив, отмечают заметное влияние скорости вращения на форму фронта кристаллизации. Величина некоторого критического значения скорости вращения, при котором происходит инверсия границы раздела фаз, обратно пропорциональна диаметру кристалла и не зависит от его ориентации.

Авторами [61] была установлена связь между формой фронта кристаллизации и градиентом температуры в кристалле и расплаве. Показано, что уменьшение радиального градиента температуры в расплаве, так же как и увеличение осевого температурного градиента в кристалле приводит к установлению выпуклого фронта кристаллизации. Оптимальная – плоская - форма границы раздела «кристалл-расплав» обеспечивается достаточно высоким осевым и минимальным радиальными значениями градиентов температуры в зоне кристаллизации [48,51]. Физико-химические константы расплава ниобата лития приведены в таблице 1.2.

Необходимость обеспечить высокий осевой температурный градиент на границе «расплав – кристалл» [48,51] и минимальные осевые и радиальные градиенты в пространстве над расплавом, в зоне послеростового отжига монокристалла обусловлены сравнительно низким пределом прочности [14,15] и низкой теплопроводностью кристаллов ниобата лития [14,33]. Возникающие в процессе послеростового отжига термоупругие напряжения могут привести к образованию структурных дефектов, растрескиванию монокристаллов и являются основной причиной потерь и брака при выращивании кристаллов ниобата лития [14,15,62-65]. Кроме того, длительный послеростовой отжиг при температуре выше температуры Кюри кристалла, способствует интенсивной диффузии ионов и гомогенизации состава кристалла, рассасыванию скоплений примесных и собственных дефектов, которые образуются на фронте кристаллизации в результате колебания температуры, скорости роста и состава расплава вблизи границы раздела фаз [14, 51].

Таблица 1.2

Некоторые физические свойства твердой и жидкой фазы ниобата лития

№	Физическая характеристика	Обозначение	Значение
1	Температура плавления, ^oC	$T_{пл}$	1263
2	Плотность твердой фазы, кг/м^3	ρ_S	4640
3	Плотность жидкой фазы, кг/м^3	ρ_e	3680
4	Динамическая вязкость расплава, м^2/с	M	$4{,}1\cdot10^{-2}$
5	Кинетическая вязкость расплава, м^2/с	ν	$1{,}1\cdot10^{-5}$
6	Температуропроводность жидкой фазы, м/с	a	$8{,}3\cdot10^{-7}$
7	Теплопроводность твердой фазы, Вт/м·К	λ_s	4,2
8	Теплопроводность жидкой фазы, Вт/м·К	λ_e	3,09
9	Удельная теплоемкость твердой фазы при постоянном давлении, Дж/кг·К	Cp_s	150
10	Удельная теплоемкость жидкой фазы при постоянном давлении, Дж/кг·К	Cp_m	$1{,}02\cdot10^3$
11	Температурный коэффициент объемного расширения твердой фазы, 1/К	β_s	$7{,}5\cdot10^{-6}$
12	Температурный коэффициент объемного расширения жидкой фазы, 1/К	β_m	$1{,}7\cdot10^{-4}$
13	Число Прандтля	Pn	13,3

По мнению авторов [63], для сохранения целостности кристаллов необходимыми условиями являются не столько величина, сколько постоянство осевого градиента над расплавом.

Скорости перемещения и вращения монокристалла определяются экспериментально, исходя из условия обеспечения плоского фронта кристаллизации. Их выбор во многом зависит от величины осевого температурного градиента на границе «расплав-кристалл» и чистоты исходного сырья [14,15,67,21]. При низком температурном градиенте и высокой скорости выращивания монокристалла возможно концентрационное переохлаждение и, как следствие, образование ячеистой структуры в кристалле [14,68-71].

Ниже приводится пример выбора технологических режимов в зависимости от тепловых условий выращивания и типа ростового оборудования. При выращивании оптически однородных монокристаллов ниобата лития диаметром 80 мм на установке с резистивным нагревом, осевой градиент температуры на границе «расплав-кристалл» составлял 20 К/мм, а в зоне послеростового отжига- 9 К/мм [66]. При этом скорости перемещения и вращения непрерывно изменялись во время выращивания монокристалла соответственно от 3.2 до 3.8 мм/час и от 7 до 20 об/мин. Авторы [52] выращивали крупногабаритные оптически однородные монокристаллы $LiNbO_3$ на установке с индукционным нагревом при осевом температурном градиенте над расплавом ~ 2.5 К/мм и ~ 0.7 К/мм - в области послеростового отжига монокристалла. Скорости перемещения и вращения монокристалла варьировались соответственно от 5 до 3 мм/час и от 10 до 6 об/мин.

Экспериментально установлено, что для получения механически ненапряженного монокристалла ниобата лития высокого оптического качества особое внимание должно быть уделено начальной стадии процесса

выращивания - подготовке расплава перед затравливанием с целью его гомогенизации. Свойства и структура расплава ниобата лития была исследована авторами [72]. На основании выявленной закономерности изменения вязкости и поверхностного натяжения расплава в интервале температур T = 1253 – 1280°C, было высказано предположение о существовании кластеров, состоящих из молекул пентаоксида ниобия и оксида лития. При температуре выше 1280°C кластеров практически не остается и расплав состоит из одиночных молекул. Кристаллизация подобных ассоциаций является причиной образования субзерен. В связи с этим для гомогенизации расплава авторы [52,63] рекомендуют выдерживать расплав перед затравливанием при температурах, значительно превышающих температуру плавления шихты.

Таким образом, для воспроизводимого получения оптически однородных, механически ненапряженных монокристаллов ниобата лития конгруэнтного состава методом Чохральского из расплава, помимо использования монофазной шихты конгруэнтного состава с низким содержанием примеси, требуется выполнения ряда дополнительных условий:

1. Конструкция теплового узла должна обеспечивать формирование высокого осевого температурного градиента в зоне роста кристалла и минимального, постоянного - в зоне послеростового отжига монокристалла.

2. Использование оптимального режима послеростового отжига монокристаллов ниобата лития, включающего выдержку кристалла при постоянной температуре выше температуры Кюри кристалла и охлаждение до момента отключения установки со скоростью, позволяющей исключить растрескивание монокристаллов вследствие термоупругих напряжений.

3. Обеспечение плоской и параллельной поверхности расплава границы раздела расплав-кристалл, что определяет низкую дефектность и оптическое совершенство выращенных кристаллов.

4. Технологические режимы, а именно, скорости перемещения и вращения монокристалла, корректируются исходя из условия обеспечения плоского фронта кристаллизации. Их выбор во многом зависит от величины осевого температурного градиента на границе «расплав-кристалл» и чистоты исходного сырья.

5. Особое внимание должно быть уделено начальной стадии процесса выращивания - подготовке расплава перед затравливанием. С целью его гомогенизации применяется продолжительная выдержка при температуре, значительно превышающей температуру плавления ниобата лития.

1.1.3. Технологические особенности получения однородных крупногабаритных номинально чистых монокристаллов ниобата лития

Способы формирования оптимальных тепловых условий и определение соответствующих им технологических режимов выращивания для монокристаллов ниобата лития, полученных из шихты различного генезиса, наряду с качественной оценкой монокристаллов, были подробно исследованы ранее, на примере выращивания оптически однородных монокристаллов Ø 40 мм [44]. Проведенные исследования можно рассматривать как первый, подготовительный этап для получения крупногабаритных однородных монокристаллов ниобата лития.

Конструкции тепловых узлов обеспечивали формирования 2-х вариантов тепловых условий, за счет использования различных типов керамики и выбора взаимного расположения тигля, активного платинового экрана цилиндрической формы и индуктора:

1. Большой осевой температурный градиент на границе раздела фаз (6 град/мм) и постоянный осевой температурный градиент в зоне послеростового отжига (3 град/мм).

2. Малый осевой температурный градиент на границе раздела фаз (2 град/мм) и протяженная изотермическая зона над расплавом при температуре 1168°С.

Скорости вращения и вытягиванииия кристалла определяли исходя из условий получения плоского фронта кристаллизации. Было установлено, что при прочих равных условиях, монокристаллы, выращенные при малом осевом градиенте и соответствующей ему малой скорости роста (1.13 - 2.77 мм/час), имели хорошее оптическое качество и высокую химическую однородность состава независимо от генезиса используемой шихты.

Важным условием, позволившим исключить возможные случайные ошибки, было применение в качестве исходного сырья стандартной гранулированной шихты, полученной методом синтеза-грануляции из карбоната лития марки ОСЧ и пентаоксида ниобия производства Соликамского Магниевого завода, полученного методом парового гидролиза.

Фазовый состав шихты ниобата лития контролировали методам рентгенофазового анализа. Содержание катионных примесей и соотношение основных компонентов Li/Nb определяли соответственно методом спектрального анализа, и по величине температуры Кюри (T_C) методом ДТА.

Монокристаллы ниобата лития диаметром 80 мм с длиной цилиндрической части 60-80 мм выращивались в направлении [001] на установках «Кристалл 2», оснащенных автоматическим контролем диаметра кристалла, тирристорным генератором с рабочей частотой 8 кГц и установке «Гранат» так же имеющую систему автоматического контроля диаметра кристалла и тирристорный генератор с рабочей частотой 2.5.кГц, рисунки 1.1 и 1.2.

Рисунок 1.1. Ростовая установка «Кристалл»-2

Рисунок 1.2. Ростовая установка «Гранат»

Выращивание кристаллов ниобата лития производилось из платиновых тиглей диаметром 120 и 170 мм на воздухе. Варианты технологической оснастки представлены на рисунке 1.3.

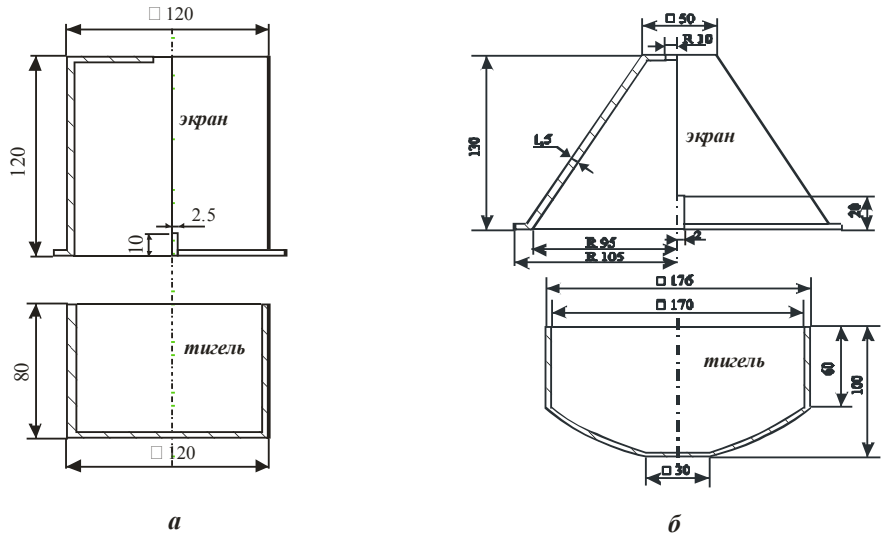


Рисунок 1.3. Варианты технологической оснастки: *а* - короткий тигель, цилиндрический экран, *б* – полусферический тигель, конусный экран

Выбор тепловых условий роста монокристаллов и соответствующих им технологических режимов выращивания осуществлялся экспериментально с учетом особенностей термодинамических и теплофизических свойств монокристаллов ниобата лития: низкой теплопроводности, малого предела прочности и высокой склонности к растрескиванию [44]. Были созданы такие тепловые условия, которые позволили до минимума снизить влияние термоупругих напряжений в процессе роста и охлаждения монокристалла и предотвратить появление различного рода деформаций, являющихся одной из причин образования внутренних макро-, мезо- и микродефектов. Оптимальным в этом случае является формирование протяженной изотермической зоны в зоне послеростового отжиги кристалла после его отрыва от расплава. С другой стороны, величина осевого градиента температуры на границе расплав-кристалл должна обеспечивать устойчивый рост кристалла на протяжении всего цикла выращивания кристалла.

При формировании тепловых условий и разработке конструкций кристаллизационных узлов применялись алундовая и циркониевая керамика, полученные по обычной керамической технологии. Кроме того, использовалась алундовая керамика, выращенная методом Вернейля. При этом использовали 3 различающихся по своей конструкции индуктора, каждый из которых имел различное количество основных и дополнительных витков, таблица 1.3.

Таблица 1.3

Конструктивные особенности использованных индукторов

№ п/п	Внутренний диаметр индуктора, мм	Ширина витка, мм	Количество витков, шт	
			основных	дополнительных
1	250	33	5	2
2	220	15	8	2
3	250	10	14	5

Оптимальное положение тигля в индукторе, расстояние между тиглем и активным платиновым экраном определялось опытным путем с последующим контрольным измерением осевого температурного градиента. На рисунках 1.4, 1.5 и 1.6 представлены варианты конструкций тепловых узлов и графики осевых температурных градиентов. Тепловой узел №1 (рисунок 1.4) был изготовлен аналогично тепловому узлу, применявшемуся при выращивании кристаллов ниобата лития оптического качества диаметром ~ 40 мм [44] с использованием соответствующих типоразмеров алундовой и циркониевой керамики и отличался высокой инерционностью, благодаря двухслойной обечайке в отличие от низко инерционного теплового узла № 2 (рисунок 1.5). В случае теплового узла №3 использовался комбинированный подход – одинарная изоляция в верхней части теплового узла и многослойная в остальной части аналогично тепловому узлу №1, рисунок 1.6.

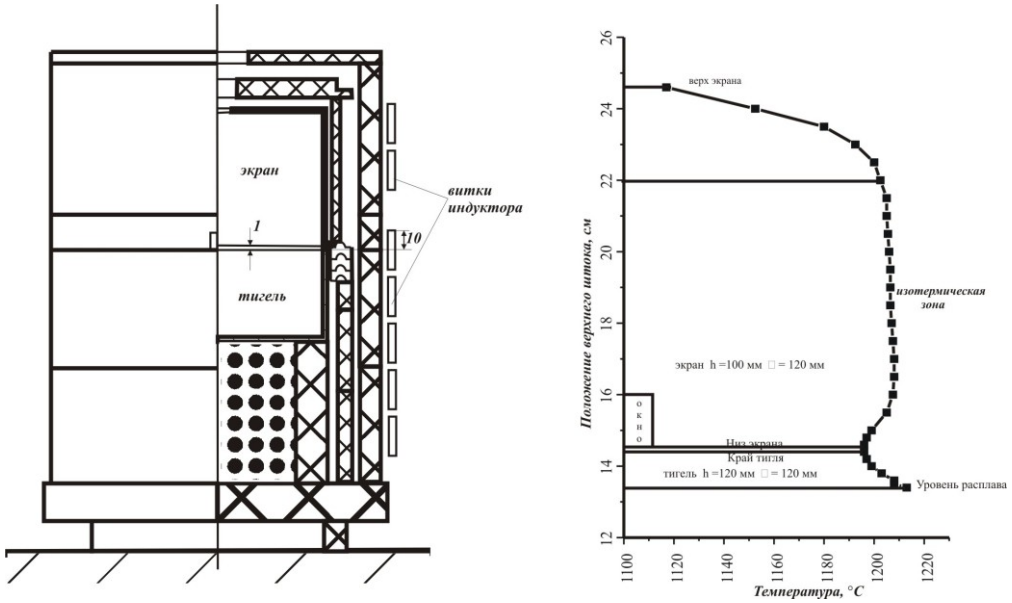


Рисунок 1.4. Конструкция теплового узла № 12 (*а*) и температурный градиент (*б*) для тигля диаметром 120 мм

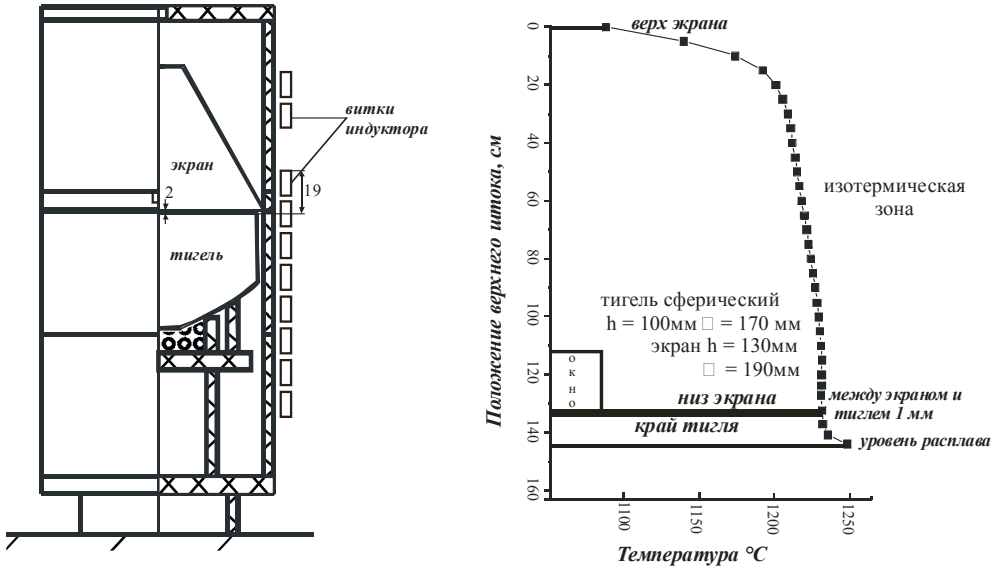


Рисунок 1.5. Конструкция теплового узла № 2 (*а*) и температурный градиент (*б*) для тигля диаметром 170 мм

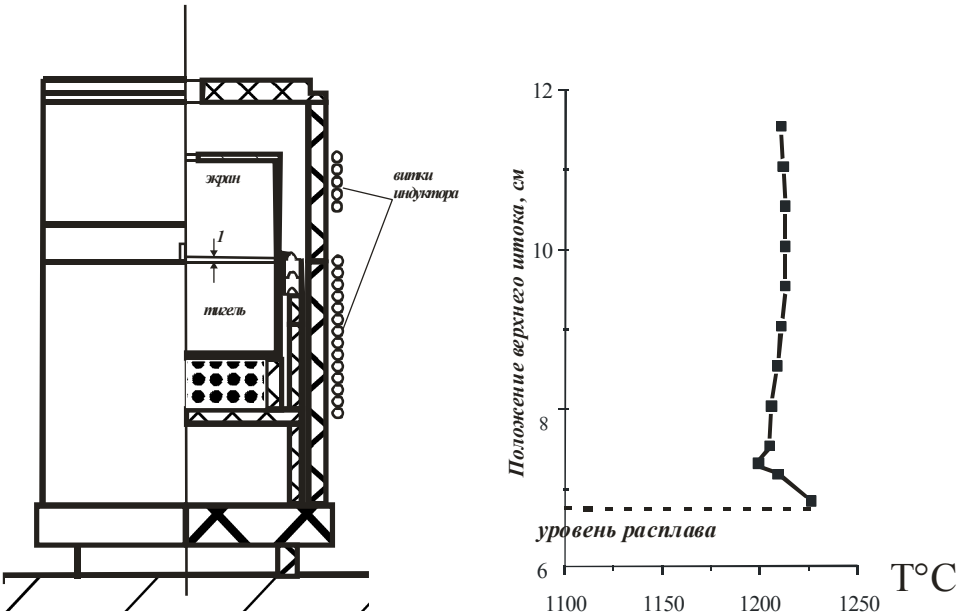


Рисунок 1.6. Конструкция теплового узла № 3 (*а*) и температурный градиент (*б*) для тигля диаметром 120 мм

Графики осевых температурных градиентов показывают наличие протяженной изотермической зоны в области послеростового отжига кристалла во всех трех вариантах тепловых узлов. Однако, величина температурного градиента на границе раздела фаз имеет различные значения:

- короткий тигель, цилиндрический экран, тепловой узел и индуктор № 1 ~ 2 град/мм;
- сферический тигель, конусный экран, тепловой узел и индуктор № 2 ~ 3.2 град/мм;
- короткий тигель, цилиндрический экран, тепловой узел и индуктор № 3 ~ 1.4 град/мм.

Протяженная изотермическая зона при T >1208^{o}C. позволяла обеспечить максимальную продолжительность нахождения кристалла в параэлектрической фазе с момента начала его роста до момента начала послеростового отжига. Созданные в зоне над расплавом условия способствовали интенсивной диффузии ионов в кристалле, следовательно, максимальной гомогенизации состава кристалла, рассасыванию скоплений примесных и собственных дефектов, а также более эффективному снятию термоупругих напряжений в кристалле.

Малый температурный градиент на границе раздела фаз обусловил соответствующий выбор малой скорости выращивания кристалла. С учетом ранее проведенных исследований и на основании уравнения материального баланса был произведен расчет оптимальной скорости роста с учетом диаметра кристалла и типоразмера технологической оснастки.

Скорость вращения кристалла определялась экспериментально для данных тепловых условий и соответствующей им скорости роста кристалла исходя из необходимости обеспечения плоского или слегка выпуклого в расплав фронта кристаллизации.

Особое внимание уделялось режиму нагрева и подготовке расплава перед затравливанием. Независимо от варианта теплового узла тигель с шихтой нагревали в два этапа. Сначала быстро за один час от $T_{комн}$ до 1100°С. Затем тигель в течение 6 часов медленно нагревали в интервале температур ~ 1100 - 1270°С. После получения расплав перегревался и выдерживался не менее 2-х часов при температуре ~ на 200°С превышающей температуру плавления ниобата лития с целью его гомогенизации, эффективного освобождения от газовых включений, увеличения степени однородности его структуры. Затем расплав плавно охлаждался до температуры затравливания. Затравливание кристалла производилось не раньше, чем через ~ 5 - 7 часов после получения расплава. Все температурные измерения производились в отсутствии кристалла при полном воспроизведении технологического режима подготовки расплава с помощью термопары ТПП, установленной на оси теплового узла.

В условиях массового производства при выращивании крупногабаритных кристаллов, имеющих большой вес, актуальным является предварительная подготовка затравочного монокристалла. Было установлено, что для выращивания монокристаллов весом 2300 г диаметр затравочного монокристалла должен составлять не менее 6 мм. Перед использованием изготовленные затравки ниобата лития следует отжигать в печи с резистивным нагревом в течение 15 часов при температуре 1240°С и дополнительно прогреть перед затравливанием, в ростовой камере над расплавом, не менее 30 минут. Подобный прием, в большинстве случаев, позволяет избегать неконтролируемых потерь кристаллов вследствие разрушения затравки и падения кристаллов после их отрыва от расплава.

Как показал опыт выращивания, отрыв кристаллов от расплава должен был обеспечивать плавное снижение теплового потока, проходящего через растущий кристалл и производиться медленно, путем постепенного снижения диаметра монокристалла при плавном увеличении мощности в течение ~ 1.5 - 2 часов вплоть до полного его отрыва от расплава. При ином варианте отрыва, как правило, наблюдалось мгновенное растрескивание кристаллов.

Масса полной загрузки тигля диаметром 120 мм, высотой 80 мм определялась исходя их измеренного объема тигля (850 $см^3$) и плотности жидкой фазы ниобата лития (3.86 $г/см^3$) и составляла ~ 3300 г. При этом на выращивание кристаллов весом примерно 1800 г в тепловом узле № 1 расходовалось более 50% массы расплава, рисунок 1.4 а.

Объем тигля диаметром 170 мм со сферическим дном и высотой цилиндрической стенки 50 мм составлял ~ 1400 $см^3$. Масса полной загрузки тут составляла ~ 5400 г. При этом, при выращивании крупногабаритных монокристаллов расходовалось менее 50 % расплава. В качестве теплоизоляционного слоя здесь была использована алундовая труба, тепловой узел отличался низкой инерционностью, рисунок 1.5 а.

В случае третьего варианта теплового узла при выращивании монокристаллов ниобата лития на установке «Гранат» конструкция смотрового окна позволяла затравливаться на низком уровне расплава (до ~ 35 мм ниже кромки тигля) При этом масса полной загрузки тигля составляла ~ 3000 г, рисунок 1.6 а.

Технологические параметры процесса выращивания крупногабаритных номинально чистых монокристаллов ниобата лития в зависимости от технологической оснастки, вида теплового узла и типа ростовой установки представлены в таблице 4.

Таблица 1.4

Технологические параметры процесса выращивания крупногабаритных оптически однородных монокристаллов ниобата лития в зависимости от технологической оснастки, вида теплового узла и типа ростовой установки

Варианты технологической оснастки	Короткий тигель, цилиндрический экран		Сферический тигель, конический экран
Установка	«Кристалл 2»	«Гранат»	«Кристалл2»
Тип индуктора	1	3	2
Температурный градиент на границе «расплав-кристалл»	2 град/мм	1.4 град/мм	3.2 град/мм
Изотермическая зона	1208°С	1220°С	1228°С
Диаметр кристалла, мм	80	80	80
Вес кристалла, г	1800	2300	2300
Скорость перемещения, мм/час	1.5	1.2	3
Скорость роста, мм/час	2.77	2.42	3.78
Скорость вращения, об/мин	16	12	10
Доля расплава, пошедшего на кристаллизацию, %	55	77	43

Оптимизация режима послеростового отжига кристалла ниобата лития заключается в определении продолжительности выдержки кристалла в изотермической зоне после его отрыва от расплава и последующем выборе скорости программного охлаждения. Было установлено, что для крупногабаритных монокристаллов ниобата лития во всех случаях достаточно 2-х часовой выдержки над расплавом Скорость охлаждения для тепловых узлов № 1-й и № 2 составляла ~ 50 град/час, а для теплового узла № 3 ~ 100 град/час. Скорость охлаждения измерялась с помощью термопары ТПП в отсутствие монокристалла при полном воспроизведении режима его охлаждения.

Таким образом, путем конструирования различных типов тепловых узлов и применения разного типа индукторов (в частности, индукторов с дополнительными витками) удалось создать различные варианты тепловых условий, обеспечивающих малый осевой градиент на границе «расплав-кристалл» и протяженную изотермическую зону послеростового отжига кристалла, таблица 1.4.

Определенные ранее технологические режимы, использовавшиеся при выращивании монокристаллов оптического качества меньшего диаметра (~ 35 - 50 мм), существенно облегчили задачу выбора технологических режимов получения крупногабаритных (диаметром ~ 80 мм) кристаллов ниобата лития. Было показано, что переход на другой тип ростового оборудования, больший диаметр тигля или кристалла возможен при условии формирования аналогичных тепловых условий и корректировки соответствующим им технологических режимов в соответствии с уравнением материального баланса.

Выращенные в процессе проведения исследований номинально чистые крупногабаритные кристаллы ниобата лития были оптически однородны, отличались высокой степенью прозрачности, отсутствием трещин. Кроме того, все они имели плоский фронт кристаллизации, рисунок 1.7.

а

б

Рисунок 1.7. Номинально чистые крупногабаритные (диаметр ~ 80 мм) кристаллы ниобата лития когруэнтного состава: (*а*) выращенные с использованием тепловых узлов № 1 и 2; (*б*) выращенные с использованием теплового узла № 3

Исследования качественных характеристик монокристаллов показали высокую степень химической и оптической однородности крупногабаритных кристаллов ниобата лития. В таблице 1.5, в качестве примера, приведены величина температуры Кюри и содержание оксида лития в пластинах ниобата лития, срезанных с конусной и торцевой части крупногабаритного монокристалла ниобата лития и в нескольких партиях исходной шихты, приготовленных по единой методике.

Таблица 1.5

Температура Кюри и содержание оксида лития в крупногабаритном монокристалле и исходной шихте ниобата лития

Образец	Температура Кюри,^{0}C	[Li_2O], мол%
шихта	1142	48.59
шихта	1142.3	48.6
шихта	1143.5	48.63
Кристалл, конус	1142.0	48.59
Кристалл, торец	1142,2	48.6

При исследовании оптического качества крупногабаритных монокристаллов ниобата лития, прошедших высокотемпературную электродиффузионную обработку (ВТЭДО), использовался He-Ne лазер с диаметром пучка в фокусе линзы ~ 0.05 см. Луч пропускали через предварительно отполированные плоскости (001) конусной и торцевой частей кристаллической були, сканировали объем кристалла с целью визуального обнаружения протяженных и центров рассеяния. Исследованные крупногабаритные монокристаллы ниобата лития имели крайне малое количество центров рассеяния в области перехода с конуса на цилиндр, протяженные же дефекты отсутствовали полностью. Более 75 % объема цилиндрической части кристаллов вообще не имели центров рассеяния и соответствовали самым высоким требованиям к оптическому качеству материала. Более подробно процедура ВТЭДО и экспресс-методика контроля оптического качества кристаллов описана в главе 2.

Мониторинг примесного состава образцов шихты и кристаллов, выращенных в условиях малого осевого температурного градиента, показал лишь незначительное увеличение от цикла к циклу содержания катионов Pb, Ni, Cr , Co, Ti по отношению к их содержанию в шихте, что связано, по-видимому, с особенностями распределения данных примесей в системе «расплав – кристалл» ниобата лития. Коэффициент распределения большинства примесных элементов при весьма малых концентрациях близок к 1. Кроме того, практически не происходило загрязнение расплава продуктами распада используемой для создания теплового узла керамики. Содержание Si, Ca, Al в процессе выращивания серии кристаллов сохранялось на исходном уровне и лишь незначительно возрастало содержание Ca.

Несущественное отличие температуры Кюри кристаллических пластин, срезанных с верхней и нижней частей були, свидетельствует о высокой степени постоянства состава основных компонентов вдоль оси роста кристалла, и, следовательно, о максимальной близости состава шихты ниобата лития к составу конгруэнтного плавления. Последнее позволяет достигать высокой степенью однородности крупногабаритных монокристаллов ниобата лития вдоль оси роста.

Таким образом, тепловые условия роста и послеростового отжига кристалла, а именно, малый температурный градиент на границе раздела фаз, наличие протяженной изотермической зоны, формирование которых обеспечивается путем сочетания выбора определенной конструкции индуктора, формы активного платинового экрана, взаимным расположением экрана, тигля и индуктора, обеспечивают высокую воспроизводимость при выращивании оптических монокристаллов ниобата лития.

При этом малые скорости перемещения кристалла являются необходимым условием обеспечения стабильности процесса роста в условиях малого осевого градиента температуры и исключают возникновение концентрационного переохлаждения. Весьма важными в процессе выращивания кристалла являются режимы подготовки расплава к затравливанию, а именно, степень перегрева расплава и продолжительность его экспозиции, позволяющие независимо от химической предыстории исходной шихты добиться достаточно полной гомогенизации расплава перед операцией затравливания.

При этом, продолжительный отжиг кристалла в изотермической зоне от момента полного отрыва до момента начала программного охлаждения обеспечивает выравнивание состава кристалла и способствует рассасыванию скоплений точечных дефектов.

Непременным условием получения крупногабарпитных кристаллов высокого оптического качества является также абсолютная симметрия теплового узла, поскольку, асимметрия теплового поля приводит к появлению большого числа микро- и макро- дефектов в кристалле.

В результате проведенных исследований определены оптимальные тепловые условия выращивания крупногабарпитных оптических монокристаллов номинально чистого ниобата лития. Показано, что при выращивании монокристаллов в условиях малого осевого градиента необходимым условием обеспечения устойчивости процесса является правильный выбор соответствующей скорости роста кристалла и обеспечение полной симметрии теплового поля. Установлены температурно-временные режимы подготовки расплава перед затравливанием, обеспечивающие его наиболее полную гомогенизацию.

Обобщая результаты исследований, можно также утверждать, что при получении монокристаллов ниобата лития оптического качества чистота исходной шихты не является абсолютным определяющим фактором. При условии создания правильных тепловых и симметрийных условий на фронте кристаллизации в некоторых случаях допустимо содержание Si до $5 \cdot 10^{-3}$ и Al до $4 \cdot 10^{-3}$ мас. %. При этом в условиях малого осевого температурного градиента и малых скоростей выращивания монокристаллов коэффициент распределения большинства примесей приближается к единице. Кристаллы, выращенные в условиях идеальной симметрии теплового поля, обнаруживали достаточно высокое оптическое качество. Это имело место независимо от некоторого отклонения примесного состава используемой шихты от обычно допустимого, что вероятно является следствием равномерного распределения примесей в объеме кристалла. Напротив, любая, даже незначительная асимметрия теплового поля, вызванная отклонением тигля (индуктора), теплового экрана от вертикальной оси симметрии установки или смещением затравочного кристалла относительно центра симметрии тигля и т.д. приводила к резкому снижению качества монокристалла ниобата лития.

1.2. Выращивание монокристаллов $LiNbO_3$:Zn и $LiNbO_3$:Mg из сильно легированных расплавов

1.2.1. Равновесный и эффективный коэффициенты распределения примеси в легированных кристаллах

Условия роста кристаллов из легированных расплавов и характер процессов на фронте кристаллизации отличаются от таковых при кристаллизации из не легированных расплавов. Добавление примеси к чистому веществу приводит к изменению его температуры плавления, причем в зависимости от характера взаимодействия атомов примеси и вещества температура плавления или повышается, или понижается. В равновесных условиях, практически никогда не реализующихся на практике, когда скорость кристаллизации стремится к нулю, захват примесей подчиняется законам термодинамики. В этом случае, только в области весьма малых концентраций примеси в точке плавления основного компонента все многообразие фазовых диаграмм можно свести к двум прямым - касательным к кривым солидуса и ликвидуса [11, 73,74], как представлено на рисунке 1.8.

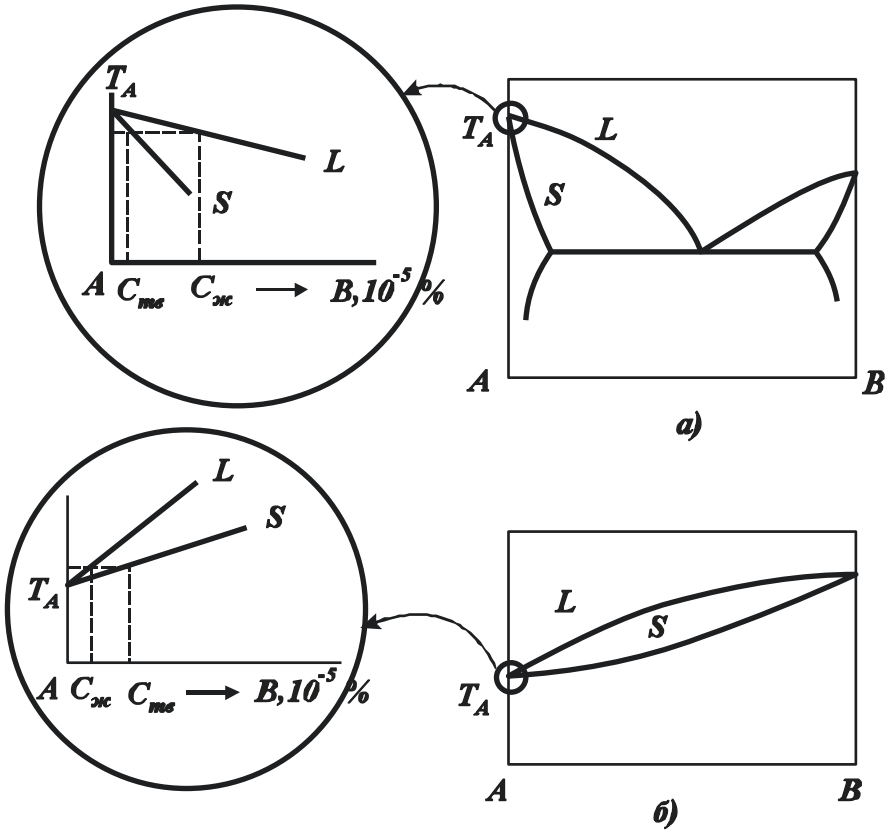


Рисунок 1.8. Представление участков фазовых диаграмм двух типов вблизи точки плавления основного компонента *а* - примесь понижающая температуру плавления *б* - примесь повышающая температуру плавления

При этом распределение примеси может быть определено с помощью равновесного коэффициента распределения K_0, который отражает состав фаз на диаграмме состояния, рисунок 1.9.

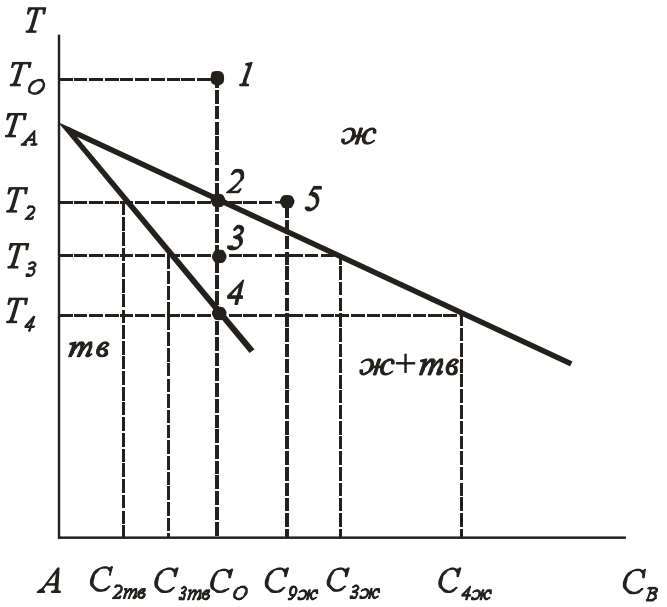


Рисунок 1.9. Распределение примеси между жидкой и твердой фазами при кристаллизации разбавленного раствора компонента В в А.

$$K_0=C_S/C_L, \qquad (1.3)$$

где C_S- и C_l- концентрации примеси в твердой и жидкой фазах, соответственно.

Равновесный коэффициент распределения (1.3), прежде всего, характеризует непосредственно систему расплав-кристалл и может эффективно использоваться в области весьма малых концентраций примеси для качественной оценки характера распределения примеси. Если примесь повышает температуру плавления основного компонента (касательные к линиям ликвидуса и солидуса направлены вверх, то $K_0>1$, и наоборот, если примесь понижает температуру плавления основного компонента (касательные к линиям солидуса и ликвидуса направленные вниз), то $K_0<1$.

Однако реальные условия выращивания легированных кристаллов отличаются от равновесных. Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования [73,75-81] показали, что основное различие между истинным равновесием и состоянием, реализуемым в условиях реального роста кристаллов, связано, прежде всего, с процессами, происходящими в расплаве. В процессе роста монокристалла фронт кристаллизации движется, как правило, со скоростью большей, чем скорость диффузии примеси в расплаве. Поэтому перед фронтом кристаллизации образуется слой расплава с эффективной толщиной δ, обогащенной примесью, если $K_0<1$, и обедненный примесью, если $K_0>1$, в пределах которого перенос осуществляется, главным образом, за счет диффузии. В основной массе расплава концентрация примеси выравнивается за счет свободной конвекции.

Для учета эффектов, связанных с отклонением систем от равновесного состояния, в рамках теории Бартона – Прима - Слихтера [67,74, 76] упрощенно захват примеси можно описать с помощью эффективного коэффициента распределения:

$$K_{эфф}=C_S/C_L, \qquad (1.4)$$

где Cs - концентрация примеси в твердой фазе, C_L- концентрация примеси в жидкой фазе.

Данная теория описывает перераспределение примеси только вдоль направления роста, при этом предполагается:

♦ На поверхности раздела коэффициент распределения K_0 имеет постоянное значение.

♦ Диффузия примеси рассматривается только в расплаве, с постоянным значением коэффициента диффузии D.

♦ Теплоперенос учитывается неявно, с помощью постоянной скорости перемещения.

При диффузионном характере переноса примеси в слое δ связь между эффективным и равновесным коэффициентом имеет вид:

$$K_{эфф}=C_S/C_L= K_0/[K_0+(1-K_0)\cdot E^{\Delta}], \qquad (1.5)$$

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

При выращивании монокристаллов методом Чохральского из расплава растущий кристалл перемещается вверх с конечной скоростью вытягивания $V_в$ (рисунок 1.10), при этом расплав опускается со скоростью убывания расплава $V_{уб}$.

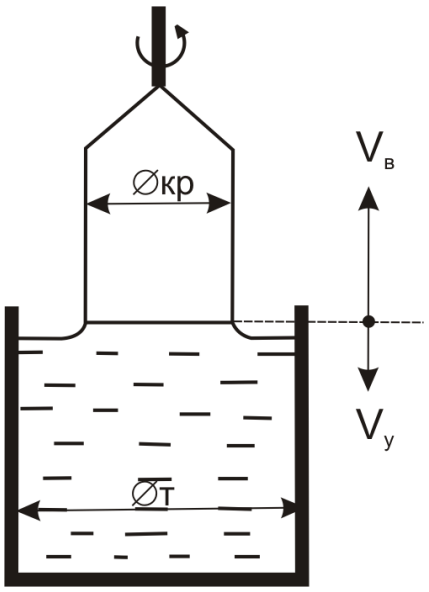


Рисунок 1.10. Схема выращивания монокристалла методом Чохральского

$V_в$ – скорость вытягивания кристалла, $V_У$ - скорость убывания расплава, $Ó_Т$ - диаметр тигля, $Ó_{КР}$ – диаметр кристалла. По закону сохранения массы количество расплава, пошедшего на кристаллизацию в единицу времени равно массе выросшего кристалла.

$$m_L = m_S, \tag{1.6}$$

где m_L- масса расплава, пошедшего на кристаллизацию в единицу времени ΔT; m_S –масса закристаллизовавшегося расплава в единицу времени ΔT.

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

$$V_р = V_в + V_У. \tag{1.7}$$

С учетом соотношений (1.6 и 1.7), геометрических размеров тигля и кристалла, плотности жидкой и твердой фаз, связь между скоростью роста и технологическими параметрами процесса имеет вид [82]:

$$V_р = V_в \, \rho_L R^2 / (\rho_L R^2 - \rho_S r^2), \tag{1.8}$$

где $V_р$ – скорость роста, см/мин, Vв – 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, величина приведенной скорости кристаллизации Δ определяется гидродинамическими потоками, температурными градиентами в расплаве, скоростью вращения кристалла, влияющими на толщину диффузионного слоя δ и зависит от скорости перемещения кристалла, соотношения диаметров кристалла и тигля. Следовательно, значение $К_{эфф}$ не является строго постоянной величиной, а меняется при изменении всех условий в процессе кристаллизации. В том числе $К_{эфф}$ зависит и от концентрации примеси в расплаве вследствие ее влияния на температуру кристаллизации расплава. В сильно легированных расплавах $К_{эфф}$ изменяется и вследствие изменения активности катионов по мере повышения их концентрации в расплаве [83, 84].

Предельно приблизить значение $К_{эфф}$ к $К_0$ возможно путем уменьшения приведенной 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 не реализуемы при рассмотрении процессов промышленного выращивания сильно легированных крупногабаритных монокристаллов ниобата лития из расплава. По своей сути $К_{эфф} = С_{тв}/С_{ж}$ является текущим параметром, постоянно изменяющимся при изменении факторов и технологических режимов, влияющих на процесс кристаллизации. Эмпирическая процедура исследования системы сильно легированный расплав - кристалл при выращивании серии сильно легированных кристаллов ниобата лития в едином технологическом цикле подробно описана в главе 4.

1.2.2. Литературные данные об особенностях выращивания монокристаллов $LiNbO_3$:Zn методом Чохральского из сильно легированных расплавов

Существует несколько факторов, вызывающих неоднородное распределение легирующего компонента в объеме кристалла при выращивании его методом Чохральского [11, 85]. Возникающие в процессе кристаллизации неоднородности можно условно разделить на два класса: фундаментальные и технологические. Первые, охватывают весь объем кристалла и связаны с закономерными изменениями состава растущего кристалла в зависимости от величины эффективного коэффициента распределения примеси и гомогенности исходной шихты. Второй класс неоднородностей - это случайные флуктуации примесного состава в продольном и поперечном сечении кристалла. Такие неоднородности появляются вследствие нестабильных условий роста, искажения симметрии теплового поля, некорректно подобранных тепловых условий и технологических режимов кристаллизации [11,85]. Условия возникновения в сильно легированных кристаллах таких дефектов, как ячеистые структуры [85,86], ростовые каналы первого и второго рода [69,73], ротационные и конвективные неоднородности [7,71], подробно изложены в работах [11, 67, 83-85, 87, 88].

При выращивании сильно легированного ниобата лития методом Чохральского ситуация осложняется еще и тем, что помимо концентрационных флуктуаций примесного компонента по длине и поперечному сечению монокристалла, имеют место изменения состава, т.е. колебания соотношения основных компонентов Li/Nb. Это связано с тем, что ниобат лития является фазой переменного состава с достаточно широкой областью гомогенности (от 44.5 до 50.5 мол % Li_2O). Его конгруэнтно плавящийся состав отличается от стехиометрического и характеризуется недостатком по литию. При этом даже незначительные отклонения состава жидкой фазы от конгруэнтного, вызываемые случайными температурными флуктуациями на фронте кристаллизации, приводят к значительным неоднородностям состава и вызывают существенные изменения свойств.

В литературе достаточно широко обсуждаются дефектная структура и механизм вхождения примеси в монокристаллы $LiNbO_3$:Zn. Однако, крайне мало информации непосредственно об условиях выращивания монокристаллов $LiNbO_3$:Zn. Так авторы работы [1] исследовали фоторефрактивные свойства монокристаллов ниобата лития, легированных Zn, полученных методом Чохральского путем добавления ZnO к конгруэнтному расплаву $LiNbO_3$. Однако, приведенные в материалах работы [1] данные о концентрациях примеси везде означают ее концентрацию в расплаве. В работах [6, 89], исследовались монокристаллы $LiNbO_3$:Zn с концентрацией цинка в кристаллах 2.87, 5.2, 7.6 мол%, определенных методом рентгеновского микроанализа [90]. Монодоменные кристаллы номинально чистого и легированного цинком ниобата лития авторы выращивали из конгруэнтного расплава [51]. Цинк добавляли к шихте ниобата лития перед выращиванием в форме особо чистого оксида ZnO. Монодоменность обеспечивалась путем управления тепловыми режимами без приложения внешнего электрического поля. Превышение осевого температурного градиента относительно радиального более, чем в 10 раз обеспечивалось конструкцией теплового узла. В частности изменяли расстояние между экраном и тиглем и использовали несколько вариантов конусных экранов

с различной высотой и углом наклона. Авторами [91] методом Чохральского были получены монокристаллы $LiNbO_3$:Zn, из предварительно синтезированной легированной шихты. Использовалась смесь особо чистых карбоната лития Li_2CO_3, пентаоксида ниобия Nb_2O_5 конгруэнтном соотношении (Li/Nb=0.946), и оксида цинка ZnO рассчитанной на полную массу загрузки тигля. Смесь перемешивали 24 часа и помещали в платиновый тигель, затем нагревали до 700°C и выдерживали при температуре 2 часа с целью разложения карбоната лития и, после дальнейшего нагрева, при 1150°C в течение 2 часов для прохождения твердофазного синтеза. Таким образом была получена легированная шихта в количествах, необходимых для полной загрузки тигля Ø =50мм и h=50мм с концентрацией исходных составов 4.0, 6.0, 8.0, 10 мол. % ZnO. Аналогичной технологии при подготовке исходного сырья придерживались и авторы работ [92,93]. Выращивание производили из смесей с исходными концентрациями 2.0, 5.0, 6.0, 8.0 мол. % Zn [92], а также при получении серии монокристаллов из конгруэнтного расплава с исходными концентрациями цинка 1, 3, 5, 7. 9 и 0.03 мас. % железа, а также при 6 мол. % ZnO и 0.03 мас. % железа с различным стехиометрическим составом [93]. Монокристаллы $LiNbO_3$:Zn диаметром 20 мм с длиной цилиндрической части 20 мм выращивали в направлении [001] из платиновых тиглей Ø =50мм и h=50мм. При этом расходовалось 80 % расплава. После отрыва от расплава монокристаллы охлаждались со скоростью 150 град/час. Технологические режимы выращивания приведены в таблице 1.6 [91-93].

Таблица 1.6

Технологические режимы выращивания монокристаллов $LiNbO_3$: Zn по данным работ [91-93]

Литера-тура	Состав шихты, мол % Li_2O	Концентрация ZnO в расплаве, мол %	Осевой температурный градиент, град/см	Скорость перемещения, мм/час	Скорость вращения, об/мин	Диаметр кристалла, мм
23	48.6	4.0, 6.0, 8.0, 10	40	2.5	20	20
24	48.6	2.0, 5.0, 6.0, 8.0	40	2.5	20	20
25	48.6	1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0*	40	2.5	20	20

* Содержание железа в исходной смеси составляло 0.03 мас %.

Исследования системы расплав-кристалл первоначально были проведены в [90]. Концентрация Zn в кристаллах $LiNbO_3$. полученных методом Чохральского из расплава конгруэнтного состава определялась методом микрозондового анализа. На основании экспериментальных данных был предложен график зависимости $C_{кр}=f(C_р)$ в широком диапазоне концентрации примеси в расплаве от 2 мол % до 9 мол % ZnO, согласно которому в области концентраций цинка от 2 до 6 мол % в расплаве $K_р=C_{кр}/C_р$ составляет 1.2 и приближается к $K_р= 1$ в области концентраций свыше 6 мол. %. Формула, позволяющая определять концентрацию цинка в кристалле в зависимости от концентрации цинка в расплаве:

$$C_{Zn}=1.649*C_{Zn,распл}-0.082*C^2_{Zn,распл} \qquad (1.9)$$

Эти результаты хорошо согласуются с ранее опубликованными данными о физико-химических условиях выращивания кристаллов $LiNbO_3$:Zn [16,94].

Результаты экспериментов, выполненных в работе [91] методом рентгено-флюоресцентного анализа, свидетельствуют о том, что концентрация цинка в кристаллах, выращенных из расплавов с концентрацией 4.0, 6.0, 8.0, 10 мол. % ZnO не согласуется с формулой расчета концентрации в кристалле в зависимости от концентрации примеси в расплаве представленной в [90], а значительно ниже ожидаемой величины, что свидетельствует о том, что коэффициент распределения меньше 1.

Несоответствия данных о коэффициенте распределения примеси в разных работах, вероятно, связаны с различными способами легирования монокристаллов: путем добавления оксида цинка в шихту ниобата лития непосредственно перед процессом роста или использованием предварительно синтезированной шихты с заданной концентрацией примеси, что приводит к разной степени гомогенизации расплава. Кроме того, весьма важно различие в тепловых условиях и технологических режимах процесса выращивания монокристаллов методом Чохральского из расплава: температурных градиентах, скоростях роста и вращения монокристалла, что подробно обсуждалось выше в разделе 2.1.

Таким образом, реализация технологии контролируемого введения примеси с целью получения монокристаллов $LiNbO_3$:Z для практического использования требует детального изучения системы расплав-кристалл в широкой области концентраций примеси от ~ 4 до 9 мол. % в расплаве, с малым шагом легирования с целью определения возможности выращивания легированных монокристаллов с высокой степенью воспроизводимости состава и физических свойств.

1.2.3. Исследование процессов выращивания сильно легированных монокристаллов $LiNbO_3$:Zn в широком диапазоне концентраций легирующей добавки

Для исследования системы расплав-примесь-кристалл был применен экспресс-метод оценки, использованный ранее при выращивании серий монокристаллов ниобата лития, легированных редкоземельными элементами (Er, Tb, Pr, Dy, Tm, Gd, Sm, Lu) в широком диапазоне концентраций легирующей добавки в расплаве (0.1, 0.5, 1.0, 1.5,2.0, 2.5, 3.0 мас. %) [44]. Кроме того, подобный метод был использован при исследовании возможности контролируемого введения примеси Mg и Zn с целью получения крупногабаритных монокристаллов $LiNbO_3$:Mg и $LiNbO_3$:Zn [95-100]. **С** целью предотвращения изменения температурного градиента в процессе выращивания кристалла, например, его уменьшения вследствие дополнительной экранировки стенками тигля при низком уровне расплава при получении кристаллов должно расходоваться незначительная часть жидкой фазы (~ 20 – 25 %). Лишь при соблюдении этого условия можно говорить о том, что серия легированных кристаллов может быть получена в одинаковых условиях и концентрационные зависимости различных физических характеристик определяют тенденции в изменении свойств легированных монокристаллов $LiNbO_3$:Mg или $LiNbO_3$:Zn, а не изменение технологических режимов в процессе выращивания кристаллов.

Как отмечалось ранее, ниобат лития, являясь фазой переменного состава, имеет широкую область гомогенности и его конгруэнтно-плавящийся состав R=Li/Nb=0.946 существенно отличается от стехиометрического и имеет дефицит

по литию. Поэтому, в структуре конгруэнтного кристалла ~ 6 % Li-позиций пусты. Кроме того, ионы Li^{+}, Nb^{5+} и Zn^{2+} и имеют близкие по величине ионные радиусы (Li^{+}-0.68 А, Nb^{5+}-0.66А, Zn^{2+}-0.83 А). Поэтому кристаллическая решетка ниобата лития легко поддается легированию катионами Zn^{2+} [3].

Вследствие большой разницы в молекулярном весе оксида цинка (M_{ZnO} = 40.32) и ниобата лития (M_{LiNbO3} =147.85) предъявляются повышенные требования к точности взвешивания основной массы загрузки (шихты ниобата лития) и, особенно, добавляемого в шихту оксида ZnO. В нашем случае взвешивание производили на электронных весах с точностью ~ 0.01 г. В дальнейшем концентрацию легирующей примеси в кристаллах определяли методом атомно-абсорбционного анализа с точностью ~ 1 % .

Для оценки системы расплав-кристалл в одинаковых условиях было получено 2 серии монокристаллов $LiNbO_3$:Zn. Первая серия была получена при концентрации ZnO в расплаве ~ от 4 ÷ 9 мол % с шагом легирования ~ 0.5 мол %, которая позволила оценить оценочный эффективный коэффициент распределения примеси для данной технологии. Зависимости концентрации примеси в кристалле и оценочного коэффициента распределения от концентрации примеси в расплаве были получены на основании результатов определения концентрации выращенных монокристаллов. Вторая серия монокристаллов была получена в концентрационном диапазоне от 5.3 до 7 мол % ZnO в расплаве с шагом легирования 0.2 мол % с целью уточнения величины «пороговой концентрации». В этом случае для расчета каждой следующей загрузки коэффициент распределения выбирали на основании концентрационных зависимостей, полученных при обработке результатов выращивания первой серии кристаллов.

Монокристаллы $LiNbO_3$:Zn первой и второй серий диаметром 40 мм выращивались из платинового тигля Ø 75 мм на модернизированной установке Кристалл 2 индукционного типа, оснащенной тиристорным генератором с рабочей частотой 10 кГц и системой автоматического контроля диаметра кристалла. Выбор тепловых условий роста монокристаллов и соответствующих им технологических режимов выращивания осуществлялся экспериментально. Конструкции теплового узла была разработана с учетом теплофизических характеристик используемой алундовой и циркониевой керамики соответствующего типоразмера. Оптимальное положение тигля в индукторе, расстояние между тиглем и активным платиновым экраном цилиндрической формы определялось опытным путем с последующим контрольным измерением осевого температурного градиента. Осевой температурный градиент представлен на рисунке 1.11.

Конструкция теплового узла обеспечивала постоянный температурный градиент ~ 1 град/мм над расплавом и в зоне послеростового отжига монокристалла, а так же высокую инерционность, позволившую снизить влияние случайных температурных флуктуаций на границе раздела фаз.

Малый температурный градиент на границе раздела фаз (~ 1 град/мм) и высокое содержание легирующей примеси в расплаве обусловили соответствующий выбор малой скорости выращивания кристалла. Необходимо было избежать условий образования концентрационного переохлаждения и, как следствие, ячеистой структуры кристалла, 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. Анализ динамики изменения

мощности высокочастотного генератора показал, что рост цилиндрической части монокристаллов проходил практически при постоянной мощности и, следовательно, тепловые условия оставались неизменными в течение всего цикла выращивания двух серий монокристаллов $LiNbO_3$:Zn. При этом на выращивание кристаллов весом примерно 200 г при получении первой серии образцов расходовалось не более 17 % массы расплава. Монокристаллы $LiNbO_3$:Zn, полученные во второй серии имели больший вес, около 280 г, но и на их выращивание пошло не более 25 % массы расплава. Скорость вращения кристалла была определена экспериментально для данных тепловых условий и соответствующей им скорости роста кристалла исходя из условий обеспечения плоского фронта кристаллизации.

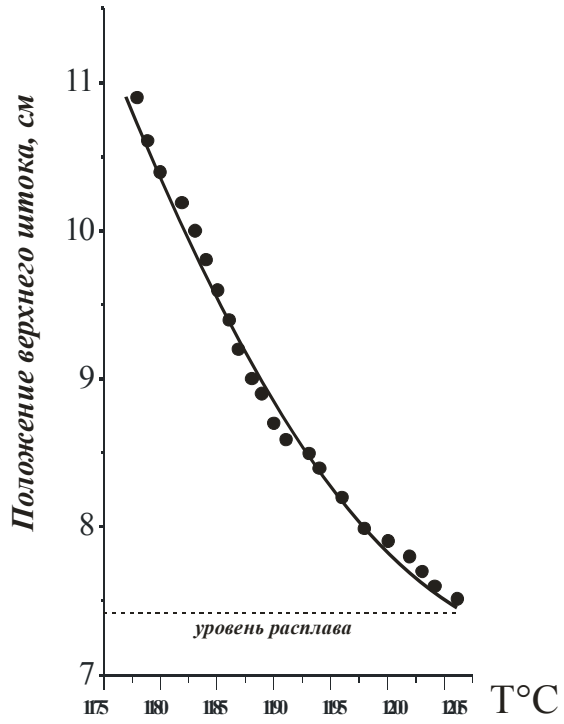


Рисунок 1.11. Осевой температурный градиент при выращивании сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn

При получении двух серий легированных монокристаллов $LiNbO_3$:Zn особое внимание уделялось температурному режиму подготовки расплава перед затравливанием. Тигель с шихтой нагревали в два этапа. Быстро, за один час до 1100°С и медленно, в течение 6 часов нагревали в области температур от 1100 до 1280°С. После получения расплава с целью его гомогенизации, разрушения ассоциативных связей в расплаве и увеличения степени однородности его структуры, а так же эффективного освобождения от газовых включений, не менее 2-х часов производилась экспозиция расплава при температуре 1350°С. Затем, плавно охлаждали расплав до температуры затравливания. Затравливание кристалла производилось не раньше, чем через 5-7 часов после получения расплава на затравочный монокристалл из номинально чистого ниобата лития.

Все температурные измерения производились в отсутствии кристалла при полном воспроизведении технологического режима подготовки расплава с помощью термопары ТПП, установленной на оси теплового узла. Технологические параметры процесса представлены в таблице 1.7.

Таблица 1.7

Технологические параметры процесса выращивания двух серий монокристаллов и размерные характеристики монокристаллов $LiNbO_3$:Zn

Технологические параметры	1 серия	2 серия
Температурный градиент, град/мм	1	
Диаметр тигля, мм	75	
Диаметр кристалла, мм	40 40	
Длина цилиндрической части кристалла, мм	30	40
Скорость перемещения, мм/час	1.1 1.1	
Скорость вращения, об/мин	14	

Следует отметить, что при получении первой серии кристаллов $LiNbO_3$:Zn в диапазоне концентраций ZnO в расплаве от ~ 4 до 9 мол. % ZnO было установлен ряд особенностей. Так, например, отрыв кристаллов, выращенных из расплавов с концентрацией ZnO менее ~ 5.5 мол % возможно производить путем быстрого перемещения монокристалла вверх, как в случае номинально чистого ниобата лития. Однако, такой вариант неприемлем для кристаллов $LiNbO_3$:Zn, выращенных из более концентрированных расплавов. При этом наблюдается мгновенное растрескивание торцевой части кристалла. В этом случае плавное снижение теплового потока, проходящего через растущий кристалл при его отрыве от расплава, обеспечивали формированием обратного конуса в автоматическом режиме работы установки. Параметры процесса отрыва подбирались экспериментально. Полный отрыв кристалла от расплава происходил примерно через 2 часа после начала операции. Корректировку режимов отрыва кристалла от расплава производили путем переплавки дефектного кристалла $LiNbO_3$:Zn и повторного проведения процесса. После отрыва кристалл $LiNbO_3$:Zn поднимали на 10 мм над расплавом, после чего кристалл поэтапно охлаждали.

Автоматический режим отжига монокристаллов состоит из нескольких этапов:

1. Выдержка при температуре отрыва кристаллов от расплава.
2. Охлаждение с постоянной скоростью до момента отключения генератора.

Каждый из этих этапов полеростового отжига выполняет свою функцию. Первый этап способствует стабилизации температурных условий после перемещения монокристалла вверх в относительно более холодную зону перед началом программного охлаждения. Кроме того, выдержка при температурах вблизи температуры Кюри сегнетоэлектрических монокристаллов способствует рассасыванию скоплений собственных дефектов и диффузионному усреднению концентрации примесей в объеме кристаллической були. Задачей второго этапа является сохранение целостности монокристаллов $LiNbO_3$:Zn, склонных к растрескиванию в процессе охлаждения. При этом скорость охлаждения зависит от диаметра и длины монокристаллов.

В процессе получения первой серии кристаллов $LiNbO_3$:Zn и подбора режима программного отжига было установлено:

- для кристаллов диаметром 40 мм и длиной цилиндрической части не более 40 мм достаточной является выдержка над расплавом в течение 1 часа;

- кристаллы, выращенные из расплавов с концентрацией ZnO < 5.5 мол % менее склонны к растрескиванию и их охлаждение возможно со скоростью ~ 100 град/час. В то время как для кристаллов, выращенных из более концентрированных расплавов, оптимальной оказалась скорость охлаждения ~ 50 град/час.

- окончательный съем кристалла производили после полного охлаждения кристаллизационного узла до комнатной температуры, через 12 часов после отключения установки.

Скорость охлаждения измерялась в отсутствие монокристалла при полном воспроизведении режима охлаждения с помощью термопары ТПП.

Все монокристаллы $LiNbO_3$:Zn первой серии были прозрачны и имели плоский фронт кристаллизации за исключением кристалла, выращенного из наиболее концентрированного расплава. Кристалл $LiNbO_3$:Zn, выращенный из расплава с концентрацией ~ 8.91 мол % ZnO имел на торце развитую область ячеистого роста, что свидетельствует о том, что в использованных тепловых условиях и технологических режимах продолжение серии монокристаллов $LiNbO_3$:Zn, т.е. выращивание монокристаллов $LiNbO_3$:Zn из более концентрированного расплава не представляется возможным.

Примесный состав конусной части и ячеистой области кристалла $LiNbO_3$:Zn, выращенный из расплава с концентрацией ~ 8.91 мол % ZnO, а также используемой для выращивания кристаллов гранулированной шихты номинально чистого ниобата лития, определенный методом спектрального анализа приведен в таблице 1.8.

Таблица 1.8

Примесный состав конусной части и ячеистой области кристалла $LiNbO_3$:Zn, выращенный из расплава с концентрацией ~ 8.91 мол % ZnO, а также гранулированной номинально чистой шихты ниобата лития

Пробы	Определяемые элементы·10^{-3}, мас. %																	
	Mn	Mg	Si	Fe	Cr	Ni	Pb	Sn	Ti	Al	Mo	Ca	Cu	V	Co	Zr	Bi	Sb
Конус	<0.2	0.53	1	0.32	0.3	<0.3	<0.5	<0.5	1	<0.3	1	1	0.3	0.3	1	10	0.5	1.7
Торец	<0.2	0.58	1	0.38	0.3	<0.3	<0.5	<0.5	1	1	1	1	0.3	0.3	1	10	0.5	2
Шихта	<0.2	0.5	1	<0.3	0.3	<0.3	<0.5	<0.5	1	<0.3	1	1	0.3	0.3	1	<10	0.5	2.1

Результаты спектрального анализа свидетельствуют о том, что примесный состав кристалла незначительно отличается от примесного состава шихты. Вероятно, в условиях малого осевого градиента и при малой скорости роста кристалла причиной появления области ячеистого роста в кристалле является высокое содержание цинка в расплаве и, соответственно, выделение второй фазы.

Данные об изменении концентрации цинка по вдоль оси выращивания монокристаллов $LiNbO_3$:Zn с подробным описанием методики эксперимента приведены в главе 4 и опубликованы в работах [98,99]. Следует отметить, что ввиду ярко выраженной химической неоднородности вдоль оси

роста кристаллов $LiNbO_3$:Zn, выращенных из расплавов с содержанием ZnO > ~ 7.0 ± 0. 01 мол. % и обусловленной, в первую очередь, причинами фундаментального характера, крайне сложно получить кристаллы большого диаметра. Подобное заключение относится к применяемому в данной работе способу легирования, а именно, добавлению ZnO к шихте ниобата лития непосредственно перед ростом легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn.

Выращивание крупногабаритных (диаметром ~ 80 мм) химически гомогенных монокристаллов $LiNbO_3$:Zn возможно из расплавов с концентрацией ZnO < 7.0 ± 0. 01 мол. % ZnO. Однако, с учетом выявленной повышенной склонности к растрескиванию кристаллов $LiNbO_3$:Zn, выращенных из сильно легированных расплавов, оптимальным диапазоном исходной концентрации ZnO в расплаве является область концентраций ZnO < ~5.5 мол. %.

По результатам рентгенофазового анализа (РФА) легированные монокристаллы $LiNbO_3$:Zn первой серии соответствуют фазе $LiNbO_3$. При этом следует отметить, что РФА плава с поверхности и основного объема тигля после выращивания последнего из первой серии монокристалла $LiNbO_3$:Zn и анализ ячейстого торца этого монокристалла показал наличие двух фаз: $LiNbO_3$ и $Li_6ZnNb_4O_{14}$ [98,99].

Тот факт, что выращивание кристаллов $LiNbO_3$:Zn происходит из двухфазного расплава, ярко проявился при получении второй серии кристаллов $LiNbO_3$:Zn из концентрационного диапазона от ~ 5.3 ÷ 7.0 мол. % ZnO в расплаве. Во второй серии с шагом легирования ~ 0.2 мас. % было выращено 6 кристаллов $LiNbO_3$:Zn. При этом с целью увеличения количества загружаемого ZnO в каждой последующей загрузке доля расплава, пошедшего на кристаллизацию при получении каждого кристалла $LiNbO_3$:Zn была увеличена до 25%. Средний вес легированных монокристаллов $LiNbO_3$:Zn составлял ~ 280 г. Некоторые характеристики монокристаллов $LiNbO_3$:Zn второй серии приведены в таблице 1.9**.**

Таблица 1.9

Некоторые характеристики второй серии монокристалловLiNbO$_3$:Zn

№ кристалла $LiNbO_3$:Zn во второй второй серии	1	2	3	4	5	6
Концентрация цинка в исходном расплаве, мас. %*	2.4	2.46	2.77	2.89	3.04	3.14
Концентрация цинка в исходном расплаве, мол %*	5.35	5.46	6.14	6.40	6.72	6.93
Кристаллизованная доля расплава, пошедшего на выращивание кристалла $LiNbO_3$:Zn, %	25	25	23	23	20	<15
Перламутровый оттенок кристаллов	-	-	+	+	-	-
Прозрачные кристаллы	+	+	-	-	+	+
Следы фазы $Li_6ZnNb_4O_{14}$ на торце кристалла $LiNbO_3$:Zn	-	-	+	+	+	+

* Концентрации примеси в расплаве рассчитаны по методике, описанной в работах [99 -100].

Несмотря на близкие по значению величины исходной концентрации ZnO в расплаве внешне были весьма заметны качественные различия, проявляющиеся во внешнем виде кристаллов $LiNbO_3$:Zn. Начиная с концентрации ~ 6.14 мол. % ZnO в расплаве на торце були $LiNbO_3$:Zn наблюдались сначала следы второй фазы в виде белой капли. Несмотря на некоторое уменьшение веса выращиваемых кристаллов $LiNbO_3$:Zn, уже при концентрации ~ 6.93 мол. % ZnO в расплаве белый налет

полностью покрывали весь торец кристалла. Кроме того, монокристаллы $LiNbO_3$:Zn, выращенные из расплавов 6.14 и 6.40 мол. % ZnO в расплаве имели перламутровый оттенок, в то время как остальные кристаллы $LiNbO_3$:Zn были бесцветными и прозрачными, таблица 1.9.

Таким образом установлено, что процесс выращивания монокристаллов $LiNbO_3$:Zn отличается от получения номинально чистых кристаллов ниобата лития наличием в расплаве нескольких фаз и возможностью преимущественной кристаллизации фазы $LiNbO_3$:Zn. Доля закристаллизовавшегося расплава, при которой возможно получение прозрачной монокристаллической були без включения других фаз, снижается с увеличением концентрации ZnO в расплаве.

Концентрация цинка в кристаллах $LiNbO_3$:Zn второй серии во всем концентрационном диапазоне от ~ 5.3 до 7.0 мол % ZnO в расплаве соответствовала ожидаемым значениям полученным для первой серии кристаллов $LiNbO_3$:Zn. Это свидетельствует о высокой эффективности использованного метода исследования системы расплав-примесь-кристалл, подробно описанного в главе 4 и работах [98,99].

Важно отметить, что подобные исследования являются первым шагом в создании ростовой технологии контролируемого введения примеси с целью получения крупногабаритных монокристаллов $LiNbO_3$:Zn для массового производства. Используя концентрационные зависимости $C_{кр}=f(C_р)$ и данные о величине оценочного эффективного коэффициента распределения примеси ($K_{оэф}$, см. главу 4) при условии воспроизведения тепловых условий (температурный градиент на границе фаз ~ 1 град/мм) и скорости роста кристаллов (~ 1.9 мм/час), а также с учетом выявленных особенностей выращивания возможен переход на другой тип ростовой оснастки (тигли, экраны и тепловой узел большего размера) и создание технологии выращивания крупногабаритных монокристаллов $LiNbO_3$:Zn с высокой воспроизводимостью свойств.

Заключение

В настоящей главе с целью формирования малого осевого градиента над расплавом были применены основные принципы, сформулированные ранее при исследовании условий выращивания номинально чистого ниобата лития повышенной оптической однородности различной кристаллографической ориентации [44]. Впервые был реализован эксперимент по выращиванию монокристаллов $LiNbO_3$:Zn в диапазоне концентраций от ~ 4 до 9.0 мол. % ZnO в расплаве с малым шагом легирования ~ 0.5 мол. % ZnO, показавший высокую степень воспроизводимости данного метода.

Основным отличием процессов роста $LiNbO_3$:Zn и $LiNbO_3$ является наличие в составе расплава в момент кристаллизации нескольких фаз и возникновение термодинамических предпосылок для преимущественной кристаллизации фазы $LiNbO_3$:Zn. В связи с тем, что увеличение концентрации примеси в расплаве от ~ 5.5 до 7 мол. % ZnO в расплаве приводит к заметному снижению количества фазы $LiNbO_3$:Zn в общем объеме тигля, то более высокую долю кристаллизации при выращивании кристаллов $LiNbO_3$:Zn можно обеспечить путем применения тиглей большего диаметра.

Повышенная склонность $LiNbO_3$:Zn к растрескиванию может стать основным препятствием при выращивании, отжиге и последующей механической обработке крупногабаритных монокристаллов $LiNbO_3$:Zn. В связи с этим необходимой является разработка конструкции теплового узла, обеспечивающая температурный градиент над расплавом не более 1 град/мм и высокотемпературную изотермическую зону, позволяющую снизить до минимума риски растрескивания кристалла $LiNbO_3$:Zn во время программного охлаждения вследствие термоупругих напряжений.

Таким образом, при выращивании сильно легированных монокристаллов ниобата лития определяющими являются следующие условия:

1. Тепловые условия роста и послеростового отжига кристалла, формирование которых производится путем сочетания выбора определенной конструкции индуктора, формы активного платинового экрана, взаимного расположения экрана, тигля и индуктора в сочетании с оптимальными режимами послеростового отжига, обеспечивают высокую воспроизводимость результата.

2. Малые скорости перемещения кристалла являются необходимым условием обеспечения стабильности процесса роста из сильно легированных расплавов и исключают возникновение концентрационного переохлаждения.

3. Важное значение имеют режимы подготовки расплава к затравливанию, а именно: степень перегрева расплава и продолжительность его экспозиции позволяющие независимо от химической предыстории исходной шихты добиться достаточно полной гомогенизации расплава перед операцией затравливания.

4. Асимметрия теплового поля приводит к появлению большого числа микро- мезо- и макро- дефектов в сильно легированном кристалле ниобата лития.

Литература

1. Волк Т.Р., Рубинина Н.М. Нефоторефрактивные примеси в ниобате лития: магний и цинк // ФТТ. 1991. Т.33.N4. с. 1192 - 1201.
2. Корради Г., Полгар К., Зарицкий И.М., Ракитина Л.Г., Дерюгина Н.И. Особенности дефектообразования под действием γ-облучения и термообработки в чистых и легированных монокристаллах $LiNbO_3$ // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. с. 115 - 122.
3. Volk T. R., Wohlecke M. Optical Damage Resistatance in $LiNbO_3$ crystals // J. Ferroelectric Review. 1998. V. 1. pp. 195 - 262.
4. Volk T., Wohlecke M. Rubinina N. Reichert A. Razumovski N. Optical-damage-resistant impurities (Mg, Zn, In, Sc) in lithium niobate // Ferroelectrics. 1996. V. 183. pp. 291 – 300**.**
5. Волк Т.Р., Красников В.В, Прялкин В.И. Рубинина Н.М. Нелинейно-оптические свойства кристаллов ниобата лития с примесью цинка // Квантовая электроника. 1990. Т. 17. № 3. с. 262 - 264.
6. Черная Т.С., Максимов А.М., Волк Т.Р., Рубинина Н.М., В.И.Симонов В.И. Атомы Zn в ниобате лития и механизмы их вхождения в кристалл // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т.73. № 3. с. 110 - 113.
7. Schirmer O.F., Thimann O., Wochlecke M. Defects in $LiNbO_3$ – I. Experimental aspects // J. Phys. Chem. Solids. 1991. V. 52. pp. 185 - 196.
8. Donnerberg H., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A. and Schirmer O.F. Computer-simulation studies ofextrinsic defects in $LiNbO_3$ crystals // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. pp. 4877 - 4882.

9. Gramayer B.C., Wersing W. and Koestler W. Properties of undoped and MgO-doped $LiNbO_3$; correlation to the defect structure // J. Cryst. Growth. 1991. V. 110. pp. 339 - 347.
10. Iyi N., Kitamura K., Yajima Y. et al. Defect Structure Model of MgO-Doped $LiNbO_3$ // J. Solid State Chem. 1995. V. 118. pp. 148 - 154.
11. Таиров Ю.М., Цветков В.П. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высшая школа, 1983. 271с.
12. Reisman A., Holtzberg F. J. Heterogeneous Equilibria in the Systems Li_2O-, Ag_2O-Nb_2O_5 and Oxide-Models // J. Am.Chem.Sos., 1958, v.80. № 24. pp. 6503-6507.
13. O`Bryan H.M. Gallagher P.K., Brandle C. D. Congruent Composition and Li-Rich Phase Boundary of $LiNbO_3$ // J. Am. Ceram. Soc. 1985. V. 68. № 9. pp. 493 -496.
14. 14 Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987, 264 стр .
15. Кузьминов Ю.С. Ниобат и танталат лития. Материалы для линейной оптики. М.: Наука, 1975, 223 стр.
16. Rauber A. Chemistry and Physics of Lithium Niobate. Current Topic in Materials. Science. Amsterdam. N. Y., Oxford: North- Holland Publishing Company, 1978, V.1.P 480-601.
17. Abrahams S. C. Properties of Lithium Niobate. N.Y., 1989. p. 234.
18. Smyth D. M. Defects and transports in $LiNbO_3$ //Ferroeletrics. 1983. V. 50. pp. 93 - 102.
19. Smyth D. M. Defects chemistry of $LiNbO_3$ // ISAF 86 Proc.6 IEEE Int.Symp.Appl.Ferroelec.-Bethlem, PA. 1986. pp.и 115 - 117.
20. Кузьминов Ю.С. Нарушение стехиометрии при выращивании кристаллов ниобата лития // Перспективные материалы.1997.№5. с. 55 - 59.
21. Carruthers J. R., Peterson G. E., Grasso M. Nonstoiciometry and Crystal Growth of Lithium Niobate // J. of Appl. Phys. 1971. V.42. № 5. pp. 1846 - 1851.
22. Sangeeta D., Rajpurkar M. K., Kothiyal G. P., Ghosh B. Growth of Single Crystals of $LiNbO_3$ and Measurement of its Curie Temperature // Indian J. Phys., 1987. V. 61. № 4. pp. 373 - 376.
23. Srivastava K.N., Gangarh J.R., Rishi M.V., Singh R. Effect of Melt Composition on Growth and Properties of $LiNbO_3$ Crystals // Indian J. of Pure and Appl. Phys. 1984. V. 22. № 3. pp. 154 - 160.
24. Баласанян Р.Н., Полгар К., Эрдеи Ш. Контроль оптической однородности кристаллов ниобата лития и конгруэнтного состава расплава методами генерации второй гармоноки // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 2. с. 482 -485.
25. Scott B. A., Burns G. Determination of Stoichiometry Variations in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ by Raman Powder Spectroscopy // J. Am. Ceram. Soc. 1972. V.55. № 5. pp. 225 – 230.
26. Chow K., McKhight H.G., Rothrock L. R. The Congruently Melting Composition of $LiNbO_3$ // Mater. Res. Bull. 1974. V.9. pp. 1067 - 1072.
27. Grabmaier B.C., Wersing W., Koestler W. Properties of Undoped and MgO-Doped $LiNbO_3$; Correlation to the Defect Structure // J. of Cryst. Growth. 1991. V.110. pp. 339 - 347.
28. Born E., Willibald E., Hofmann K., et all. Dwtection of Non-Congruent Lihium Niobate Crustals Using the Nondestructive Derivative Spectrophotometru // IEEE Ultrasonics Symposium. 1988. pp. 119 - 122.
29. Arizmendi L. Simple Holographic Method for Determination of Li/Nb Ratio and Homogenity of $LiNbO_3$ Crystals // J. Appl.Phys. 1988. V. 64. pp. 4654 - 4656.

30. Krol D. M., Blasse G. The Influence of the Li/Nb Ratio on the Luminescence Properties of $LiNbO_3$ // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. pp. 163 - 166.
31. Foldvari I., Polgar K., Voszka K., Balasanyan R. N. A Simple Method To The Determine the Real Composition of $LiNbO_3$ Crystals // Cryst. Res. and Technol. 1984 V.19. № 12. pp. 1659 - 1661.
32. O`Bryan H.M., Gallagher P.K. Characterization of $LiNbO_3$ by Dilatometry and DTA // J. Am. Ceram. Soc. 1985. V. 68. № 3. pp. 147 - 150.
33. Акустические кристаллы: Справочник /под ред. Шаскольской М.Н. М.: Наука. 1982. 632 стр.
34. Кузьминов Ю.С., Осико В.В. Нарушение стехиометрии в кристаллах ниобата лития // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 3. с. 530 - 533
35. Кузьминов Ю.С. Определение химического состава кристаллов ниобата лития физическими методами // Кристаллография. 1995. Т.40. № 6. с. 1034 -1038.
36. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Стефанович С.Ю., Калинников В.Т. Совершенство кристаллической структуры и особенности характера образования ниобата лития // Неорганические материалы. 1998. Т.34, № 8 с. 903 - 910.
37. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Стефанович С.Ю., Калинников В.Т. Дефектная структура и особенности фазовой диаграммы ниобата лития. Труды III Межд. конф. “Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение”. 1997. Т.1. Александров. ВНИИСИМС. с. 349-374.
38. Баланевская Р.Н., Габриелян В.Т., Коканян Э.П. Состав и однородность кристаллов $LiNbO_3$ в их взаимосвязи с условиями выращивания. Испарение расплава // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 6. с. 1545 - 1547.
39. Баласанян Р.Н., Габриелян В.Т., Коканян Э.П., Фельдвари И. Состав и однородность кристаллов $LiNbO_3$ в их взаимосвязи с условиями выращивания. Влияние электрического поля // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 6. с. 1540 - 1544.
40. Методы получения ниобатов щелочных металлов: Сер. Реактивы и особо чистые вещества. М. НИИТЭХИМ. 1978. 70 с.
41. Shimada S., Kodara K., Matsushuta T. A study of the formation of $LiNbO_3$ in the system Li_2CO_3-Nb_2O_5 // Termochimica Acta. 1978. V.23. № 3. pp. 135 - 144.
42. Агулянский А.И., Серебряков Ю.А., Палатников М.Н. и др. Твердофазный синтез метатанталата лития // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1986. Т. 32. № 3. с. 471 - 473.
43. 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.
44. Бирюкова И.В. Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития. Автореф. дис..канд. тех. наук. Апатиты: ИХТРЭМС КНЦ РАН, 2005. 24с.
45. Габриелян В. Т. Исследование условий выращивания и некоторых физических свойств электрооптических и акустических монокристаллов-ниобата лития, молибдата свинца, германата свинца. Автореф. канд. дисс. ИКАН, М. 1978.
46. Raksanyc K., Peter A., Szaller Zs., Forizs I., Erdei S. The distribution of metaphosphate ion. A new critikal impurity in $LiNbO_3$ singee crystals growth by the Czochralski technigue // Acta phys. hung. 1987. V. 61. № 2. pp. 213 - 216.
47. Смирнова О.М., Коток Л.А., Бамик В.В. Состояние работ в области получения сырья для монокристаллов // Обз. инф. сер.: Монокристаллы ОСЧ М.НИИТЭХИМ. 1984.

48. Лодиз Р.А., Паркер Р.Д. Рост монокристаллов.- М.: Мир, 1974,с.126, 207с.
49. Galazka Z. Radial temperature distribution in $LiNbO_3$ crystals pulled by the Czochralski technigue // J. Cryst. Growth. 1997. V. 178. pp. 345 - 349.
50. Galazka Z. Analysis of thermal shock during rapid crystals extraction from melts // Cryst. Res. Tecnol. 1999. V. 34. № 5-6. pp. 635 - 640.
51. Иванова З.И., Ковригин А.И., Лучинский Г.В., Рашкович Л.Н., Рубинина Н.М., Холодных А.И. Выращивание и исследование оптической однородности 45-градусных кристаллов $LiNbO_3$ для ИК параметрических генераторов // Квантовая электроника, 1980. Т. 7. №5 с. 1013 - 1018.
52. 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.
53. Тилман Б.Л., Бурачас С.Ф Анализ условий выращивания монокристаллов методом Чохральского // Физика и химия кристаллов Харьков: Издательство ВНИИ монокристаллов, 1977, стр. 01-04.
54. Н.Ф.Евланова, Н.М.Рубинина, З.И.Иванова. О возможности получения монодоменных кристаллов метаниобата лития при выращивании методом Чохральского // Тезисы докладов V Всесоюз. сов. по росту кристаллов. 16-19 сентября 1977 г. Тбилиси. 1977. Т.2. с. 152 - 153.
55. Н.Ф.Евланова, Л.Н.Рашкович. Доменная структура кристаллов метаниобата лития // ФТТ. 1971. Т. 13. № 3. с. 282 - 287.
56. Кортов В.С., Шварц К.К., Зацепин А.Т. и др. Термостимулированная электронная эмиссия ниобата лития // ФТТ. 1979. Т. 21. № 6. с. 1897 - 1899.
57. Carruthers J. R. Flow transitions and interface shapes inthe Czochralski growth of oxide crystals // J. Crystal Growth. 1976. V. 36. pp. 212 - 214.
58. В.Н. Казимиров, С.Н. Князев, В.И. Полежаев, Н.М. Пономарев, А.И. Простомолотов, И.А. Ремизов. Исследование тепловой и вынужденной конвекции в расплаве при выращивании монокристаллов ГГГ методом Чохральского. В книге «Теплофизика кристаллизации веществ и материалов». Новосибирск, 1987, с. 34.
59. Атабаев С.Ч., Габриелян В.Г. и др. Экспериментальное и теоретическое исследование влияние гидродинамических процессов на форму фронта кристаллизации // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 1. с. 124 - 134.
60. Trauth J., Grabmaier B. C. The shape of the crystal/melt interface during the growth of lithium niobate crystals by the Czochralski technique // J. Crystal Growth. 1991. V.112, № 2-3. pp. 451 – 459.
61. Perner B., Kvapil J.,Kvapil Liquid/solid interface profile of melt grown oxide crystals I. Czochralski growth // Jos. Czech. J. Phys. B. 1974. V. 23. pp. 1091 - 1099.
62. 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.
63. Тилман Б.Л., Бурачас С.Ф. Влияние условий выращивания кристалла из расплава на его радиус // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 6. с. 1262 - 1263.
64. Бурачас С.Ф., Тилман Б.Л., Бондарь В.Г. Дубовик М.Ф. Изучение условий выращивания кристаллов методом Чохральского // Получение и исследование монокристаллов. Сб. научных трудов.- Харьков ВНИИ монокристаллов, 1978. № 1. с. 1-6.

65. Авторское свидетельство № 586338 (СССР) Измеритель уровня расплава // Бурачас С.Ф., Маликов В.Я., Костенко В.И., Беленко Б.Г., Дубовик М.Ф., Назаренко Б.П. // Заявление 6.08.75; Опубл.- БИ.- 1977.-№48.-стр. 126; Реф.- РЖХ.-1978.-21И179.
66. Baumann I. Rudolph P., Krabe D., Schalge R. Orthoscopie investigation of the axial optical and compositional homogeneity of Czochralski grown $LiNbO_3$ crystals // Ibid. 1993. Vol. 128. pp. 903 - 908.
67. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов // Пер. с англ. Под ред. Полторака О.М.- М.: Мир, 1964 – с.654.
68. Нашельский А.Я Технология полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1981.
69. Бартель И. Захват примесей при росте кристаллов из расплава // Рост кристаллов. Ереван, Изд. ЕГУ,1975,Т.11., с. 315-327.
70. Ремизов И.А. Численное моделирование радиального распределения примеси в неизотермическом расплаве при выращивании кристаллов методом Чохральского // Неорганические материалы. 1984. Т. 20. № 10. с. 1633 - 1639.
71. Мамян А.Л., Налбандян О.Г. Концентрационное переохлаждение при флуктуациях температуры расплава при выращивании кристаллов методом Чохральского // Физика и химия обработки материалов. 1985. № 3. с. 107 - 110.
72. Uda S., Tiller W. A. Диссоциация и ионизация расплава LiNbO3 // J.Cryst. Growth. 1992. V. 121. № 1-2. pp. 155 - 190.
73. Мюллер Г. Выращивание кристаллов из расплава. Конвекция и неоднородности. Пер. с англ. Ан.В. Бунэ под ред. В.И. Полежаева, Москва, "Мир", 1991, 149 с.
74. Александрова О.А., Сорокин В.С. Технология полупроводниковых материалов: Практ. СПб.:Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2003. 68 с.
75. 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.
76. Burton Y.A., Prim R.C., Slichter W.P. The Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt Part I. Theoretical // J. Chem. Phys. 1953.V. 21. № 11. pp. 1987 - 1991.
77. Camel D., Favier J.J. Thermal convection and longitudinal macrosegregation in horizontal bridman crustal growth: II.Practical laws // J .Crystal Growth. 1984. V. 67. pp. 57 - 63.
78. Camel D. ,Favier J.J. Thermal convection and longitudinal macrosegregation in horizontal Bridgman crystal growth: I.Order of magnitude anaysis // J .Crystal Growth. 1984. V. 67. pp. 42 - 49.
79. Brice J. C. The variation of interface segregation coefficients with growth rate of crystals // J. Crystal Growth. 1971. V. 10. pp. 205 - 211.
80. 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.
81. Редькин В.С., Сатункин Г.А., Курлов В.И., Татарченко В.А. // Рост кристаллов. М.: Наука. 1986. Т.15. с. 210 - 216.
82. В.А. Татарченко. Устойчивый рост кристаллов. – М.: Наука.1988.-239 с.
83. Hall R. N. Variation of the distribution coefficient and solid solubility with temperature // J. Phys. Chem. Solids. 1957. V.3. pp. 63 - 69.
84. Романенко В.Н. Влияние концентрационной зависимости коэффициента сегрегации на перераспределение компонентов в бинарной системе при направленной кристаллизации // ФТТ. 1960. Т. 2. № 5. с. 867 - 869.
85. Нашельский А.Я. Производство полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1989. 270 с.

86. Флеминго М. Процессы затвердевания. М.:Мир. 1977. 424 с. с. 27.
87. Burton J. A., Kolb E. D., Slihter W.P., Struthers J.D. Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt Part II. Experimental // J.Chem. Phys. 1953. V.21. № 11. pp. 1991 - 1996.
88. Ремизов И.А. Численное моделирование радиального распределения примеси в неизотермическом расплаве при выращивании кристаллов методом Чохральского // Неорганические материалы. 1984. Т. 20., № 10. с. 1633 – 1639.
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 // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. с. 612 -617.
90. Schlarb U., Woechlecke M.,Gather B. et al. Refractive indies of Zn-d0hed lithium niobate // Opt. Materials.1995. V. 4. pp. 791 – 799.
91. Zhao L., Wang X., Wang B., Wen W., T.-Y. Zhang T.Y. ZnO-doped $LiNbO_3$ single crystals studied by X-ray and density measurements // Appl. Phys. 2004. V. B 78. pp. 769 - 774.
92. Zhang Y., Xu Y.H., Li M.H., Zhao Y.Q. Growth and properties of Zn doped Lithium niobate crystal // J. Crystal Growth. 2001. V. 233. pp. 537 - 540.
93. Feng Yun Guo, Qiang Lu, Liang Sun, Hong Tao Li, XiHe Zhen, YuHeng Xu, LianCheng Zhao. Experimental and theoretical investigation of lattice defect structures in a series of Zn, Fe-doped nonstoichiometric lihium niobate // Materials Scince and Engineering D. 2006. V. 131. pp. 267 - 270.
94. Nassau K. Lithium niobate a new type of ferroelectric: Growth, structure and properties ferroelectricity. / In: Ferroelectricity. Ed E.F.Weller. Amsterdam: Elsevier Publ. Co. 1967. 259 p.
95. 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. pp. 390 - 397.
96. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Маслобоева С.М., Макарова О.В., Кравченко О.Э., Яничев А.А, Сидоров Н.В. Сравнение структуры и оптической однородности кристаллов $LiNbO_3$:Mg, выращенных из шихты различного генезиса // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 7. с. 765 – 770.
97. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Ефремов В.В. Выращивание крупногабаритных кристаллов $LiNbO_3$(Mg) // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 3. с. 293 - 300.
98. 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 // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 4. с. 428 – 432.
99. 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. P. 87-99 / Advanced Materials – Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung, Vitaly Yu. Topolov (Eds.). Springer, Heidelberg, New York, Dordrecht, London. Springer Proceedings in Physics. V. 175. Springer – International Publishing Switzerland, 2016. – 707 p. – ISBN: 3319263226, DOI: 10.1007/978-3-319-26324-3.
100. Palatnikov M.N., Birukova 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 // Journal of Crystal Growth. 2014. V. 386 C. pp. 113 - 118.

Глава 2

ПОСЛЕРОСТОВАЯ ТЕРМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ И СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ МИКРО- И МАКРОДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ $LINBO_3$:ZN И $LINBO_3$:MG

Введение

В связи с возможностью сегрегации примеси в объеме кристалла и заметным увеличением температуры Кюри (приближении ее к температуре плавления) [1] процессы послеростового термического и электротермического отжига - монодоменизации (высокотемпературного электродиффузионного отжига – ВТЭДО) сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn и $LiNbO_3$:Mg существенно отличаются от таковых для номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$ конгруэнтного состава и слабо легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn и $LiNbO_3$:Mg. Кроме того, на выбор режима электротермической обработки оказывает влияние и способ легирования кристаллов $LiNbO_3$:Zn и $LiNbO_3$:Mg [2]. Таким образом, весьма актуальным являются сравнительные исследования процессов преобразования доменной и дефектной структуры номинально чистых и легированных кристаллов ниобата лития при послеростовых термических и электротермических обработках. Кроме того, актуально изучение особенностей технологических режимов послеростовых термических и электротермических обработок, позволяющих достигать бездефектного сильно униполярного состояния сильно легированных кристаллов ниобата лития, в зависимости от способа их легирования.

2.1. Послеростовая термическая и электротермическая обработка кристаллов ниобата лития

Кристаллы $LiNbO_3$ выращивали методом Чохральского в ростовых установках (Кристалл-2, Гранат, Ника-3) с индукционным типом нагрева и автоматическим контролем диаметра кристалла. Результатом роста является кристаллический цилиндр ниобата лития, называемый «буля», с размерами 30-100 мм в диаметре и длиной цилиндра до 15-80 мм. Выращенный кристалл не обладает совершенной монокристаллической структурой, содержит большое количество разнообразных структурных макро- и микродефектов и разбит на сегнетоэлектрические домены – области кристалла с противоположным направлением вектора спонтанной поляризации. Поэтому монокристаллы ниобата лития, перед тем как приступать к их механической обработке с целью создания устройств электронной и лазерной техники, необходимо подвергнуть нескольким термическим и электротермическим операциям обработки. Перечислим операции получения кристалла:

1.Выращивание кристаллов ниобата лития в ростовых установках.

2. Послеростовой отжиг (ПО), проводящийся непосредственно в ростовой камере после отрыва кристалла от расплава.

3. Послеростовой термический отжиг (ТО) кристаллов в печах сопротивления.

4. Высокотемпературный электродиффузионный отжиг (ВТЭДО) в установке «Лантан».

Монодоменизация или ВТЭДО является последней и самой ответственной послеростовой электротермической операцией. Ее проводят не только с целью формирования монодоменного состояния кристалла, но и для максимально возможного избавления от макро-, мезо- и микродефектной структуры кристаллов ниобата лития.

2.1.1. ВТЭДО номинально чистых кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава

Подробное описание ВТЭДО нелегированных кристаллов ниобата лития приведены в работах [3,4]. Перед ВТЭДО проводится шлифовка торцов були, затем ее устанавливают хвостовой частью в Pt-чашу на слой шихты НЛ, которая служит одним из электродов. На конусную часть кристалла через слой микрокристаллического порошка, полученного длительным размолом кристаллического ниобата лития в шаровой мельнице с халцедоновой оснасткой, устанавливаются пластины НЛ, затем - проволочный Pt-электрод. Таким образом, образец включается в электрическую цепь и через него проходит постоянный ток, значение которого рассчитывается так, чтобы плотность тока на контактной поверхности не превышала ~ 1-2 мА/см^2. Напряжение источника питания подбирается таким образом, чтобы на начальном этапе процесс проходил в режиме стабилизации тока.

На рис. 2.1 а представлена общая схема режима ВТЭДО номинально чистых кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава. Технологическая процедура состоит из нескольких этапов:

1. Нагрев до температуры ~ 1180°С (точка 1 на схеме);
2. Выдержка ~ 1 час при температуре ~ 1180°С (участок 1 - 2);
3. Подключение электрического напряжения и выдержка образца под током в течении ~ 30 минут (участок 2 - 3);
4. Охлаждение под напряжением со скоростью 20 град/час до температуры ~ 1100 °С (участок 3 - 4);
5. Отключение напряжения (точка 4) и продолжение охлаждение со скоростью 50 град/час до температуры ~ 500°С;
6. Отключение печи по достижении ~ 500°С и начало естественного охлаждения кристалла.

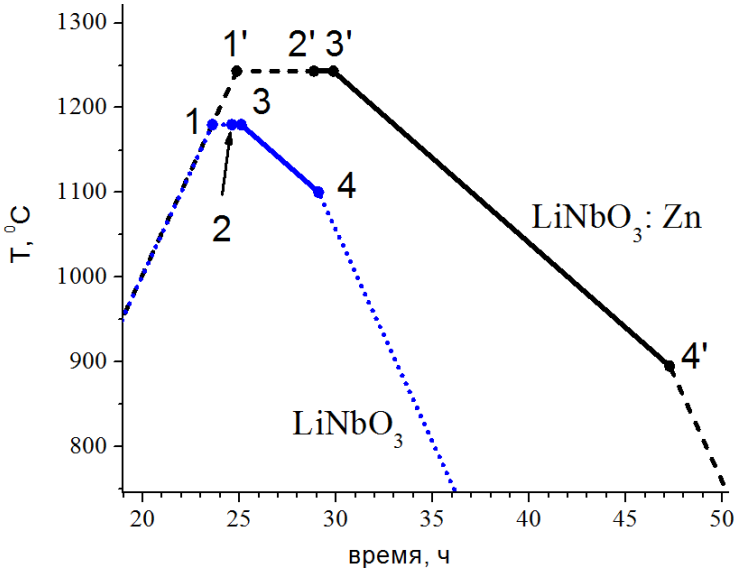


Рисунок 2.1. Принципиальная схема режимов ВТЭДО кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава: а) номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$; б) сильно легированных цинком кристаллов $LiNbO_3$:Zn. Пунктиром обозначен бесполевой температурный режим. Сплошной линией – температурный режим в условиях подключения электрического напряжения.

2.1.2. Процедура ВТЭДО сильно легированных кристаллов ниобата лития

Перед ВТЭДО кристалла $LiNbO_3$:Zn, как и для случая номинально чистого кристалла $LiNbO_3$, проводится шлифовка торцов були, затем ее устанавливают хвостовой частью в Pt-чашу на слой шихты ниобата лития, которая служит одним из электродов. При монодоменизации кристаллов $LiNbO_3$:Zn также использовались платиновые электроды, подающие электрическое напряжение на кристалл $LiNbO_3$:Zn через слой микрокристаллического порошка, полученного путем длительного помола монокристаллических фрагментов номинально чистых кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава в шаровой мельнице с халцедоновой оснасткой. Монодоменизация или ВТЭДО сильно легированных (~ 4.0 ÷ 9.0 ZnO мол. % в расплаве) кристаллов $LiNbO_3$:Zn первоначально проводилась после длительной выдержки при максимальной температуре 1241 – 1243 °C без подключения электрического поля, участок 1’ -2’, рисунок 2.1. Максимальная температура выдержки зависит от концентрации примеси в кристалле $LiNbO_3$:Zn. Далее к кристаллу $LiNbO_3$:Zn с использованием источника питания Б5-50, работающего в режиме стабилизации тока подключалось электрическое напряжение. Первоначально напряжение на источнике питания Б5-50 поднималось до его перехода в режим стабилизации тока (величина тока составляла ~ 4 мА). Начальное напряжение стабилизации, по крайней мере, для малогабаритных кристаллов составляло 4 - 7 В и зависело от концентрации примеси в кристалле $LiNbO_3$:Zn и его геометрических размеров (диаметра и длины цилиндрической части), которые могли несколько различаться для разных образцов кристаллов $LiNbO_3$:Zn. В целом, первоначальная напряженность электрического поля

в кристаллах при монодоменизации находилась в пределах ~ 1.7 – 2.3 В/см. Выдержка кристалла при максимальной температуре в условиях приложения электрического напряжения осуществлялась в течении 1 – 5 часов и зависела от концентрации цинка в кристалле $LiNbO_3$:Zn, участок 2’ – 3’, рисунок 2.1. Далее проводилось охлаждение кристалла $LiNbO_3$:Zn в условиях протекания через него электрического тока величиной 4 мА от максимальной температуры ~ 1241 – 1243 °С до температуры ~ 900 °С со скоростью ~ 20°/час, участок 3’ – 4’, рисунок 2.1. После этого осуществлялось охлаждение в отсутствии электрического поля со скоростью ~ 50°/час, рисунок 2.1. Принципиальная схема режимов ВТЭДО номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$ и сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn представлена на рисунке 2.1. Из рис. 2.1 видно, что монодоменизация сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn требует существенно больших энергетических и временных затрат, чем монодоменизация номинально чистых кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава $LiNbO_3$.

2.2. Методы контроля результатов монодоменизации и дефектной структуры кристаллов

Для любого технологического процесса обязательно предусмотрены методы выходного контроля. Так, для проверки результатов монодоменизации (степени униполярности) и оценки дефектной структуры кристаллов ниобата лития применяют несколько методов: исследование амплитудно-частотной характеристики (АЧХ) выращенного кристалла; измерение величины статического пьезоэлектрического модуля d_{33} кристаллической були; подсчет среднего количества центров рассеяния (ЦР) в объеме кристаллической були и оптическая микроскопия (ОМ). Перечисленные методы направлены на выявление дефектов кристалла разного масштабного уровня и класса. Первые два, подробно описанные в работе [3], относятся к методам экспресс-оценки и используются для выявления макродефектов и остаточных доменов в объеме кристаллической були. Третий и четвертый методы используются для оценки оптической однородности кристалла и оценки степени его структурного совершенства на макро- и микроуровне.

2.2.1. Контроль результатов монодоменизации кристаллов ниобата лития амплитудно-частотным экспресс-методом

Процесс монодоменизации является одним из важных технологических приемов, используемых при производстве монокристаллических пластин ниобата лития, предназначенных для изготовления акустических фильтров, акустических линий задержки, элементов нелинейной оптики. Существуют различные методы оценки степени монодоменности сегнетоэлектриков. Их можно разделить на количественные и качественные (акустические). Возможности их применения в технологической цепочке получения изделий из ниобата лития, определяются, в первую очередь технологическими требованиями к степени монодоменности материала, трудоемкости процесса измерения, воспроизводимости и достоверности получаемых результатов. На предварительных стадиях изготовления различных устройств из монокристаллов ниобата лития целесообразно использование экспресс-методов оценки степени монодоменности. Одним из наиболее удобных с этой точки зрения является пьезоакустический метод контроля. Этот метод качественный и заключается в следующем.

Поскольку ниобат лития - пьезоэлектрик, то при приложении к нему электрического поля в нем за счет обратного пьезоэффекта могут возбуждаться упругие колебания. Эти колебания из-за прямого пьезоэффекта вызывают изменение электрических характеристик материала (эффективной диэлектрической проницаемости, характеристического импеданса образца и т.п.). Величина этих изменений существенным образом зависит от степени униполярности материала, меняясь от максимального в случае полностью монодоменного кристалла и практически до нуля, в случае полностью полидоменного кристалла. Таким образом, измеряя пьезоэлектрические характеристики ниобата лития, можно качественно судить о его доменной структуре.

Для качественной оценки степени монодоменизации образца пьезоакустическим методом используется специальная установка, позволяющая измерять частотную характеристику электрического импеданса образца. Блок-схема установки для экспресс-анализа степени монодоменности монокристаллов ниобата лития приведены на рис. 2.2.

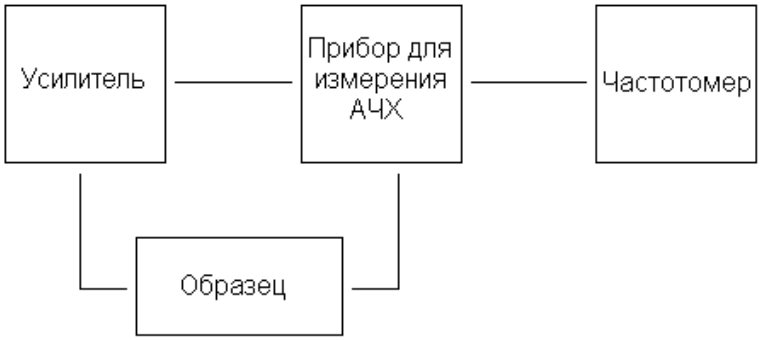


Рисунок 2.2. Блок схема установки для контроля степени монодоменногсти кристалла ниобата лития пьезоакустическим методом.

Рассмотрим, как характеристический электрический импеданс связан с пьезосвойствами материала. Для простоты вначале рассчитаем импеданс электрической пластины, на широкие грани которой нанесены электроды. Уравнение прямого и обратного пьезоэффектов в случае возбуждения толщинных мод колебаний имеют (в одномерном приближении) следующий вид:

$$S = S_{33}^{D} T + d_{33} E, \qquad (2.1)$$
$$D = d_{33} T + \varepsilon_{33}^{T} E$$

где E – напряженность электрического поля, D – электрическая индукция, T – упругие напряжения, S – деформация, S_{33}^{D} - упругая податливость при D = const, d_{33} – пьезомодуль, ε_{33}^{T} - диэлектрическая проницаемость при T = const. Когда к кристаллу приложено переменное электрическое поле, в нем будет распространяться упругая волна, описываемая уравнением:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \rho \ddot{S} \qquad (2.2)$$

В случае свободной пластины (граничные условия: T = 0) совместное решение уравнений (1) и (2) дает выражение для электрического импеданса такой пластины:

$$Z = \frac{\int_0^d Edz}{j\omega AD} = \frac{1}{j\omega C_C}\left[1 - KT^2\,\frac{tg\,\dfrac{\omega a}{R\upsilon^D}}{\omega a / 2\upsilon^D}\right] \qquad (2.3)$$

где C_C – емкость пластины при S = const, A – площадь пластины, υ^D – скорость звука при D – const, ω – частота колебаний, $K_t^2 = (\frac{d_{33}^2}{\varepsilon_{33}^2 S_{33}^E})^{1/2}$ - коэффициент электромеханической связи, β_{33}^3 - обратная диэлектрическая проницаемость.

Как можно видеть из формулы (2.3), величина импеданса зависит от частоты колебаний и при частоте механического резонанса пластины должен наблюдаться минимум импеданса. При рассмотрении трехмерной задачи в решении появляются наборы резонансов, соответствующих другим модам колебаний, эффективность возбуждения которых определяется геометрией образца, ориентацией приложенного электрического поля и величинами соответствующих пьезомодулей. Возбуждение соответствующей моды упругих колебаний в полидоменном материале будет зависеть от средней величины пьезомодуля в данном направлении, который при случайном распределении векторов поляризации отдельных сегнетоэлектрических доменов может оказаться равным нулю, в результате чего эта мода не будет возбуждаться.

При исследованиях пьезоакустическим методом образец монокристаллического ниобата лития в виде бруска или цилиндра заданных размеров помещается в измерительную головку между двумя металлическими электродами. На один из электродов с генератора синусоидальных колебаний подается электрическое напряжение (~ 0.1 – 1В). В образце при этом возбуждаются пьезоупругие колебания, вызывающие соответствующие изменения электрического импеданса образца. Напряжение, снимаемое со второго электрода, закономерно зависит от электрического импеданса образца. Напряжение в случае необходимости усиливается, детектируется и подается на вход встроенного в измеритель амплитудно-частотных характеристик осциллографа, развертка которого синхронизирована с генератором. Наблюдаемая при этом на экране амплитудно-частотная характеристика имеет вид резких пиков, соответствующих минимуму импеданса. Вблизи механического резонанса образца наблюдается резкий максимум сигнала. Такие же максимумы можно наблюдать и на частотах, соответствуйте обертонам образца. Наличие в образцах остаточных доменов ухудшает наблюдаемую амплитудно-частотную характеристику: уменьшается амплитуда сигнала в максимуме, пик уширяется, и вблизи него появляются дополнительные пики. Кроме того, возможно появление новых пиков на амплитудно-частотной характеристике, соответствующих другим модам упругих колебаний, и, наоборот, исчезновение пиков, соответствующих основной моде, характерной для монодоменного образца, той же ориентации и размеров. Иногда встречаются такие полидоменные образцы, когда резонансы на амплитудно-частотной характеристике практически не наблюдаются.

Эффективность применения пьезоакустического метода зависит от ориентации кристаллографических осей материала относительно осей симметрии образца и от направления приложенного электрического поля, что связано с числом упругих мод, возбуждаемых электрическим полем. Чем меньше упругих мод возбуждается в монодоменном образце, тем легче по изменению амплитудно-частотного спектра образца судить о степени его монодоменности. В случае произвольной кристаллографической ориентации амплитудно-частотный спектр даже монодоменного образца является относительно сложным. Поэтому при практическом применении описываемого экспресс-метода для получения более надежной информации о степени монодоменности исследуемого образца следует производить сравнение с эталонным образцом той же ориентации и размеров (для простых ориентаций наличие эталонного образца не столь обязательно). Поскольку скорость звука (упругие модули) и пьезомодули ниобата лития могут зависеть от состава шихты, легирования и технологии получения монокристаллов, при контроле больших серий образцов эталонные образцы должны изготовляться из того же материала и тех же размеров, что и исследуемые кристаллы. В качестве эталонов берутся монодоменные образцы, степень монодоменности которых оценивается независимым методом (например, оптическим или по измерению статического пьезомодуля).

Таким образом, описанный метод пьезоакустического контроля степени монодоменности кристаллов ниобата лития относится к качественным экспресс-методам анализа. Скорость измерения этим методом достаточно высока, требования к образцам на уровне заводских полуфабрикатов. Метод позволяет вполне надежно проводить первичную качественную оценку степени монодоменности кристаллов ниобата лития.

2.2.2. Контроль результатов монодоменизации кристаллов ниобата лития путем экспериментального исследованиястатического пьезоэлектрического эффекта

Основная идея, положенная в основу метода контроля результатов монодоменизации кристаллов ниобата лития путем экспериментального исследования статического пьезоэлектрического эффекта состоит в том, что в статических условиях измеренное значение пьезоэлектрического модуля (в геометрии d_{333}) линейно зависит от степени униполярности образца. Определим степень униполярности кристаллического образца $LiNbO_3$ ξ как

$$\xi = \frac{V^+ - V^-}{V^+ + V^-} = \frac{V^+ - V^-}{V_0}, \qquad (2.4)$$

где V^+, V^- – суммарные объёмы всех условно положительных и отрицательных доменов, и их сумма есть объём всего образца V_0. Идеально монодоменный кристаллический образец (в котором $\xi = 1$), имеет максимально возможное значение пьезомодуля $d_{333_{\mathrm{Max}}}$. Если же кристалл идеально полидоменный ($\xi = 0$), то $d_{333_{\mathrm{Min}}} = 0$. Таким образом, в нашем случае d_{333} пропорционален ξ, и тогда

$$\xi = d_{333}/d_{333_{\mathrm{Max}}}, \qquad (2.5)$$

где d_{333} – измеренное значение пьезомодуля для некоторого промежуточного (частично униполярного) состояния образца. Таким образом, измерения по определению прямого пьезоэлектрического эффекта при малой проводимости $LiNbO_3$ при комнатной температуре можно считать надёжным и достаточно чувствительным «индикатором» состояния доменной структуры образца. Используемый здесь метод наблюдения прямого пьезоэлектрического эффекта - создание в образце кристалла ниобата лития одноосного механического напряжения и измерение индуцированной им поляризации. Геометрию эксперимента поясняет рисунок 2.3. Эталонный образец кристалла $LiNbO_3$ (1 на рис. 2.3) имеет форму плоскопараллельной пластины, и вырезан из монокристалла таким образом, что кристаллофизические оси координат нормальны её граням и являются главными осями тензоров напряжений. Обе плоскости (001) металлизированы магнетронным напылением ванадия и являются электродами (2 на рис. 2.3). Таким образом, образец представляет собой плоский конденсатор, электроды которого ориентированы нормально кристаллофизической оси *3* (координатная ось *Z*).

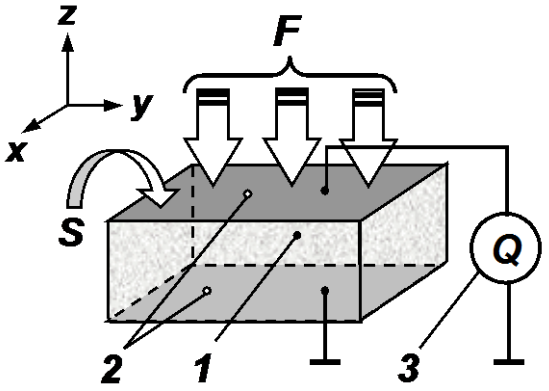


Рис. 2.3. Принципиальная схема измерений статического пьезомодуля d_{333}

Если в направлении оси *3* на образец действует постоянная сила *F*, равномерно распределённая по площади образца *S*, то возникает единственная компонента тензора механических напряжений

$$\sigma_{33} = \frac{F}{S} = const \qquad (2.6)$$

имеющая размерность давления (Н/м^2). С другой стороны, из электростатики диэлектриков известно, что величина поляризации численно равна поверхностной плотности связанного (поляризационного) заряда:

$$\vec{P} = \frac{Q_П}{S}\vec{s} \qquad (2.7)$$

где $\vec{s}$ - единичный вектор нормали к поверхности (001). Так как в указанной геометрии измеряется компонента вектора поляризации P_3, то определение прямого пьезоэлектрического эффекта в нашем случае принимает вид

$$P_3 = d_{333}\,\sigma_{33} \qquad (2.8)$$

Учитывая, что единичный вектор нормали к плоскости (001) и направление силы совпадают с кристаллофизической осью *3*, получим:

$$d_{333} = \frac{Q_П}{F} \qquad (2.9)$$

Таким образом, приложив к образцу известную силу F и измерив величину связанного заряда $Q_П$, индуцированного механическим напряжением в направлении оси *3*, получаем численное значение компоненты пьезомодуля d_{333} (размерность Кл/Н). В установке для изучения статического пьезоэлектрического эффекта одноосное механическое напряжение создаётся силой тяжести грузов известной массы (указана на каждом грузе). Величина поляризационного заряда $Q_П$, обусловленного прямым пьезоэлектрическим эффектом, измеряется универсальным электрометрическим вольтметром В7Э - 42 (3 на рис. 2.3), подключаемым к образцу исследуемого кристалла в режиме непосредственного измерения заряда.

С использованием данных, полученных при исследовании эталонных образцов, по такой же принципиальной схеме проводится оценка степени униполярности кристаллических буль ниобата лития. Для этого конус и торец кристалла шлифуются до получения образца цилиндрической формы. В качестве электродов в этом случае используется тонкая серебряная фольга, имеющая хорошую адгезию к поверхности кристалла. Образец помещается в держатель, на него подается механическая нагрузка и по величине связанного (поляризационного) заряда определяется статический пьезомодуль d_{333}.

2.2.3. Экспресс-оценка остаточной доменной структуры и оптической однородности кристаллов ниобата лития по центрам рассеяния лазерного излучения

Экспресс-оценка оптической однородности кристаллов ниобата лития основана на эффекте рассеивания лазерного луча дефектом кристалла. Задача настоящей методики состоит не в доскональном и точном подсчете количества центров рассеяния в кристалле, а в качественной оценке соответствия дефектной структуры кристалла дефектной структуре кристалла ниобата лития оптического качества. Схема, предоставленная на рисунке 2.4 а проста в исполнении, но эффективна для выявления дефектов, рассеивающих лазерное излучение. Она состоит из гелий-неонового лазера ЛГ-112 с длиной волны 632.8 нм и средней мощностью излучения ~ 4 - 8 мВт, линзы и координатного столика на котором размещается кристалл. Контролируемый образец должен иметь четыре попарно параллельные полированные плоскости с чистотой обработки поверхности не хуже $R_z = 0.1$ и располагается перпендикулярно лазерному лучу. На рисунке 2.4 б показана схема прохождения лазерного луча через кристалл. Визуально на поверхность кристалла, перпендикулярную направлению лазерного луча, накладывается воображаемая сетка, узлы которой (изображены кружочками на рисунке 2.4 б) являются местами вхождения лазерного луча. Важно, чтобы расстояние между узлами h было не меньше, чем удвоенный диаметр лазерного луча ($h \geq 2d$, где d – диаметр пучка лазерного

излучения в фокусе используемой линзы). Измерение начинается с любого крайнего положения, например с верхнего левого узла, как показано на рисунке 2.4 б. Луч входит в кристалл и, если на его пути присутствуют дефекты, то они начинают проявляться свечением, образуя центр рассеяния, рисунок 2.4 б. Далее подсчитывается количество таких центров рассеяния и результаты подсчета вносят в таблицу (таблица 2.1). Закончив подсчет узлов 1 строки, перемещаем образец так, чтобы лазерный луч проходил через 1 узел 2 строки и снова подсчитываем общее количество дефектов во второй строке. Проведя лазерный луч по всем узлам в каждой строке, получаем общее количество подсчитанных дефектов по всем строкам по формуле:

$$\Sigma\, n_1 + \Sigma\, n_2 + \ldots + \Sigma\, n_j = \Sigma\, N \qquad (2.10)$$

Для подсчета плотности (среднего количества) центров рассеяния общее подсчитанное количество рассеивающих лазерный свет дефектов делится на объем кристалла:

$$\bar{\rho} = \Sigma\, N/\pi r^2 l. \qquad (2.11)$$

Поскольку, в нашем случае, в качестве примера взят образец цилиндрической формы, то r – радиус площади сечения цилиндрического образца, l - длина цилиндра, рисунок 2.4 б. Для простоты в подсчете объема образца не учитываются боковые полированные плоскости, позволяющие с высокой степенью достоверности фиксировать центры рассеяния (на рисунке 2.4 б не показаны).

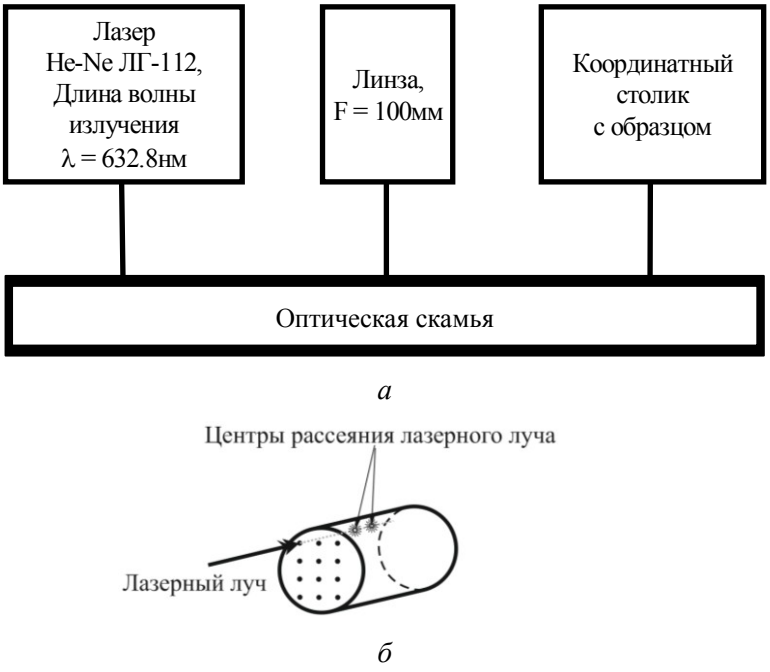


Рисунок 2.4. Принципиальная схема экспресс-оценки оптической однородности кристаллов ниобата лития по центрам рассеяния лазерного излучения (*а*); схема поэтапного прохождения лазерного луча через кристалл (*б*)

Таблица 2.1

Расчета среднего количества ЦР в объеме кристалла ниобата лития

№ узла (столбца) / № строки j	1	2	3	Количество ЦР в строке j
1	n_{11}	n_{12}	n_{13}	Σn_1
2	n_{21}	n_{22}	n_{23}	Σn_2
3	n_{31}	n_{32}	n_{33}	Σn_3
Общее количество ЦР по кристаллу				ΣN

Считается, что проверяемый образец ниобата лития является материалом оптического качества, если средняя плотность центров рассеяния в объеме кристалла $\bar{\rho} < \sim 10$ см$^{-3}$.

2.2.4. Анализ типа и количества дефектов в сильно легированных кристаллах $LiNbO_3$:Mg, выращенных из шихты различного генезиса методами оптической микроскопии

Исследования макро- и микродефектной структуры легированных кристаллов ниобата лития проводили с помощью системы анализа изображения «Thixomet», включающей оптический микроскоп Axio Observer.D1m фирмы «Carl Zeiss», состыкованный через цифровую видеокамеру PixeLink PL-B774U с компьютером, оснащенным программой «ThixometPRO». Кристаллические пластины предварительно шлифовали, полировали и подвергали химическому травлению при комнатной температуре в течение 20 часов в смеси минеральных кислот $HF:HNO_3$ =1:3. В арсенале оптической микроскопии имеется целый ряд методов исследования макро- и микроструктуры кристалла для оценки его качества, в частности: наблюдение в светлом поле, темном поле и с помощью модуля ДИК (дифференциально-интерференционного контраста). Кроме того, для критериальной оценки качества кристаллов необходима методика подсчета количества дефектов (КД) в исследуемом срезе кристалла.

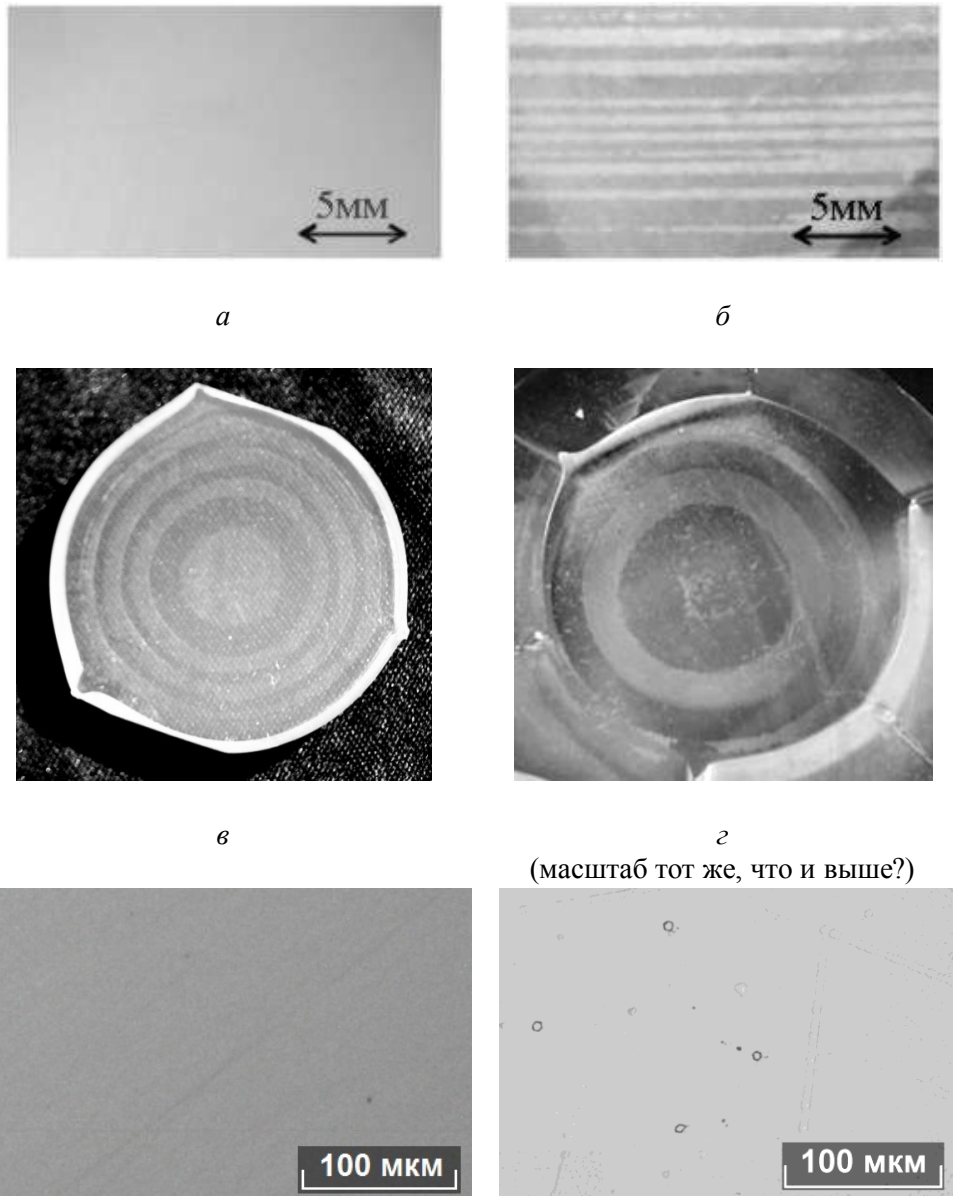
Описываемая методика позволяет сделать количественное сравнение дефектного состояния образца с целью оптимизации режимов ТО и ВТЭДО, оценить влияние параметров синтеза и роста на качество легированных кристаллов. Так, в работе [2] методом сравнения количества дефектов определили степень влияния генезиса шихты на оптическую и концентрационную однородность. Исследования проводили на кристаллах $LiNbO_3$:Mg ([Mg] ≥ 5 мол. %), выращенных методом Чохральского из шихты, (I) синтезированной с использованием твердого прекурсора Nb_2O_5:Mg, полученного путем гомогенном легировании магнием реэкстракта на стадии экстракционного выделения Nb_2O_5 и кристаллов $LiNbO_3$:Mg, (II) выращенных при прямом добавлении оксида магния в шихту перед наплавлением тигля. Суть полуколичественного анализа заключается в автоматическом подсчете дефектов, зафиксированных на панораме изображения исследуемого образца и дальнейшем анализе полученных результатов. Панорама строится с помощью программного комплекса «ThixometPRO», что позволяет охватить большую площадь образца,

не ограничиваясь одним полем зрения, получая тем самым более достоверные данные. У микроскопа Axio Observer.D1m имеется пять объективов: x5, x10, x20, x50 и x100, но оптимальным оказалось использование объектива x20, т.к. меньшее увеличение будет приводить к потере информации, а большее – к повышению трудоёмкости, связанному с меньшим полем зрения (при x20 поле зрения равно 0,31мм^2, а при x50 оно составляет лишь 0.078 мм^2) и, как следствие, большему времени для создания панорамы изображения одной и той же площади. Для проведения анализа выбирали наиболее характерную область кристалла и строили панораму площадью ~ 1 мм^2. Из большого числа вариантов, предлагаемых программных комплексом были выбраны «площадь» и «средний размер» структурной единицы, что в нашем случае означало площадь и средний размер дефекта. После анализа панорамы получали результаты в виде среднего размера дефекта ($d_{ср}$), средней площади дефекта ($S_{ср}$), количества дефектов (n), размера анализируемой площади (S_{Σ}) и площади занимаемой дефектами в процентах к общей площади ($S_{\%}$). Дополнительно рассчитывались плотность дефектов ($\rho_д$), как отношение количества дефектов к S_{Σ}.

Исследование макроструктуры кристаллов $LiNbO_3$:Mg типа I после ТО показало, что на пластинах X-среза отсутствовали не только какие-либо макродефекты (рисунок 2.5 а), но и микродефекты, рисунок 2.5 д. Макроструктура Z-среза гомогенно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Mg после ТО состояла из колец-доменов противоположных знаков, рисунок 2.5 в. Микроструктура Z-среза, представленная на рисунке 2.5 е содержала гексагональные микродомены со средней площадью гексагона ~ 18,4 мкм^2 и с плотностью дефектов $\rho_д$ = 84 мм$^{-2}$, таблица 2.2.

В тоже время в кристаллах $LiNbO_3$:Mg типа II, полученных методом прямого легирования шихты ниобата лития MgO, после ТО на X-срезе наблюдались выраженные полосы роста, (рисунки 2.5 б и 2.6 а), а на Z-срезе были зафиксированы кольца сплошной и рваной форм рисунок 2.5 г. Микроструктура, продемонстрированная на рисунке 2.6 б содержала треугольные микродомены, как единичные, так и в виде скоплений со средней площадью дефекта ~ 60.7 мкм^2 и с плотностью дефектов $\rho_д$ = 272 мм$^{-2}$, таблица 2.2. Из данных подсчета количества дефектов видно, что, в-целом, после ТО дефектная структура кристаллов $LiNbO_3$:Mg типа II, полученных методом прямого легирования, гораздо более развита, чем дефектная структура кристаллов $LiNbO_3$:Mg типа I, полученных методом гомогенного легирования.

Для гомогенно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Mg типа I процедура ВТЭДО привела к выраженному монодоменному состоянию с практически нулевым количеством остаточных доменов. Типичная микроструктура таких кристаллов, представленная на рис. 2.7. При этом следы шлифовки кристаллических образцов в виде царапин после травления в смеси минеральных кислот однозначно демонстрирует отсутствие каких-либо структурных дефектов микронного или субмикронного размера в плоскостях, соответствующих X-срез и Z-срезу. Практическое отсутствие явных микродефектов в структуре кристаллов $LiNbO_3$:Mg типа I не позволило воспользоваться разработанной методикой подсчета количества дефектов.



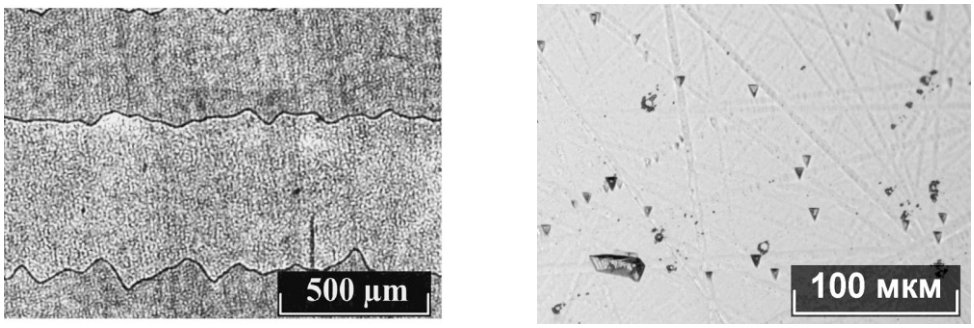
а *б*

в *г*

(масштаб тот же, что и выше?)

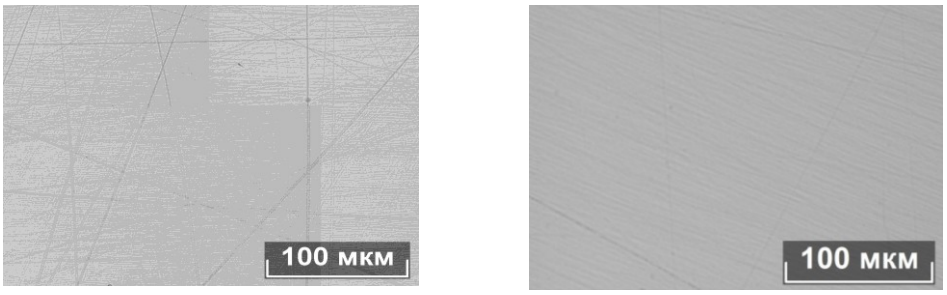
д *е*

Рисунок 2.5. Макроструктура кристаллов $LiNbO_3$:Mg после ТО, полученных с использованием прекурсора Nb_2O_5:Mg (*а* - X-срез, *в*- Z-срез) и путем прямого легирования шихты MgO (*б* - X-срез, *г* - Z-срез). Микроструктура кристалла $LiNbO_3$:Mg, выращенного с использованием твердого прекурсора Nb_2O_5:Mg: *д* – X-срез, *е* – Z-срез. После ТО



а *б*

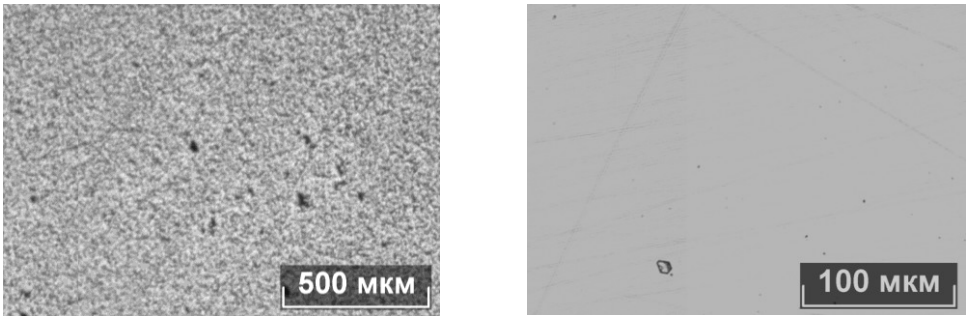
Рисунок 2.6. Микроструктура кристаллов $LiNbO_3$:Mg прямого легирования шихты MgO после ТО: X-срез (*а*) и Z-срез (*б*)



а *б*

Рисунок 2.7. Микроструктура кристалла $LiNbO_3$:Mg типа I, полученного с использованием прекурсора Nb_2O_5:Mg, после ВТЭДО: *а* –X-срез, *б* – Z-срез.

Кристалл $LiNbO_3$:Mg типа II после ВТЭДО полностью избавился от макродефектов, таких как полосы роста на X-срезе, сравните рисунки 2.5 б, 2.6 а и рисунок 2.8 а. В тоже время, на Z-плоскости после травления наблюдались отдельные гексагональные микродомены со средним размером 3.5 мкм, рисунок 2.8 б.



а *б*

Рисунок 2.8. Микроструктура кристаллов $LiNbO_3$:Mg типа II прямого легирования, после ВТЭДО: X-срез (*а*) и Z-срез(*б*)

Таблица 2.2

Результаты подсчета количества дефектов после ТО и ВТЭДО в Z-срезах кристаллов $LiNbO_3$:Mg, выращенных из шихты различного генезиса

Способ легирования	Способ обработки	d, мкм	$S_{ср}$, мкм^2	S_{Σ}, мм^2	$\rho_д$, мм$^{-2}$	$S_{\%}$, %
Гомогенное легирование шихты ниобата лития (тип I)	После ТО	2,28	18,4	1,7	84	0,04
	После ВТЭДО	Микродефекты отсутствуют				
Прямое легирование шихты ниобата лития (тип II)	После ТО	9,94	60,7	2,28	272	1,13
	После ВТЭДО	3,5	16,3	1.73	13	0,02

Оценка количества центров рассеяния в единице объема кристалла после ВТЭДО показала гораздо более высокое оптическое качество гомогенно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Mg типа I по сравнению с кристаллами $LiNbO_3$:Mg типа II, полученными методом прямого легирования. В первом случае центры рассеяния в объеме кристалла полностью отсутствуют, а во втором случае количество центров рассеяния в объеме кристалла составляет ~ 7 см$^{-3}$.

Таким образом, по данным оптической микроскопии кристаллы $LiNbO_3$:Mg типа I менее дефектны в сравнении с кристаллами $LiNbO_3$:Mg типа II. С помощью метода подсчета дефектов установлено, что уровень дефектности гомогенно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Mg типа I после промежуточной ТО численно сопоставим с уровнем дефектности кристалла $LiNbO_3$:Mg типа II, выращенного с использованием прямого добавления MgO в шихту ниобата лития, после проведения процедуры ВТЭДО, таблица 2.1.

2.3. Классификация дефектов в кристаллах ниобата лития

В работах [4, 5] причины возникновения макро- микродефектов в кристаллах в процессе роста подразделяют на два основных типа: технологические и фундаментальные. В тех же источниках было отмечено, что ростовая техника к 80-м – 90-м годам XX века усовершенствовалась настолько, что ее вкладом в формирование дефектной структуры можно пренебречь при условии технически грамотного ее использования. Поэтому основные усилия необходимо уделить изучению взаимодействия между входящими в состав кристалла химическими элементами, начиная с этапа подготовки исходных компонентов для синтеза шихты. Так, в наших работах [6, 7] было показано, что генезис шихты оказывает заметное влияние на дефектность структуры и физические свойства монокристаллов $LiNbO_3$:Mg.

Перед тем, как изучать влияние состава, предыстории получения шихты, условий роста и режимов ВТЭДО на дефектную структуру монокристаллов ниобата лития, сначала требуется классифицировать наблюдаемые дефекты. Такие макродефекты как «нити», двойники, граненость, винтовые дислокации и ячеистая структура, наблюдаемые в кристалле невооруженным глазом и делающим невозможном их использования в оптических устройствах и многих устройствах электронной техники исследованы ранее. Найдены причины их появления и разработаны рекомендации как избежать подобных дефектов. В этой настоящей главе основное внимание будет уделено дефектам более низкого масштабного уровня, которые в последнее время стали объектами интенсивного изучения благодаря появлению исследовательской техники высокого разрешения [8-10].

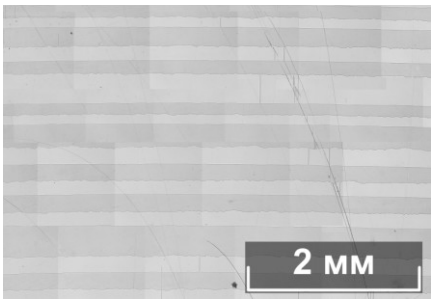
Классифицировать дефекты можно по нескольким категориям. В настоящей главе приведена классификация по размерам: макро-, мезо- и микроуровень, а также попутно обсуждается природа этих дефектов. Стоит упомянуть, что любая классификация проходит по довольно условным критериям. Так, например, единичные микродефекты с размерами ~ 10 мкм относятся к микроуровню и для некоторых приложений кристаллов ниобата лития могут быть игнорируемы. В тоже время их скопления, размер которых может достигать другого порядка измерения (~ 100 мкм) уже влияют на практически значимые характеристики оптических элементов и устройств электронной техники и делают данный кристалл ниобата лития непригодным для практического использования.

2.3.1. Дефекты макроуровня сильно легированных кристаллов ниобата лития

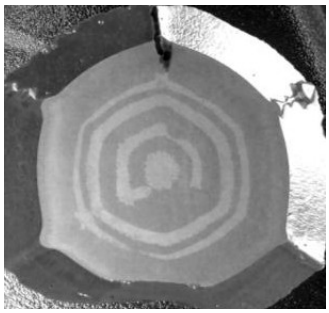
На рисунке 2.9 представлены самые распространенные макродефекты кристаллов ниобата лития (*полосы роста и кольца роста*). От подобных дефектов достаточно сложно избавиться, поскольку они являются аддитивным результатом физико-химических свойств расплава и сегнетоэлектрических свойств кристалла ниобата лития. Так, *кольца и полосы роста* являются следствием отклонения от термодинамических условий роста (слишком высокие скорости роста, очень большой градиент температур на фронте кристаллизации и т.п.), а в легированных кристаллах ниобата лития, как правило, являются еще и следствием сегрегации примеси. Возникающая в последнем случае диффузионно-дефектная структура закрепляется при охлаждении от температуры кристаллизации до температуры ниже $T_{Кюри}$. Кристалл при этом разбивается на отдельные домены в номинально чистом кристалле в достаточно произвольном порядке, когда положение границ макродоменов определятся, главным образом, существующими в кристалле механическими напряжениями. В сильно легированных кристаллах ниобата лития макродоменные границы располагаются (закрепляются), как правило, в пространственной области, соответствующей значительным градиентам концентрации легирующей примеси. Отжиг выше $T_{Кюри}$ (ТО) способствует откреплению доменных границ и термоактивирует выравнивающие концентрацию примеси диффузионные процессы в кристалле ниобата лития. То есть, высокие температуры при проведении процедуры ВТЭДО необходимы для гомогенизации состава кристалла, а приложение электрического поля – для переключения доменов, то есть формирования монодоменного состояния образца. Более подробно оптимизация параметров ВТЭДО сильно легированных кристаллов ниобата лития $LiNbO_3$:Zn будет обсуждена ниже.

Еще одним типом макродефектной структуры является, продемонстрированная на рис. 2.10 на примере крупногабаритного (80 мм в диаметре) сильно легированного кристалла $LiNbO_3$:Zn, «ячеистая структура». Этот дефект не обратим никакими методами термической или электротермической обработки. Он возникает, обычно, на торцах крупногабартных сильно легированных кристаллов ниобата лития. Причиной его появления является, по-видимому, преимущественая сегрегация примеси, по определенным кристаллографическим направлениям, сопровождающаяся существенными механическими напряжениями, приводящими к появлению ячеистой структуры в процессе послеростового охлаждения кристалла. Существеная связь процессов формирования ячеистой структуры с симметрией кристалла хорошо видна на рисунке 2.10 б, где угол между отдельными элеменами дефектной

макроструктуры (~ 120 градусов) соответствует углам оси симметрии третьего порядка. Повышенная сегрегация примеси на торцах крупногабаритного сильно легированного кристалла $LiNbO_3$:Zn обусловлена, вероятно, тем, что коэффициент распределения примеси в таких кристаллах (по крайней мере, в области высоких концентраций примеси в расплаве) существенно меньше единицы (~ 0.75 – 0.65). В этом случае, при выращивании крупногабаритного кристалла и, как следствие, кристаллизации значительной доли расплава на фронте кристаллизации происходит накопление примеси, максимальное на финальной стадии выращивания кристалла перед его отрывом от расплава.

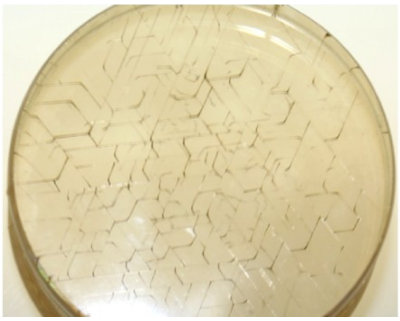


а

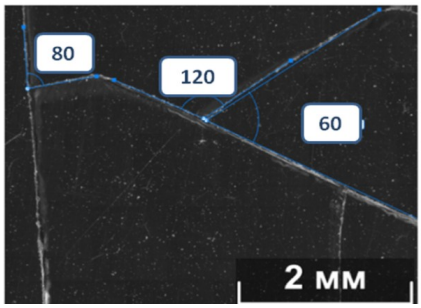


б

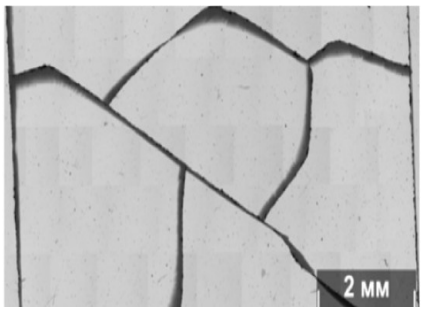
Рисунок 2.9. Дефекты макроуровня сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Mg ([Mg] = 4 мол. %): X-срез (*а*); Z-срез (*б*). После ТО



а



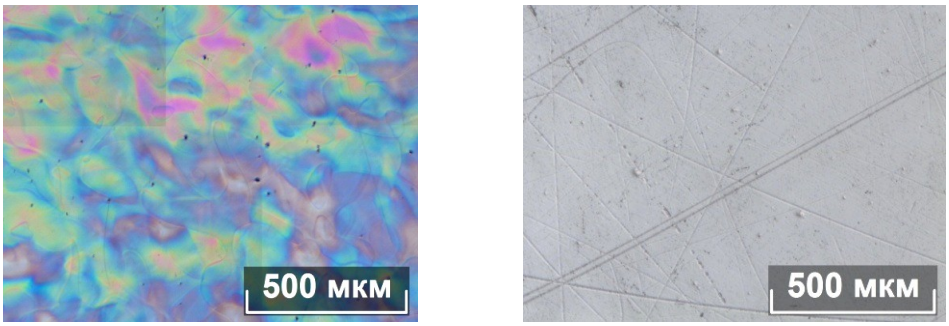
б



в

Рисунок 2.10. Ячеистая структура на торце крупногабаритной були $LiNbO_3$:Zn. Наблюдение: в светлом поле (*а*), темном поле (*б*) и в режиме ДИК (*в*)

На рисунке 2.11 показан еще один макродефект, наблюдаемый только с помощью модуля дифференциально-интерференционного контраста (ДИК). Наиболее ярко он проявился в кристаллах ниобата лития $LiNbO_3$:B. Менее выражено он также наблюдался и в кристаллах ниобата литиялегированными другими элементами. Мы предполагаем, что это данная оптическая неоднородность, вызвана высокой вязкостью расплава вследствие добавления в него таких сильных комплексообразователей как бор либо высокой концентрацией легирующего элемента, способствующей образованию большого количества разнообразных ионных комплексов-кластеров в расплаве. Во всех случаях данный дефект легко устранялся после проведения процедуры ВТЭДО, что и показано на рисунке 2.11.



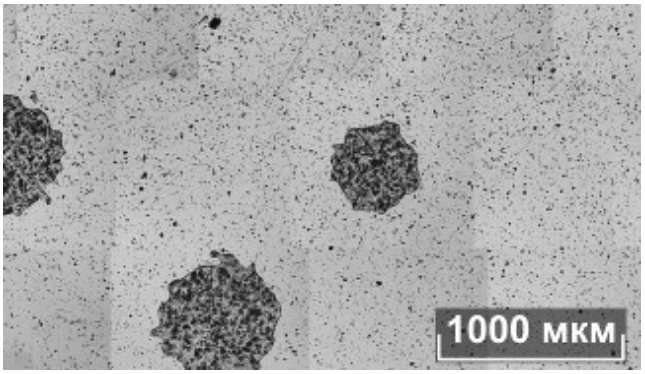
а б

Рисунок 2.11. Микроструктура пластин $LiNbO_3$:B. Наблюдение режиме ДИК х5: после ТО (*а*), после ВТЭДО (*б*)

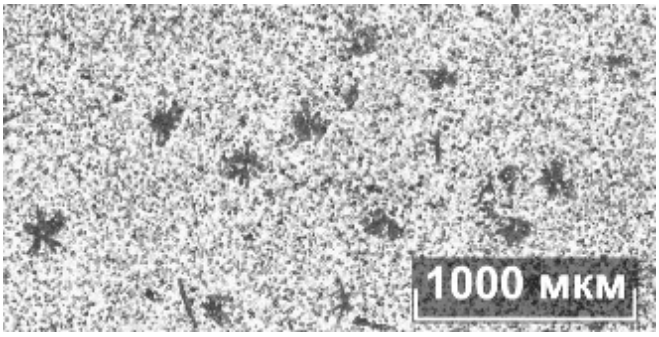
Следующий вид дефектов, относящийся к макроуровню, по своим относительным размерам имеет наибольшее влияние на весь объем кристалла. Так, на рисунке 2.12 а показана область механических напряжений, возникшая в процессе выращивания кристалла в результате аварийного изменения технологических параметров ростовой установки. Как правило, это резкое изменение тепловых условий кристаллизации, связанное с кратковременным отключением электроэнергии или прекращением подачи охлаждающей воды. Данный тип макродефектов, однажды возникший в кристалле, не устраним методами термической или электротермической обработки. Однако, если появление области механических напряжений вызвано концентрационными градиентами в объеме кристалла, то при правильно выбранных условиях ПО и ТО (как правило, это повышение температуры отжига, уменьшение скорости нагрева и охлаждения кристалл) можно выровнять концентрацию примеси в объеме кристалла, что, с большой степенью вероятности, может привести к исчезновению подобных дефектов.

Наличие в сильно легированном кристалле ниобата лития дефектов в виде второй фазы, как показано на рисунках 2.12 б, в относят, как правило, к мезоуровню. Однако, в некоторых случаях при большом объеме второй фазы данный дефект можно отнести и к макроуровню. В таком случае данный кристалл, строго говоря, уже не будет соответствовать термину монокристалл. Если вторая фаза присутствует в сравнительно небольшом количестве, то ее можно «растворить» в процессе ВТЭДО за счет происходящего твердофазного электролиза путем применения повышенных значений тока монодоменизации.

а



б



в

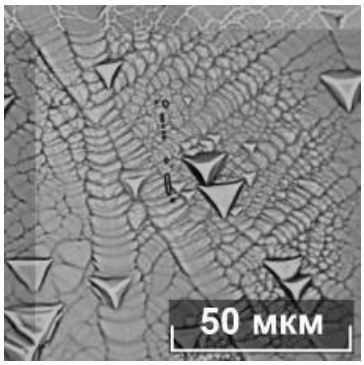
Рисунок 2.12. Объемные макродефекты в сильно легированных кристаллах ниобата лития: область механических напряжений в кристалле $LiNbO_3$:(Mg; Fe) ([Mg]=5.15 мол. % [Fe]=0,005мол. %). Z-срез, гомогенное легирование. (*а*); выделение второй фазы в кристалле $LiNbO_3$:Zn ([Zn] = 4.74 мол. %). Z-срез гомогенное легирование. (*б*); выделение второй фазы в кристалле $LiNbO_3$:Zn ([Zn]=4.68 мол. %). Z-срез, прямое легирование (*в*). После ВТЭДО

2.3.2. Дефекты мезоуровня сильно легированных кристаллов ниобата лития

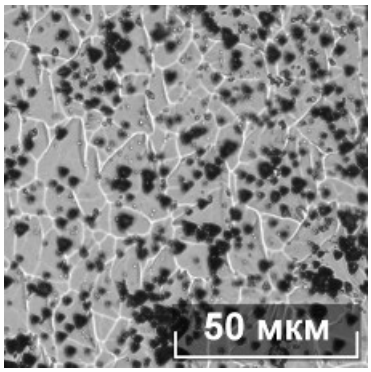
Следующая группа дефектов мезоуровня, представленная на рисунке 2.13, может быть объединена под общим названием: микронеоднородности. Эта группа дефектов характеризуется тем, что имеет локальный характер с размерами до ~ 100 мкм и наблюдать ее можно с помощью оптического или зондового микроскопа на предварительно полированной и химически протравленой поверхности образца. Одним из представителей этой группы дефектов является так называемая «сетка», отчетливо наблюдаемая на рисунках 2.13 а и б. Подобная «сетка» состоит из ячеек, размеры и направленность которых отражают структурную однородность или неоднородность кристалла. Если ячейки «сетки» имеют приблизительно равную величину и форму, как показано на рисунке 2.13 б, то можно сделать вывод о том, что матрица, в целом, в основном своем объеме однородна. Такому кристаллу для устранения скоплений треугольных микродоменов требуется лишь дополнительная электротермическая обработка.

Структура, продемонстрированная на рисунке 2.13 а принадлежит к кристаллу после ТО, то есть кристаллу который не проходил процедуры ВТЭДО. Такие «сетки» треугольных микродоменов, как правило, фиксируются в сильно легированных кристаллах $LiNbO_3$:Zn с пороговыми (~ 6.5 – 6.8 мол. % ZnO в расплаве) и запороговыми (> 6.8 мол. % ZnO в расплаве) концентрациями легирующей примеси. При сравнительно низких концентрациях легирующей примеси подобные дефекты не наблюдаются.

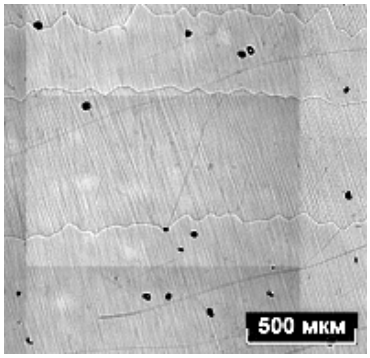
Еще один вид уровня дефектов мезоуровня показан на рисунке 2.13. Такие дефекты получили название «пятнистость». По-видимому, это проявление химической неоднородности, своего рода предшественника появления в сильно легированном кристалле ниобата лития второй фазы. После проведения процедуры ВТЭДО этот дефект в большинстве случаев полностью исчезает.



а



б



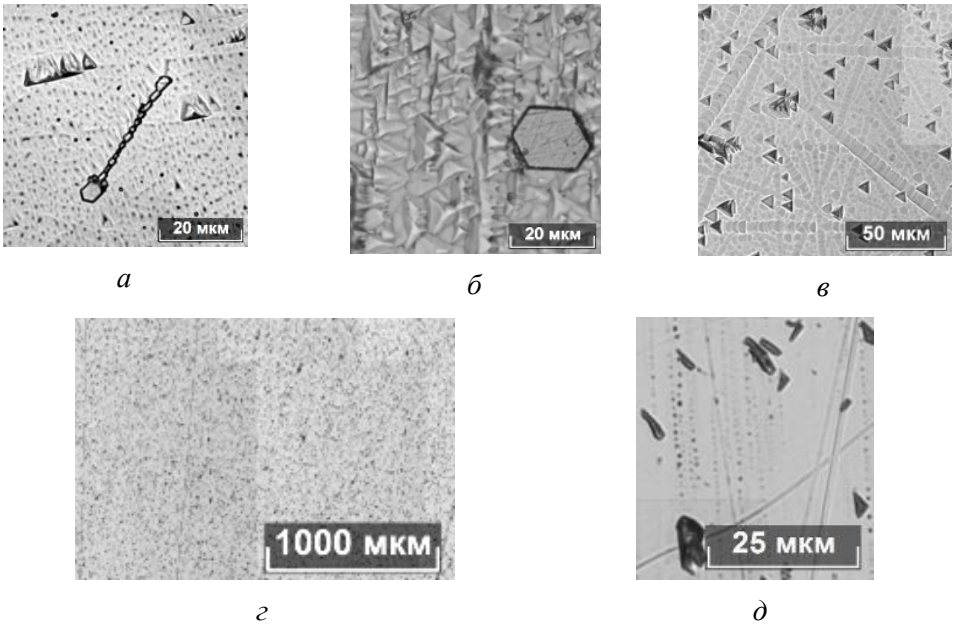
в

Рисунок 2.13. Дефектная структура мезоуровня в сильно легированных кристаллах ниобата лития: Структурная микронеоднородность в кристалле $LiNbO_3$:Zn ([Zn] = 6.5 мол. %). Z-срез, гомогенное легирование. После ТО (*а*); Скопление треугольных микродоменов и «сетка» в кристалле $LiNbO_3$:Zn ([Zn]=4.69 мол. %). Z-срез, гомогенное легирование. После ВТЭДО (*б*); «Пятнистость» в кристалле $LiNbO_3$:Zn ([Zn]=5.2 мол. %). X- срез, прямое легирование. После ВТЭДО (*в*)

2.3.3. Дефекты микроуровня сильно легированных кристаллов ниобата лития

Последнему из рассматриваемых масштабных уровней дефектности соответствует группа дефектов, которая характеризует качество структуры кристаллов ниобата лития на микроуровне, рисунок 2.14. Размеры подобных дефектов не превышают размера ~ 10 мкм для треугольных микродоменов и ~ 20 мкм для многоугольных микродоменов, имеющих более трех углов. Природа происхождения таких дефектов, как правило, не ростовая. Причиной их формирования, по-видимому, является неправильно проведенная процедура монодоменизации - ВТЭДО. По своей сути любой подобный дефект - это один и тот же структурный элемент, а именно: – микродомен (МД – общее название микродоменов без указания формы). С образования подобных МД, по сути, начинается переключение спонтанной поляризации (монодоменизация), то есть прорастание положительно заряженного домена (z+) в отрицательно заряженном (z-) домене, служащим матрицей, либо наоборот прорастание отрицательно заряженного домена (z-) в положительно заряженном (z+) макродомене. Установлено, что многоугольные микродомены, как правило, формируются в более совершенной части кристаллической матрицы, а треугольные - в более дефектной ее области. Таким образом, по количеству и типу подобных микродефектов можно судить об эффективности процедуры ВТЭДО. На рисунке 2.14 а зафиксированы, как треугольные микродомены, образующие цепочку, так и многоугольные микродомены (отдельные и в виде скоплелний). Наличие таких микродефектов однозначно показывает, что кристаллическая матрица является структурно неоднородной и для снижения ее дефектности требуется изменение процедуры ВТЭДО (например, дополнительная высокотемпературная выдержка перед подключением тока, увеличение первоначального тока или увеличение длительности ВТЭДО в условиях приложения электрического напряжения). Наличие скоплений мелких микродоменов с размерами ~ < 1 мкм (рисунок 2.14 а и г), которые даже не приобрели определенной геометрической формы, является свидетельством раннего отключения тока при проведении ВТЭДО, когда процесс переключения доменов был еще активен. Представленная на рисунке 2.14 б структура на первый взгляд выглядит сильно дефектной. Однако, наличие многоугольных в ней микродоменов и строгая направленность цепочек треугольных микродоменов говорит о довольно упорядоченном состоянии кристаллической матрицы. Здесь для формирования монодоменного состояния кристалла требуется дополнительное время высокотемпературного отжига перед подачей напряжения и, возможно, увеличение значения первоначального напряжения, подаваемого на кристалл.

На рисунке 2.14 в зафиксированы скопления треугольных микродоменов, которые являются, скорее всего, ростовыми дефектами (несмотря на то, что единичный треугольный микродомен - следствие не оптимально проведенной процедуры ВТЭДО). Под термином «ростовой дефект» здесь подразумеваются не технологические параметры роста, а этапный (временной) момент появления микродефекта. Причиной его формирования может являться либо недостаточная химическая гомогенность исходной шихты, либо слишком малое время выдержки расплава перед затравливанием. В большинстве случаев подобные дефекты можно устранить длительными высокотемпературными выдержками кристалла.



а *б* *в*

г *д*

Рисунок 2.14. Дефекты микроуровня в сильно легированных кристаллах ниобата лития: микроструктура кристалла $LiNbO_3$:Mg ([Mg] =3 мол. %). Z-срез, прямое легирование. После ВТЭДО. Треугольные и многоугольные микродомены представлены в виде цепочек (*а*); микроструктура кристалла $LiNbO_3$:Mg ([Mg] = 4 мол. %. Z- срез, прямое легирование. После ВТЭДО. Представлены треугольные и многоугольный микродомены (*б*); микроструктура кристалла $LiNbO_3$:Zn ([Zn] = 4.69 мол. %). Z- срез, гомогенное леглирование. Треугольные микродомены представлены в виде скоплений (*в*); микроструктура кристалла $LiNbO_3$:Zn ([Zn]=4.74 мол. %). Z-срез, гомогенное леглирование. После ВТЭДО. Z-срез (*г*) и X-срез (*д*). На Z- срезе представлены плохо сфомированные треугольные микродомены малого размера

Кроме того, установлено, что сами микродомены являются сложными образованиями (рисунок 2.15) и имеют еще более тонкую структуру [11]. На рисунке 2.15 отчетливо видно разбиение гексагонального микродомена размером 1.6 мкм (а, следовательно и монокристалла ниобата лития, легированного Gd) на наноструктурные слои в направлении полярной оси Z.

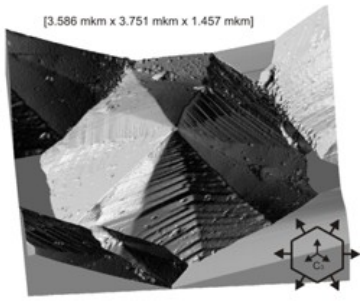
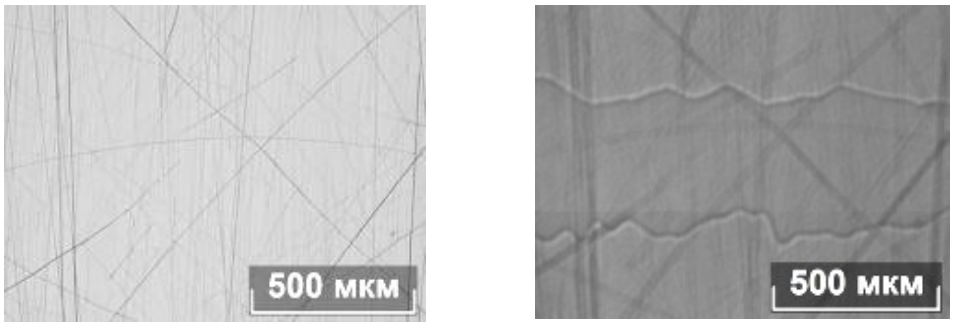


Рисунок 2.15. Изображение структуры микродомена в легированном кристалле ниобата лития $LiNbO_3$: Gd, [Gd]= 0.44 мас. %): гексагональный микродомен размером 1.6 мкм на плоскости Z. Изображение получено с помощью атомно-силового микроскопа СММ-2000

2.3.4. Некоторые особенности дефектной структуры сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn

При исследовании кристаллов $LiNbO_3$:Zn было обнаружено явление, наблюдаемое только в кристаллах, легированных цинком. Если фокус светового луча микроскопа направить не на поверхность, а вглубь пластины, то будет наблюдаться объемная структура, которая не видна на плоскости. В частности, на плоскости не видны полосы роста (или доменная структура), рисунок 2.16. Травление нисколько не увеличивает контрастность данного изображения, что можно объяснить одинаковой скоростью травления структурных элементов.



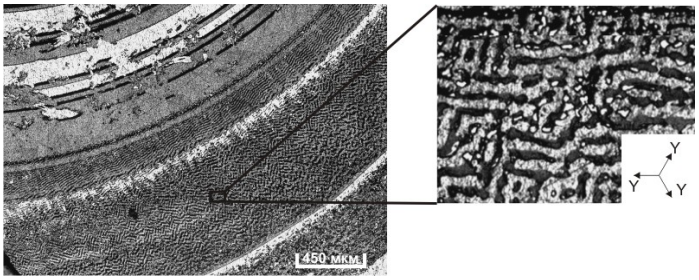
а *б*

Рисунок 2.16. Дефектные структуры в объеме сильно легированного кристалла $LiNbO_3$:Zn: фокус микроскопа на поверхности пластины (*а*); фокус микроскопа вглубине пластины (*б*)

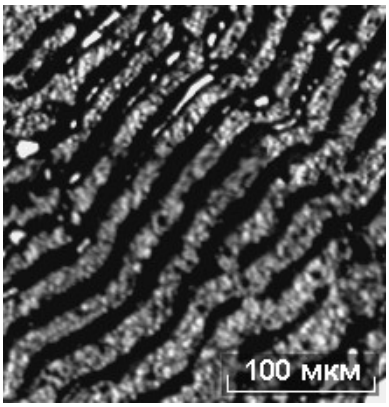
2.3.5. Самоподобные микро- и наноструктуры фрактального типа в легированных монокристаллах ниобата лития

Процесс выращивания кристаллов ниобата лития из расплава методом Чохральского проходит всегда в большем или меньшем удалении от состояния термодинамического равновесия. Анализ процессов выращивания монокристаллов методом Чохральского и дальнейшее изучение их ростовой структуры позволяет базировать описание результатов на экспериментально обнаруживаемой способности исследуемой системы к самоорганизации. Для этого существует необходимая предпосылка в виде потока тепловой энергии, поступающего из внешнего источника и диссипируемого системой. Благодаря потоку внешней энергии система становится активной, то есть приобретает способность к автономному образованию структур [12]. При неравновесной кристаллизации расплава происходит образование сложных неравновесных микро- и наноструктур, в большинстве случаев не вполне точно пространственно воспроизводимых от эксперимента к эксперименту. Образования микро- и наноструктур в монокристаллах в области сравнительно низких температур ($T_{комн} < T < 150°$ C) может происходить и в случае потока внешней энергии, подводимого в виде больших доз ионизирующего излучения (γ-излучения) высокой мощности.

Так, доменные микроструктуры, представленные на рис. 2.17 а, были обнаружены в кристаллах ниобата лития, легированного Tm, выращенного в технологических условиях, приближенных к стационарным условиям.



а



б

Рисунок 2.17. Самоподобные доменные микроструктуры фрактального типа: а) пространственно ориентированные вдоль трех Y-направлений гексагональной кристаллографической установки в плоскости Z исходно полидоменного кристалла ниобата лития, легированного $LiNbO_3$:Tm ([Tm] = 1.8 мас. %) (*а*); пространственно ориентированные вдоль одного направления оси Y гексагональной кристаллографической установки в плоскости Z номинально чистого монокристалла ниобата лития, облученного большой ($5 \cdot 10^8$ рад) дозой γ-излучения. Изображения получены при помощи анализатора изображения Thixomet®

Судя по локализации в кристалле области, занятой подобной структурой (ближе к торцу и на боковой периферии були), кристалл $LiNbO_3$:Tm рос с неровной фазовой границей, наклоненной к направлению роста вдоль оси Z, рисунок 2.17 а. К концу процесса, из-за понижения уровня расплава в тигле при достаточно высокой концентрации легирующей примеси, могли возникнуть флуктуации микроскопической скорости роста в условиях стационарного макроскопического переноса. При критической величине переохлаждения межфазной границы атомы примеси, диффундировавшие из расплава к межфазной поверхности, адсорбировались и занимали наиболее благоприятные для роста участки, в том числе и края ступеней, совпадающие в данном случае с направление ромбоэдрических граней, имеющих большую скорость роста [13]. Таким образом, говоря языком синергетики, происходит достижение системой критического состояния (точки бифуркации), в системе становится возможным образование новых упорядоченных диссипативных структур. Доменные микроструктуры, представленные на рисунке 2.17 а,

обладают свойствами самоподобия на различных масштабных уровнях и были идентифицированы нами как фракталы с величиной фрактальной размерности 2.41, которая определялась по известной методике фрактального анализа [12]. Самоподобные доменные микроструктуры фрактального типа пространственно ориентированны вдоль трех Y-направлений гексагональной кристаллографической установки. Такая пространственная самоорганизация доменов связана, по-видимому, с закреплением (пиннингом) доменных стенок на дефектах, возникающих при неравновесной кристаллизации легированного расплава: градиентах распределения примеси, а также дислокациях, расположение которых в целом повторяет, в соответствии с принципом Кюри, симметрию монокристалла ниобата лития. Самоподобные доменные микроструктуры фрактального типа пространственно ориентированные вдоль одного направления оси Y гексагональной кристаллографической установки обнаружены также в номинально чистых монокристаллах $LiNbO_3$, облученных большими дозами γ-излучения, рисунок 2.17 б.

Методы фрактальной геометрии, в отличие от кристаллографии, позволяют вести исследование разупорядоченных структур при соблюдении условия повторяемости элементов. Общей характеристикой фрактальных структур является то, что они формируются вдали от термодинамического равновесия, поскольку это диссипативные структуры, возникающие при высоких потоках энергии. [14,15]. Синергетический подход позволяет применять к полученным микро- и наноструктурам методы фрактального анализа [16], то есть, рассматривать доменные микроструктуры и наноструктуры, возникающие в области их пространственного расположения, как регулярные фрактальные самоподобные структуры, являющиеся продуктом самоорганизации в открытой системе [12]. Так, в существенно нестационарных тепловых условиях нами были получены легированные кристаллы ниобата лития с регулярными доменными структурами (РДС), шаг которой определялся соотношением скоростей вытягивания и вращения кристалла и составлял от ~ 100 до 1 мкм, рисунок 2.18 [11].

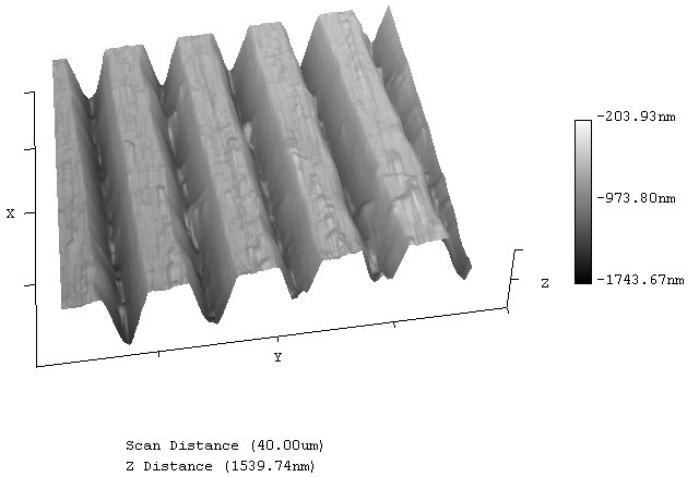
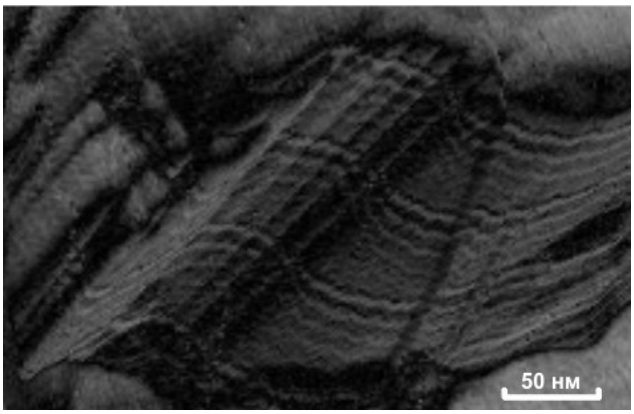


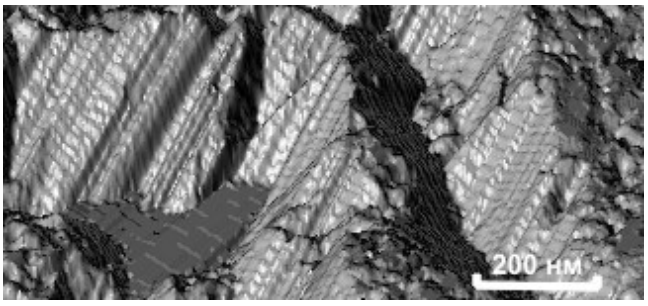
Рисунок 2.18. Изображение регулярной доменной структуры в монокристалле $LiNbO_3$:Er ([Er] = 2.71 мас. %), полученное при помощи атомно-силового микроскопа Nano-R

Методом атомно-силовой микроскопии в легированных кристаллах ниобата лития, в пространственной области расположения периодических регулярных доменных структур обнаружены периодические наноразмерные структуры фрактального типа с шагом от 10 до 100 нм. Причем периодическое разбиение происходит как в направлении параллельном, так и в направлении перпендикулярном полярной оси кристалла. Таким образом, в кристалле возникают периодические структурные образования объемом в несколько сотен элементарных ячеек, рисунок 2.19.

Обнаруженные структуры имеют явные признаки пространственной самоорганизации. Эти структуры обладают свойствами самоподобия на разных масштабных уровнях и могут быть идентифицированы, как фракталы. Была рассчитана фрактальная размерность для разных масштабных уровней. Алгоритм расчета фрактальной размерности поверхности описан в работе [12].



а



б

Рисунок 2.19. Периодические наноразмерные структуры фрактального типа, регистрируемые на отрицательной доменной стенке домена РДС в кристалле $LiNbO_3$: Gd ([Gd] = 0.44 мас. %). Изображение получено с помощью атомно-силового микроскопа СММ-2000 после травления образца в смеси HF и HNO_3

Для периодической структуры, изображенной на рис. 2.19 фрактальная размерность составляет FD=2.140±0.009.

2.4. Оптимизация режимов ВТЭДО сильно легированных кристаллов нитобата лития

Для сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn ВТЭДО состоит, как было показано выше из шести основных этапов и регулируется следующими параметрами:

1. Максимальная температура выдержки перед подключением электрического напряжения ($T_{выд}$)
2. Продолжительность выдержки при заданной температуре $T_{выд}$ до приложения электрического поля ($t_{выд}$).
3. Продолжительность выдержки при заданной температуре $T_{выд}$ после подключения электрического напряжения ($t_{выд\ u}$).
4. Значения тока монодоменизации I и первоначального напряжения монодоменизации U.
5. Скорость охлаждения кристалла под током $V_{охл\ I}$
6. Температура отключения электрического поля ($T_{откл}$).

Скорости нагрева до $T_{выд}$ ($V_{нагр}$) и охлаждения после отключения электрического поля $V_{охл}$ составляли ~ 50 град/час.

Оптимизации режимов ВТЭДО сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn заключается в следующем:E

а). Максимальную температуру выдержки образца перед подключением электрического напряжения ($T_{выд}$) следует выбирать после проведения ДТА этого образца, рисунок 2.20. Оптимальная $T_{выд}$ расположена на нисходящей кривой пика плавления (рисунок 2.20) на ~ ½ его высоты. При более низких температурах большинство ростовых дефектов сохраняются даже при длительных выдержках (рисунок 2.20 а), а при более высоких в кристалле начинают происходить предплавильные явления, что хорошо отображено на рисунке 2.20 б. Кроме того, области кристалла с высокой концентрационной неоднородностью либо большой концентрацией структурных дефектов могут иметь более низкую температуру плавления, что приводит к фазовому переходу первого рода, то есть локальному плавлению.

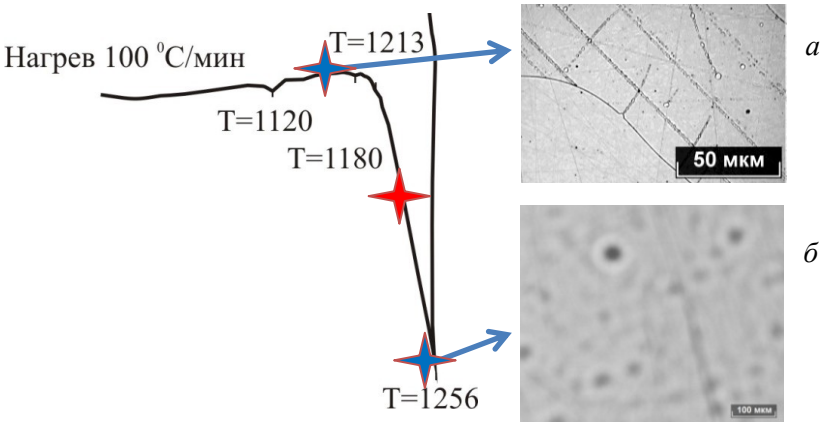
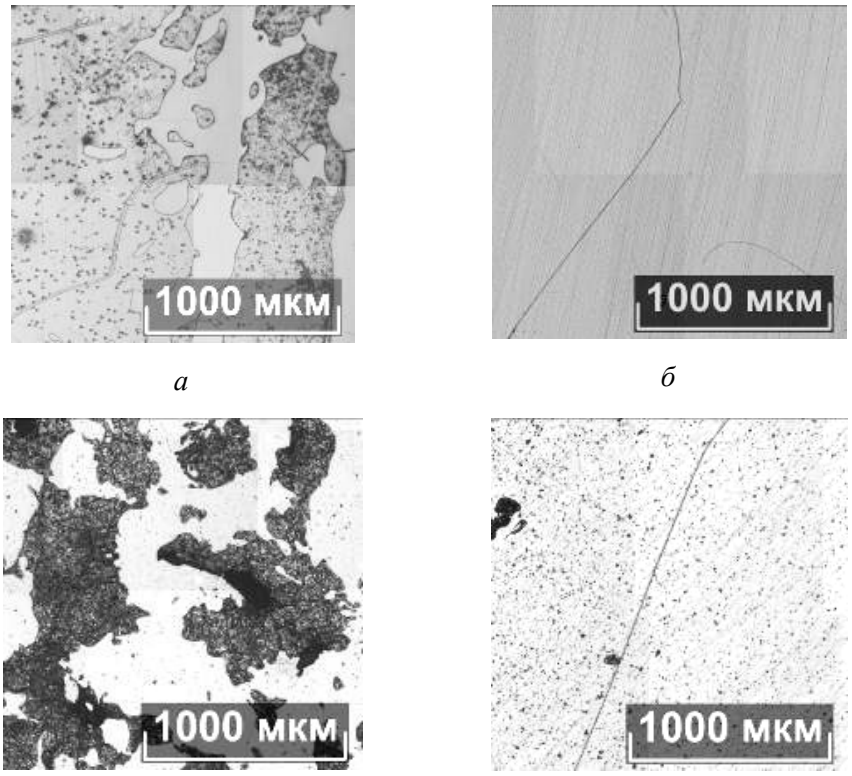


Рисунок 2.20. Термограмма ДТА кристалла $LiNbO_3$:Zn ([ZnO] = 3.43 мол. %): микроструктура пластины $LiNbO_3$:Mg срез Z ([MgO] = 3 мол. %). Z- срез, прямое легирование. После ВТЭДО при $T_{выд}$ ниже температуры ½ пика ДТА (*а*); микроструктура пластины $LiNbO_3$:Mg (MgO] = 4.77 мол. %). X-срез, гомогенное легирование. После ВТЭДО при $T_{выд}$ выше температуры ½ пика ДТА (*б*)

б) Продолжительность выдержки при заданной температуре без приложения электрического поля. ($t_{выд}$) выбирается с учетом режимов предшествующей ТО кристалла. Так, например, если ТО проводилась при температуре ~ 1230°С в течении 15 часов, то $t_{выд}$ должна быть более ~ 4 часов. При температуре ТО ~ 1240°С в течении 15 часов, то $t_{выд}$ ~ 4 часа будет вполне достаточной.

в) Значения тока и напряжения при проведении процедуры ВТЭДО зависят от концентрации примеси. При сравнительно небольших концентрациях примеси, когда кристалл не склонен к образованию вторых фаз начальное напряжение ≤5 В является достаточным с учетом предварительной длительной выдержки кристалла без приложения электрического напряжения. Но, например, для кристаллов $LiNbO_3$:Zn со сравнительно высоким содержанием примеси начальное напряжение должны быть > 5В. Подключение электрического напряжения приводит к твердофазному электролизу кристалла, что благотворно влияет на распределение собственных и примесных элементов по кристаллу, подавляя образование вторых фаз на торцах кристаллических буль. При этом продолжительность выдержки при температуре $T_{выд}$ после подключения электрического напряжения ($t_{выд\ ц}$) не должна превышать 1.5 часа.

г) Скорость охлаждения кристалла под током должна составлять ~ 20град/час.



а *б*

в *г*

Рисунок 2.21. Микроструктура кристаллов $LiNbO_3$:Zn: кристалл (1) после ТО (*а*) и ВТЭДО (*б*); кристалл (2) после ТО (*в*) и ВТЭДО (*г*)

На рисунке 2.21 приведена микроструктура двух кристаллов $LiNbO_3$:Zn с разной концентрацией цинка: (1) [ZnO] = 5.01 мол. % и (2) [ZnO] = 5.23 мол. % после ТО и ВТЭДО. Несмотря на то, что разница концентраций примеси в кристаллах (1) и (2) сравнительно не велика, их микроструктура отличается достаточно сильно. Так, микроструктура кристалла (1) содержит незначительный объём второй фазы и остаточные домены, а кристалл (2) имеет полноценную двухфазную структуру. В целом, режимы ВТЭДО кристаллов $LiNbO_3$:Zn (1) и (2) близки (таблица 2.2). Вследствие разности концентраций примеси закономерно получаем разный результат: для кристалла $LiNbO_3$:Zn (1) выбранный режим ВТЭДО оказался оптимальным для бездефектного состояния, а для кристалла $LiNbO_3$:Zn (2) - нет.

д) Температура отключения электрического поля ($T_{откл}$) должно быть такой, что значение тока, проходящего через кристалл приближалось к нулю. В противном случае это приведет к начальной стадии обратной переполяризации в виде образования микродоменов, как это хорошо видно на рисунке 2.14 г и д.

Необходимо отметить важность предварительной ТО, поскольку температура $T_{то}$, при которой она проводится, способствует не только снятию механических напряжений, но и совершенствованию структуры ввиду того, что природа и механических напряжений и структурных дефектов во многом одна и та же. Температура $T_{то}$ должна быть не ниже, чем температура $T_{выд}$ при проведении ВТЭДО. В противном случае заниженное значение температуры $T_{то}$ может проявиться на конечном результате всех послеростовых термических и электротермических обработок кристалла.

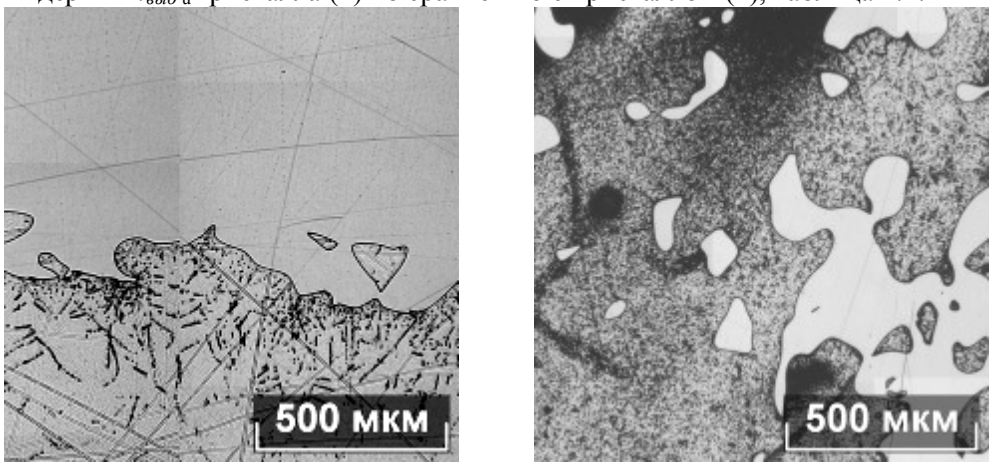
Таблица 2.2

Режимы ТО и ВТЭДО кристаллов $LiNbO_3$:Zn с разной концентрацией примеси

	Режим ТО	Режим ВТЭДО
Кристалл (1), [ZnO] = 5.01 мол. %	1230°C, 15 часов	$T_{выд}$ = 1243°C, $t_{выд}$ = 3 часа 40мин; U = 5В; I = 4 мА; $t_{выд\ u}$ = 25 мин, $T_{откл}$ = 897°C при I = 0.2мА.
Кристалл (2), [ZnO] = 5.23 мол. %	1240°C, 15 часов	$T_{выд}$ = 1243°C, $t_{выд}$ = 1 час; U = 5В; I = 4 мА; $t_{выд\ u}$ = 1 час, $T_{откл}$ = 897°C при I = 0 мА.

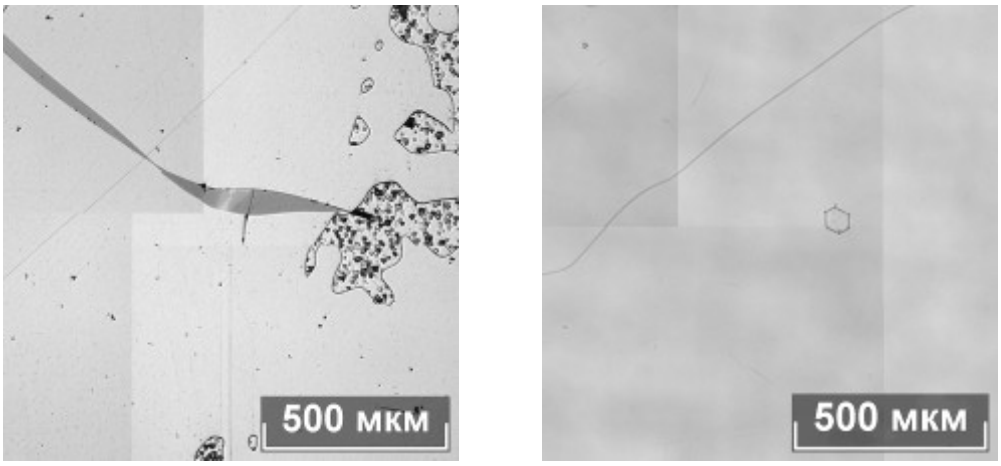
В качестве примера можно привести два кристалла $LiNbO_3$:Zn из примерно одного концентрационного диапазона легирующей добавки. Кристаллы (1) и (2) были подвергнуты ТО и процедуре ВТЭДО, параметры которых приведены в таблице 2.2. Кристалл (2) содержал несколько большую концентрацию цинка, чем кристалл (1). Микроструктуры кристаллов (1) и (2) сильно отличались после проведения ТО, хотя температура $T_{то}$ кристалла (1) была ниже на 10 градусов, чем у кристалла (2) (рисунок 2.22, таблица 2.2). Микроструктура кристалла (1) после ТО содержала небольшое количество остаточных доменов и некоторые другие дефекты микроуровня, (рисунок 2.22 а. В целом, она выглядела существенно менее дефектной, чем микроструктура кристалла (2), которая помимо остаточных доменов содержала области концентрационной неоднородности, которые могли служить зародышами образования второй фазы, рисунок 2.22 б. После проведения процедуры

ВТЭДО микроструктура кристаллов (1) и (2) сохранила существенные различия, рисунок 2.23). Теперь кристалл 1 был более дефектным, поскольку содержал помимо остаточных доменов трещины (рисунок 2.23 а), являющиеся неустранимым дефектом. Микроструктура же кристалла (2) содержала лишь незначительное количество многоугольных доменов, рисунок 2.23 б. Подобные различия, по-видимому, связаны со значительно большими величинами времени выдержки $t_{выд}$ u кристалла (2) по сравнению с кристаллом (1), таблица 2.2.



а *б*

Рисунок 2.22. Микроструктура кристаллов $LiNbO_3$:Zn после ТО: кристалл (1) (*а*); кристалл (2) (*б*)



а *б*

Рисунок 2.23. Микроструктура кристаллов $LiNbO_3$:Zn после ВТЭДО: кристалл (1) (*а*); кристалл (2) (*б*)

араметры ТО и ВТЭДО для кристаллов $LiNbO_3$:Zn разного состава

Режим ТО	Режим ВТЭДО
$T_{то}$ = 1240°С, $t_{выд}$ более 15часов	$T_{выд}$ = 1243°С, $t_{выд} \geq$ 3 часа; U = 5 – 7 В; I = 4 мА; $t_{выд\ u} \leq$ 1.5 часа, снятие электрического напряжения при токе через кристалл I = 0 мА

Оптимизация режимов ВТЭДО была проведена для серии кристаллов $LiNbO_3$:Zn с разной концентрацией легирующей добавки. По результатам анализа степени униполярности и состояния микроструктуры кристаллов $LiNbO_3$:Zn, прошедших ТО и ВТЭДО были выбраны наиболее оптимальные технологические параметры для проведения послеростовых термических и электротермических операций, которые приведены в таблице 2.3.

Литература

1. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Sidorov N.V., Kalinnikov V.T., Denisov A.V., 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.
2. Palatnikov M.N., Birukova 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. Crystal Growth. 2014. V.386. P. 113 - 118.
3. Бирюкова И.В. Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития: дис. …канд. техн. наук.- Апатиты, 2005. 132 с.
4. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука. 1987. -262 с.
5. Нашельский А.Я. Производство полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1989. 270с.
6. Палатников М.Н., Маслобоева С.М., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Ефремов В.В. Влияние способа приготовления твердых прекурсоров Nb_2O_5:Mg на характеристики полученных на их основе кристаллов $LiNbO_3$:Mg // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59. № 3. С. 318-322.
7. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Кравченко О.Э., Маслобоева С.М., Макарова О.В., Ефремов В.В. Синтез однородно легированной Mg шихты ниобата лития и исследование влияния неметаллических примесей на свойства кристаллов $LiNbO_3$:Mg // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61. № 1. С. 20 - 25.
8. Смирнов А.Б., Педько Б.Б. Связь локальной оптической неоднородности и микродоменной структуры ниобата лития // Кристаллография. 2005. №1 Т.50. С. 132 - 134.
9. Shur V.Ya. Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ // Journal of Materials Science. 2006. V. 41. № 1. P 199 - 210.
10. Сангвал К. Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение. Пер. с англ. М.: Мир, 1990. 492 с.
11. Палатников М.Н. Материалы электронной техники на основе сегнетоэлектрических монокристаллов и керамических твердых растворов

ниобатов-танталатов щелочных металлов с микро- и наноструктурами: дис. … д-ра техн. наук. - Апатиты, 2010. - 488 с.
12. Иванова В.М., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогоев А.А. Синергетика и фракталы в материаловедении. М.:Наука. 1994. 383 с.
13. Bardsley W., Hurle D.T.J., Hart M., Lang A.R. Structural and chemical inhomogeneities in germanium single crystals grown under conditions of constitutional supercooling // J. Crystal Growth. 1980. V. 49. № 4. P. 612 - 630.
14. Кожитов Л.В., Косушкин В.Г., Крапухин В.В., Пархоменко Ю.Н. Технология материалов микро- и наноэлектроники. М.:МИСИС. 2007. 544 с.
15. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир. 1979. 512с.
16. Шустер Г. Детерминированный хаос. М.:Мир. 1988. 210 с.

Глава 3

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГИРОВАННОЙ ШИХТЫ И СПОСОБЫ ЛЕГИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

Введение

Ниобат лития ($LiNbO_3$) привлекает внимание специалистов интегральной и нелинейной оптики, акустоэлектроники, квантовой электроники, физики твердого тела [1-3]. Поиск стойких к оптическому повреждению материалов отражен в публикациях, посвященных исследованиям кристаллов $LiNbO_3$:Me (Me: Zn, Mg, In, Gd, Sc) [4-17].

Существеннейшее влияние на процессы дефектообразования в кристаллах, а следовательно и на их оптические свойства имеют методы синтеза шихты и способы легирования кристаллов. Главной проблемой при получении ниобата 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 ниобата 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 ухудшению физических характеристик устройств функциональной оптики и электроники, изготавливаемых на их основе. Наиболее распространенный способ получения шихты ниобата лития, используемый практически всеми зарубежными и Российскими производителями, включает твердофазное взаимодействие пентаоксида ниобия с карбонатом соответствующего щелочного металла при нагревании в интервале температур 700 - 1100°С и выше, а также спекание смеси порошков пентаоксидов ниобия или тантала с перекисными соединениями щелочных металлов и ряд других.

Недостаток твердофазного синтеза заключается в сложности получения монофазного конечного продукта с воспроизводимым отношением литий/ниобий. Полнота протекания реакции, степень однофазности и состав конечного продукта при этом зависят от величины зерен, однородности смеси, пассивации тех или иных частиц продуктами реакции. Ниобат лития имеет широкую область гомогенности на фазовой диаграмме. Внутри этой области электрофизические, оптические и нелинейнооптические свойства монотонно изменяются при изменении отношения литий/ниобий. При твердофазном синтезе может иметь место неконтролируемое изменение этого отношения в конечном продукте, что обусловлено как неконтролируемой нестехиометрией пентаоксида ниобия по кислороду [18], так и потерей компонентов реакционной твердофазной смеси в процессе длительного высокотемпературного синтеза [19]. Поэтому при синтезе шихты ниобата лития необходимо учитывать генезис исходных пентаоксидов и стремиться вести синтез при минимально возможных температурах.

Другие известные способы получения ниобатов и танталатов щелочных металлов (в частности, из водных пероксидных или оксалатных растворов или из алкоголятов или фенолятов ниобия и лития [20-24]) далеко не всегда позволяют устранить недостатки твердофазного синтеза. Остается трудность получения строго заданного соотношения щелочной металл/ниобий (тантал), 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 последнее время метод синтеза ниобатов и танталатов щелочных металлов в водных растворах электролитов [25] позволяет получить шихту достаточно высокой степени однородности и структурного совершенства, но так же 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 шихты ниобата лития целью получения однофазного, однородного продукта высокой степени структурного совершенства.

Таким образом, оптическое качество легированных кристаллов НЛ зависит не только от параметров их выращивания, но во многом определяется свойствами легированной шихты НЛ, используемой для выращивания кристаллов $LiNbO_3$:Me методом Чохральского. Как показано выше, получение высокочистой монофазной шихты НЛ с высокой степенью химической однородности и структурного совершенства, точно заданным соотношением основных компонентов, однородным грансоставом и высоким насыпным весом представляет собой сложную технологическую задачу. Более того, результаты работ [4, 26-32] свидетельствуют, что на свойства кристаллов влияют не только тип легирующей примеси и ее концентрация, но и в значительной степени способ легирования, а также генезис исходных компонентов, из которых синтезируется шихта $LiNbO_3$. Следовательно актуальными являются исследования, направленные на получение легированных кристаллов НЛ с высокой степенью структурного совершенства и оптической однородности для широкого их использования в различных областях науки и техники, что требует продолжения поиска оптимальных технологических подходов получения легированной шихты НЛ.

Настоящая глава посвящена обзору существующих способов получения легированной Me: Mg, Zn, B, Fe, TR монофазной шихты НЛ для выращивания бездефектных кристаллов $LiNbO_3$:Me с высокой степенью химической и оптической однородности, структурного совершенства и заданной концентрацией легирующей примеси.

3.1. Твердофазный синтез и твердофазное легирование шихты ниобата лития в едином цикле синтез-грануляция

В настоящей работе для синтеза легированной шихты НЛ использовались Li_2CO_3 квалификации ОсЧ, Nb_2O_5 и оксиды легирующих добавок MeO и Me_2O_3 высокой чистоты с содержанием катионных примесей не выше $5 \cdot 10^{-4}$ вес.%. В процессе взаимодействия в смесях Li_2CO_3:Nb_2O_5 = 1:1 НЛ не является единственным продуктом [33-35]. Наряду с ним могут образовываться ниобаты других составов: Li_3NbO_4 и $LiNb_3O_8$. Они вступают во взаимодействие между собой и с исходными компонентами, так что в целом синтез описывается рядом

последовательно-параллельных реакций. Для конкретизации отдельных стадий была проведена обработка кинетических данных с помощью формально-кинетической процедуры методом приведенного времени [36]. Для расчета степени превращения α были использованы результаты масс-спектрометрических исследований кинетики выделения CO_2 в процессе взаимодействия, выполненных в поли- и изотермических условиях [37]. Исследования проводились с помощью масс-спектрометра МХ-1307М. Навеску, содержащую Li_2CO_3:Nb_2O_5 и 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 Nb_2O_5 и промежуточных продуктов реакции с Li_2CO_3 [34, 35], то отношение выделившегося при данной температуре CO_2 к его полному количеству в смеси представляет собой степень превращения.

На рис. 3.1 в качестве иллюстрации обработки результатов масс-спектрометрических измерений приведены политерма (а) и изотерма (б) парциального давления CO_2.

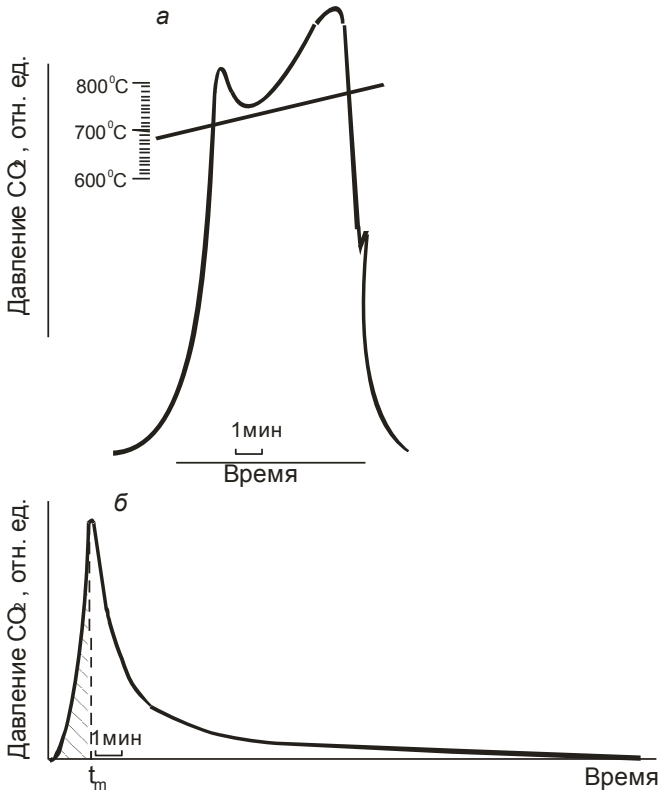


Рисунок 3.1. Масс-спектрометрические исследования давления CO_2 при взаимодействии в системе Li_2CO_3 – Nb_2O_5 = 1:1.
а – политерма; *б* - изотерма (Т = 585°С)

Площадь под кривой политермы 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 были рассчитаны степени превращения $\alpha(t)$ для каждого момента времени той или иной изотермы давления. Обработка результатов измерения проводилась на ЭВМ.

Из методических особенностей расчета необходимо отметить способ определение начала времени взаимодействия. Так как изотермические условия устанавливались не мгновенно, то первоначальное увеличение парциального давления (рис.3.1 б) соответствует этим переходным условиям. "Нормальному" течению взаимодействия отвечает спадающий участок кривой после максимума (время t_m). Значению $\alpha \cdot t_m$, равное заштрихованной площади, в случае "мгновенного" создания изотермических условий достигается через время от начала взаимодействия, меньшее t_m. Путем экстраполяции зависимости $\alpha(t)$ 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 [36, 38]. При этом сравнивались экспериментальные зависимости $\alpha(t/t_{\alpha k})$ с теоретическими. На рис. 2 представлены результаты такой обработки, более детально систематизированные в таблице 1.

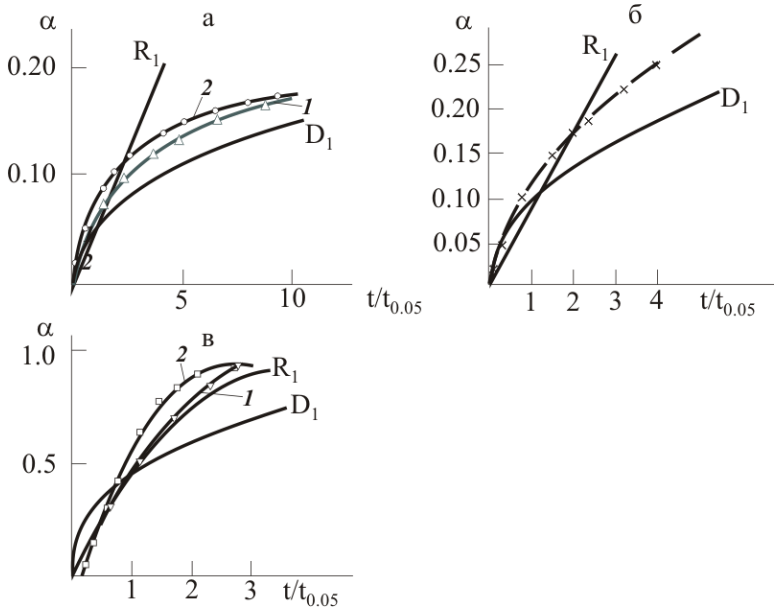


Рисунок 3.2. Обработка кинетических данных взаимодействия в системе $Li_2CO_3 – Nb_2O_5$. а – 1 - T = 585°C, 2 - T = 638°C; б – T = 668°C; в – 1 - T = 703°C, 2 - T = 740°C; R_1 и D_1 – теоретические зависимости

Таблица 3.1

Результаты обработки данных по кинетике взаимодействия
(метод "приведенного" времени)

T, °C	$t / t_{\alpha k}$	Механизм лимитирующей стадии взаимодействия
1	2	3
а) **$Li_2CO_3 : Nb_2O_5$**		
580 ÷ 640 °C		
585	$t / t_{0,05}$	С самого начала твердофазного взаимодействия процесс лимитируется химической реакцией в соответствии с уравнением $R_1(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K_R \cdot t$
615	$t / t_{0,05}$	Далее начиная с $\alpha \approx 0.1$, лимитирующей стадией становится реакционная диффузия, описываемая уравнениями Яндера $D_1(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = K_{D_1} \cdot t$ и Гистлинга – Брауншгейна $D_2(\alpha) = 1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} = K_{D_2} \cdot t$
638	$t / t_{0,05}$	Реакция протекает примерно до $\alpha \approx 0.15 \div 0.2$. Затем скорость выделения CO_2 уменьшается и реакция затихает
645 ÷ 705 °C		
645	$t / t_{0,1}$	Сначала взаимодействие контролируется химической реакцией
668	$t / t_{0,1}$	Переход в диффузную область начинается с $\alpha = 0.2$
695	$t / t_{0,5}$	С возрастанием температуры переход в диффузионную область становится все менее выраженным
703	$t / t_{0,5}$	
1	2	3
710 ÷ 750 °C		
710 740	$t / t_{0,5}$ $t / t_{0,5}$	Взаимодействие на всех стадиях процесса вплоть до $\alpha = 1$ контролируется химической реакцией

Следует отметить, что одновременное течение последовательно-параллельных процессов, влияние дисперсности и механоактивации смеси влияют на ход экспериментальных кривых и их неполное соответствие указанным в таблице теоретическим зависимостям. Кроме того, достижение степени превращения $\alpha = 1$, определяемой выделением CO_2 не означает получения конечного продукта реакции $LiNbO_3$. По окончании выделения CO_2 имеется смесь ниобатов и танталатов различных составов.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Карбонат лития, являясь покрывающим компонентом, при температурах выше ~ 400°C начинает взаимодействовать с Nb_2O_5. По данным РФА вплоть до температур 550°C практически единственным продуктом реакции является $LiNb_3O_8$. Это объясняет и малые степени превращения α (0.05 ÷ 0.1) в данном интервале температур. Выше ~ 550 °C начинает образовываться $LiNbO_3$. Продукты реакции пассивируют дальнейшее взаимодействие с Nb_2O_5 и процесс из стадии, лимитируемой химической реакцией, переходит в стадию, лимитируемую химической диффузией (табл. 1). Из уравнения Аррениуса были рассчитаны и "кажущаяся" энергия активации взаимодействия в смеси Li_2CO_3:Nb_2O_5 (1:1) в областях, где лимитирующими стадиями являются реакционная диффузия ($D_{1\text{-}2}$) и химическая реакция (R_1). Энергия активации определялась графически по тангенсу угла наклона зависимости $\ln K - \ln A = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$ полученной логарифмированием уравнения Аррениуса:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad (3.1)$$

где K - константа реакции, A - предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры, R - универсальная газовая постоянная и E_a - "кажущаяся" энергия активации.

Энергия активации в области, подчиняющейся кинетическим уравнениям $D_{1\text{-}2}$(550-680°C) $E_{D_{1-2}}$ = 62.3 кДж/моль, а в области, подчиняющейся кинетическому уравнению R_1(690-740°C) E_{R_1} = 49.6 кДж/моль. Как и следовало ожидать $E_{D_{1-2}}$ несколько больше, чем E_{R_1}. Вплоть до температур ~ 600-650°C в смеси протекают в основном реакции:

$$Li_2CO_3 + 3Nb_2O_5 \rightarrow 2LiNb_3O_8 + CO_2 \qquad (3.2)$$

$$Li_2CO_3 + Nb_2O_5 \rightarrow 2LiNbO_3 + CO_2 \qquad (3.3)$$

$$LiNbO_3 + Nb_2O_5 \rightarrow LiNb_3O_8. \qquad (3.4)$$

Ортониобат лития Li_3NbO_4 не образуется ни по реакции

$$3Li_2CO_3 + Nb_2O_5 \rightarrow 2Li_3NbO_4 + CO_2 \qquad (3.5)$$

ни по реакции

$$Li_2CO_3 + LiNbO_3 \rightarrow Li_3NbO_4 + CO_2 \qquad (3.6)$$

(см. данные РФА - табл. 3.2 и 3.3).

Вблизи ~ 700°C процесс сильно интенсифицируется и выше 700°C во всем интервале степеней превращения лимитируется химической реакцией (табл. 1).

Нужно иметь ввиду, что при температурах, близких к температуре плавления ($T_{пл.}$= 732°C [39]) Li_2CO_3 может диссоциировать. Достаточно легко протекает диссоциация в вакууме: при остаточном давлении 133.3 Па. выделение CO_2 начинается при 600°C и заканчивается при 850°C [39]. Процесс диссоциации может начинаться с температуры, когда давление диссоциации превышает парциальное давление CO_2 над веществом. Выделяющийся газ сразу повышает парциальное давление, и процесс останавливается, если не обеспечен непрерывный газообмен. Этот процесс на границе твердой фазы обладает сравнительно небольшой скоростью. При изменении внешнего давления температура диссоциации соответственно понижается или повышается. Поэтому если какой-нибудь эффект при изменении внешнего давления протекает при неизменной температуре, то признать данный процесс реакцией диссоциации нельзя [39]. На рис. 3.3 представлены данные ДТА смеси Li_2CO_3:Nb_2O_5 (2) и эквивалентного количества Li_2CO_3 (1).

Таблица 3.2

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^OC	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	
	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.

Таблица 3.3

Результаты взаимодействия возможных продуктов реакции с исходными компонентами и между собой по данным РФА (система Li_2CO_3 - Nb_2O_5)

Исходные компоненты	T °C синтеза	Li_2CO_3	Nb_2O_5	$LiNbO_3$	Li_3NbO_4	$LiNb_3O_8$
$Li_3NbO_4 + Nb_2O_5$	550		XXXX	XX	XXXXX	XX
	600		XX	XX	XXXX	XX
	700		XX	XXXX	XXX	XXX
	800		x	XXXXX	XX	XXX
	900			XXXXX	X	X
	1000			XXXXX	x	x
$Li_3NbO_4 + LiNb_3O_8$	550			XX	XXXXX	XXXX
	600			XXX	XXX	XXX
	700			XXXX	XX	XX
	800			XXXXX	XX	XX
	900			XXXXX	X	x
	1000			XXXXX	x	
$LiNbO_3 + Nb_2O_5$	550		XXX	XXXXX		X
	600		XX	XXXX		XX
	700		X	XXXX		XXX
	800		X	XXXX		XXXX
	900		x	XXXX		XXXX
	1000			XXXX		XXXX
$LiNbO_3 + Li_2CO_3$	550	XXXX		XXXX		
	600	XXX		XXXXX		
	700	XX		XXXX	XXX	
	800			XX	XXXX	
	900			X	XXXXX	
	1000			X	XXXXX	
$Li_3NbO_4 + Li_2CO_3$	550	XXX		X		XXXX
	600	XX		XXX		XXXX
	800			XXXX	XX	XXX
	900			XXXX	XXX	XX
	1000			XXXXX	XX	

Примечание. При проведении РФА изоструктурные фазы $LiTaO_3$, $LiNbO_3$ не различались, число знаков X характеризует количество фазы. XXXXX - основная фаза, x - следы.

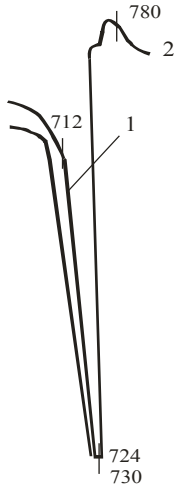


Рисунок 3.3. Термограммы. *1* – Li_2CO_3, $V_{нагр.}$= 20°/мин.;
2 – системы Li_2CO_3 - Nb_2O_5, $V_{нагр.}$= 20°/мин

Из рис. 3.3 видно, что эндоэффект, связанный с началом интенсивного взаимодействия в смеси и совпадающий по температуре с первым максимумом на политерме давления CO_2 (рис. 3.1.а), находится в температурном интервале эндоэффекта, соответствующего плавлению Li_2CO_3.

При медленной записи (5 град·мин$^{-1}$) на кривой ДТА смеси Li_2CO_3:Nb_2O_5 разрешаются три наложенных друг на друга эндотермических эффекта (см. рис. 3.4).

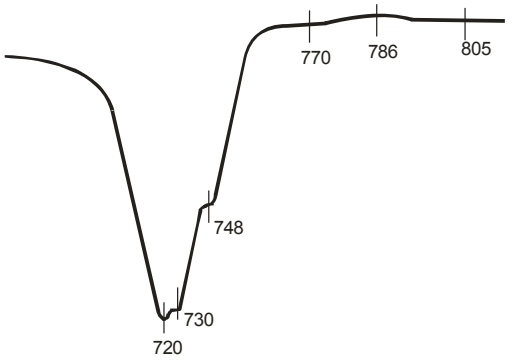


Рисунок 3.4. Термограмма системы Li_2CO_3 - Nb_2O_5, $V_{нагр.}$= 5°/мин

Первый эффект при ~ 720°С, по-видимому, связан с началом интенсивного образования соединения Li_3NbO_4 по реакциям (3.5) и (3.6) (см. также табл. 3.2 и 3.3) и отвечает за первый максимум на политерме давления CO_2 (рис.3.1а). Второй эффект соответствует плавлению оставшегося в смеси карбоната лития ($T_{эфф.}$ ~ 730°С) и третий, вероятно, обусловлен интенсификацией химического взаимодействия после плавления Li_2CO_3. Он определяет наличие второго максимума на политерме давления CO_2. Следует отметить, что температура максимумов давления CO_2 (T_{1max}= 715÷720°С и T_{2max}= 750÷769°С), зафиксированные при протекании реакции в вакууме практически соответствуют по температуре максимумам на гистограмме (см. рис. 3.5), построенной по данным ТГ (рис. 3.6 б), полученным при атмосферном давлении. Гистограмма была построена так, что в каждом температурном интервале по оси ординат отложен процент CO_2, выделившегося в этом интервале, от общего количества выделившегося углекислого газа. Таким образом, подтверждается, что течение процесса определяется не парциальным давлением CO_2 (т.е. не диссоциацией Li_2CO_3), а связыванием в результате химической реакции Li_2O в более прочное, чем Li_2CO_3 соединение. Следовательно по давлению CO_2 мы можем судить о кинетики протекающих химических реакций.

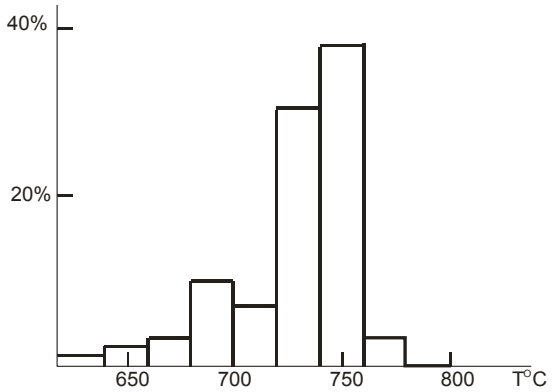


Рисунок 3.5. Гистограмма выделения CO_2 (по данным ТГА) в системе Li_2CO_3 - Nb_2O_5

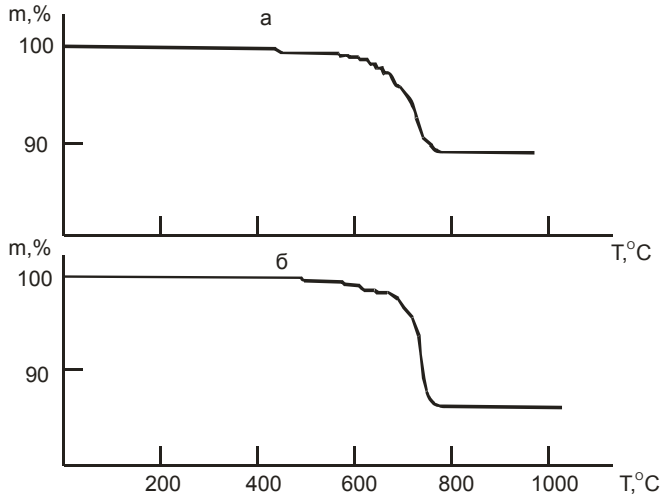


Рисунок 3.6. Термогравиметрия смесей.
а – система Li_2CO_3 - Ta_2O_5; *б* – система Li_2CO_3 - Nb_2O_5

Внешний вид политермы давления CO_2 (рис. 3.1а), вид кривой ДТА (рис.3.4) и данные РФА (табл. 3.2 и 3.3) говорят о ступенчатом характере взаимодействия карбоната лития с соединениями ниобия. Можно выделить участки, обусловленные преимущественно реакциями с газовыделением и без газовыделения (участки подъема и спада давления CO_2). В интервале температур 650-780°С наряду с реакциями, идущими с выделением CO_2: (3.2), (3.3), (3.5), (6.6) и

$$LiNb_3O_8 + Li_2CO_3 \rightarrow 3LiNbO_3 + CO_2 \qquad (3.7)$$

могут протекать и реакции и без газовыделения:

$$Li_3NbO_4 + Nb_2O_5 \rightarrow 3LiNbO_3 \qquad (3.8)$$

$$LiNb_3O_8 + Li_3NbO_4 \rightarrow 4LiNbO_3 \qquad (3.9)$$

Реакция (3.4) также возможна (табл. 3.3), но по данным РФА относительное количество $LiNb_3O_8$ в реакционной смеси, начиная с ~ 700°С, с повышением температуры постепенно уменьшается. Интенсивное химическое взаимодействие в области первого эндоэффекта и первого максимума на политерме давления CO_2 (см. рис. 3.4 и 3.1а) (~ 680÷730°С) приводит к появлению в смеси Li_3NbO_4. По мере его накопления течение реакции с выделением CO_2 несколько замедляется, и начинают преобладать реакции без газовыделения. В результате этих реакций, плавления Li_2CO_3 и повышения температуры появляется вновь возможность более интенсивного химического взаимодействия (реакции (3.5) и (3.6) с выделением CO_2). Это проявляется в образовании второго максимума на политерме давления и гистограмме, а также в появлении третьего эндоэффекта на кривой ДТА (рис. 3.1а и 3.4). В результате перекристаллизации продуктов этого взаимодействия, которая

происходит в интервале температур 775÷805°С и обусловливает появление резкого экзоэффекта на кривой ДТА (см., например, рис. 3.3 и 3.4), сильно возрастает количество ортониобата лития Li_3NbO_4. Он может по количеству фазы стать сравнимым с фазой $LiNbO_3$ (см. табл. 3.2). Некоторое количество Li_2CO_3 по данным ИКС спектроскопии присутствует в смеси по крайней мере до температуры 770°С. Так в ИКС спектрах спеков, прокаленных при различных температурах вплоть до $T_{прок.}$~ 770°С (рис. 3.7) в районе ~ 1400 $см^{-1}$ наблюдаются две полосы поглощения, принадлежащие группе CO_3^{2-} [40].

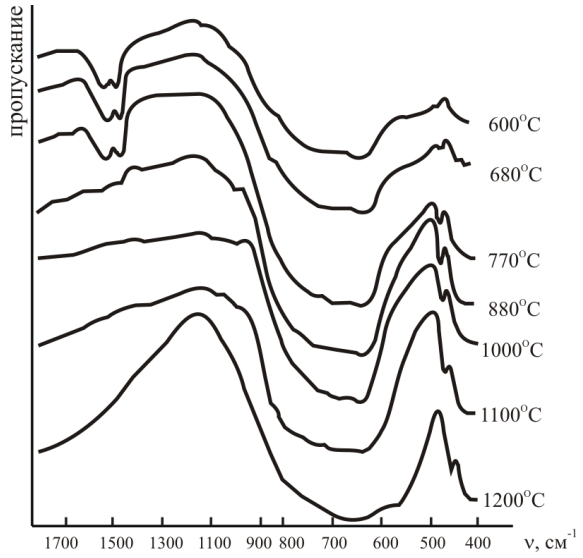


Рисунок 3.7. ИК спектры спеков системы Li_2CO_3 - Nb_2O_5

При температурах выше 800°С в реагирующей смеси присутствует в основном $LiNbO_3$, Li_3NbO_4, $LiNb_3O_8$ (в порядке убывания количества фазы) и некоторое количество Nb_2O_5 (табл. 3.2). Далее процесс образования $LiNbO_3$ связан с реакциями (3.8), (3.9), которые, по-видимому, протекают очень медленно. Рентгенофазовый анализ шихты, получаемой прокаливанием в течение 6 часов смесей при температуре 920°С, показывает наличие наряду с ниобатом незначительных количеств Li_3NbO_4 и $LiNb_3O_8$. Только при дополнительном прокаливании в течение двух часов при 1060°С единственным регистрируемым продуктом является $LiNbO_3$ (см. табл. 3.4).

По данным ТГ взаимодействие в системе Li_2CO_3:Nb_2O_5 начинается при температуре ~ 400°С. При таких температурах возможно образование фаз с большим соотношением Nb/Li, идентификация которых методом РФА затруднена из-за чрезвычайно малых степеней превращения. В работе [33] при рассмотрении фазовой диаграммы системы Li_2CO_3 - Nb_2O_5 сделано предположение о возможности существования соединения с соотношением Nb/Li = 14, а именно $Li_2Nb_{28}O_{71}$. Нами проведен синтез смеси Li_2CO_3:Nb_2O_5 = 1:14 при 1300°С. Набор рефлексов рентгеновской дифрактограммы спека не совпадает ни с одним из известных соединений Nb (рис. 3.8). Можно предположить, что эта рентгенограмма соответствует соединению $Li_2Nb_{28}O_{71}$.

Таблица 3.4

Результаты РФА смеси Li_2CO_3 - Nb_2O_5 в зависимости от времени и температуры спекания

T °C	$t_{спек.}$	$LiNbO_3$	Li_3NbO_4	$LiNb_3O_8$
810	4	XXXXX	XXX	XX
920	6	XXXXX	XX	X
1060	2	XXXXX		
810	4	XXXXX	XXX	XX
920	6	XXXXX	XX	X
1040	2	XXXXX		
810	4	XXXXX	XXX	XX
920	6	XXXXX	XX	X
1040	2	XXXXX		
810	4	XXXXX	XXX	XX
920	6	XXXXX	XX	X
1060	2	XXXXX		

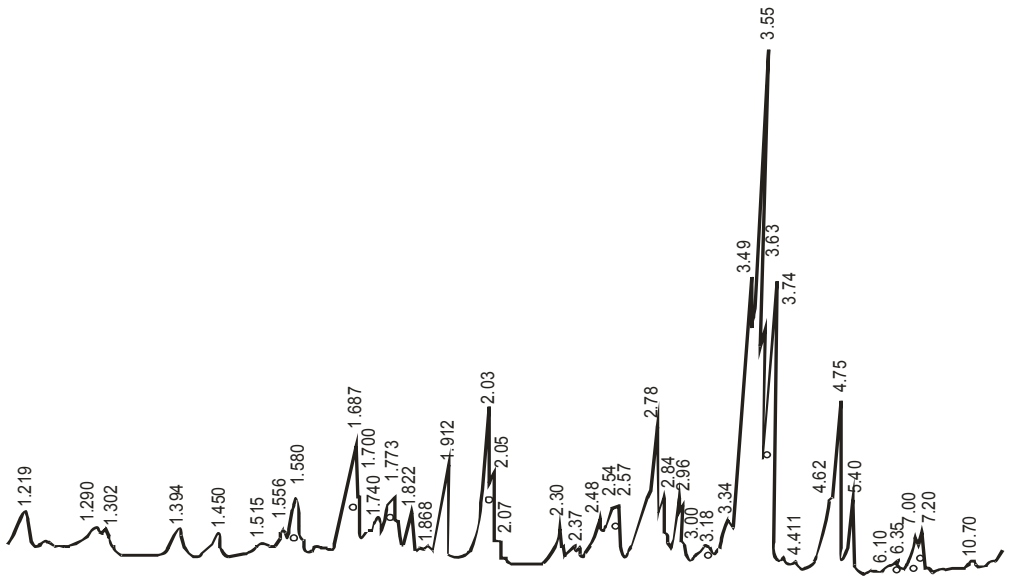


Рисунок 3.8. Дифрактограмма смеси Li_2CO_3 -14Nb_2O_5 ($T_{синт.}$= 1300°C; время (спекания 3 часа)

Следует 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.

Важной технологической задачей является также повышение насыпного веса синтезированной шихты ниобата лития путем ее грануляции [39, 41]. Необходимость получения гранулированной шихты для производства монокристаллов НЛ и ТЛ обусловлена двумя основными факторами:

1. Возможностью неполного прохождения твердофазного взаимодействия даже при прокаливании шихты при температуре 1060-1100°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 ниобию ($LiNb_3O_8$) 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 мас.%). 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°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 кристаллов НЛ 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. Для НЛ температура аномальной рекристаллизации находится в температурной области предплавления (1240 ÷ 1250°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 40 экспериментов по грануляции. Было установлено, что максимальный насыпной вес гранулированной шихты, больший в 2.5 раза насыпного веса порошковой шихты, получается при грануляции спеченных керамических

таблет НЛ. Насыпной вес такой шихты составляет ~ 3.6 г/см^3. При грануляции предварительно синтезированной порошковой шихты НЛ насыпной вес гранулированной шихты был в 2.35 - 2.4 раза выше, чем у исходной порошковой. И, наконец, при получении гранулированной шихты из смеси Li_2CO_3-Nb_2O_5 в едином цикле синтез-грануляция ее насыпной вес оказался только в 2.15 - 2.25 раза выше, чем у порошковой шихты. Таким образом, максимальный насыпной вес гранулированной шихты может быть достигнут при использовании таблет НЛ, а наименьший в цикле синтез-грануляция из смеси Li_2CO_3-Nb_2O_5.

Температура грануляции во всех случаях находится в области предплавления и составляет 1240 ÷ 1250°С. Время выдержки при максимальной температуре при грануляции таблет - 3 часа, порошковой шихты - 4 часа, и смеси пентаоксида ниобия и карбоната лития - 5 часов.

Были проведены опытно-промышленные испытания всех способов грануляции: из таблет, шихты и смеси Li_2CO_3-Nb_2O_5. Температурно-временные режимы процессов приведены на рис. 3.9, 3.10, 3.11.

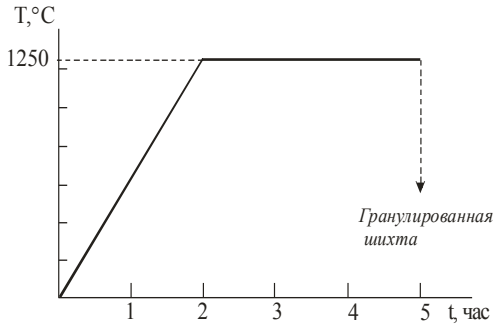


Рисунок 3. 9. Режим получения гранулированной шихты из предварительно спеченных таблет НЛ

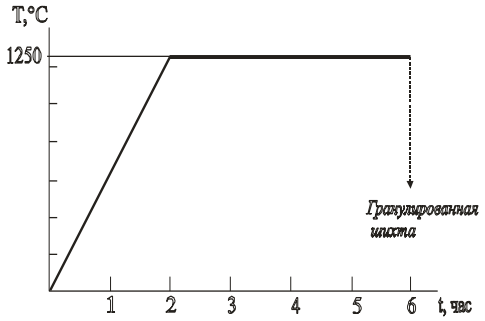


Рисунок 3.10. Режим получения гранулированной шихты из предварительно синтезированной порошковой шихты НЛ

Несмотря на то, что наибольший насыпной вес может быть достигнут при получении гранулированной шихты из таблет или порошковой НЛ, эти способы не могут быть рекомендованы, поскольку требуют двух циклов нагрев-охлаждение (в первом случае, получение таблет и, затем, грануляции, во втором - синтез шихты, и, затем, ее грануляция). Таким образом, процесс грануляции шихты занимает 2 дня, что существенно снижает производительность синтеза шихты и значительно ухудшает экономические показатели технологии.

При использовании для выращивания монокристаллов гранулированной шихты, полученной в едином цикле синтез-грануляция (т.е. за один день) из смеси Li_2CO_3-Nb_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 при выращивании монокристаллов. Так, для цилиндрического тигля диаметром 120 мм достаточно двух наплавлений. Для компенсации потерь расплава после выращивания очередного кристалла - одного. Таким образом, 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. Более того, наплавление тигля большего диаметра для выращивания кристаллов диаметром порядка ~ 100 мм осуществляется за один раз. Исходя из вышеизложенного, можно рекомендовать осуществлять синтез и грануляцию в одном технологическом цикле из смеси Li_2CO_3-Nb_2O_5 по схеме приведенной на рис. 3.11.

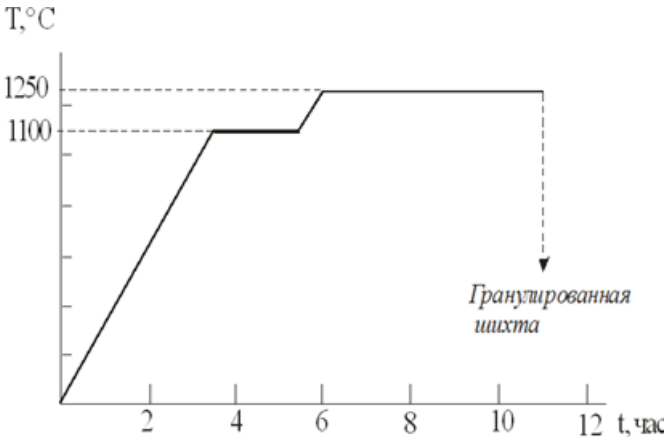


Рисунок 3.11. Режим получения гранулированной шихты из смеси Li_2CO_3 – Nb_2O_5 в едином цикле синтез - грануляция

Анализируя данные РФА, ДТА, ТГ, ИК-спектроскопии, а также результаты обработки кинетики реакций с помощью формально-кинетической процедуры с учетом того, что добавление в реакционную смесь примеси в количестве нескольких мольных процентов существенно не изменяет ход ТФВ, можно предложить следующие режимы синтеза однофазной, химически однородной шихты ниобата лития [39]:

1. Отжиг пентаоксида ниобия при температуре 1150°С 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:Nb_2O_5:MeO), связанную с дефицитом кислорода в Nb_2O_{5-x} к небольшой постоянной систематической ошибке.

2. Просушивание исходного карбоната лития до постоянного веса, путем прокаливания в сушильном шкафу при 250°С в течение 2 часов.

3. Взвешивание исходной реакционной смеси (Li_2CO_3:Nb_2O_5:MeO(Me_2O_3)), с концентрацией [Li_2O] = 48.6 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 1100°С в течение 3 часов;

б) Выдержка при 1100°С в течение 2 часов. При этой температуре завершается синтез и происходит компактирование монофазной шихты ниобата.

7. Грануляция шихты ниобата лития, включающая в себя нагрев от 1100°С до области предплавления (1250°С) в течение 0.5 часа и выдержку при этой температуре в течение 5 часов.

Таким образом, при твердофазном легировании смесь Li_2CO_3:Nb_2O_5 (Li/Nb = 0.946) и $MeO(Me_2O_3)$ в необходимых весовых соотношениях длительное время (в течение 24 часов) тщательно перемешивают в смесителе «пьяная бочка». Полученная смесь Li_2CO_3:Nb_2O_5:$MeO(Me_2O_3)$ за три часа нагревается до 1100°С, выдерживается два часа, за 0.5 часа нагревается до температуры Т ≈ 1250°С и подвергается грануляции в течении 5-ти часов. Полученная гранулированная шихта $LiNbO_3$:Me имеет насыпную плотность ~ 3.4 г/см$^{-3}$ и используется для выращивания монокристаллов $LiNbO_3$:Me. Следовательно, в этом случае синтез, легирование и грануляция шихты ниобата лития происходят в едином технологическом цикле: твердофазный синтез смеси (Li_2CO_3:Nb_2O_5:$MeO(Me_2O_3)$) – грануляция легированной шихты ниобата лития, рис. 3.11.

3.2. Метод прямого легирования монокристаллов ниобата лития

Метод заключается в том, что легирующие добавки (оксиды магния, цинка, бора, РЗЭ и др.) вводятся непосредственно в гранулированную шихту $LiNbO_3$ конгруэнтного состава (48.6 мол. % Li_2O) перед наплавлением тигля.

При этом гранулированная шихта получается в процессе твердофазного синтеза из смеси Nb_2O_5 и Li_2CO_3 по схеме, описанной в разделе 1.

При прямом легировании шихты **с**месь Li_2CO_3:Nb_2O_5 (Li/Nb = 0.946) и MgO в необходимых весовых соотношениях длительное время (в течение 24 часов) тщательно перемешивают в смесителе «пьяная бочка». Полученная смесь Li_2CO_3:Nb_2O_5:MgO(ZnO) нагревается со скоростью 200 °С/час до температуры Т ≈ 1250°С и подвергается грануляции в течении 5-ти часов. Полученная гранулированная шихта $LiNbO_3$:Mg имеет насыпную плотность ~ 3.4 г/см$^{-3}$ и используется для выращивания монокристаллов $LiNbO_3$:MgO.

Основным недостатком данного метода являются возможность появления полос роста и растрескивания кристаллов НЛ из-за возникающих послеростовых термических напряжений. Наличие дефектности и неоднородности ведет к отбраковке отдельных участков кристаллов при изготовлении из них оптических устройств.

Для снятия термоупругих напряжений после выращивания кристаллов НЛ проводят их термическую обработку (ТО) при высокой температуре. Например, при выращивании крупногабаритных кристаллов $LiNbO_3$:Mg ТО осуществляли в течение 20 ч при температуре ~ 1195^{o}С [31]. В этой же работе приведены характеристики выращенных крупногабаритных кристаллов в интервале концентрации легирующей примеси ~ 3÷5.8 мол. % MgO. Из рисунка 12 видно, что после ТО все пластины *Z*-среза имели кольцевую структуру, а пластины *X*-среза – полосчатую. Причем с увеличением концентрации магния в кристаллах менялась макроструктура *Z*-поверхности: от кольцеобразной формы с равномерно распределенными и близкими по ширине кольцами до рваной и островной.

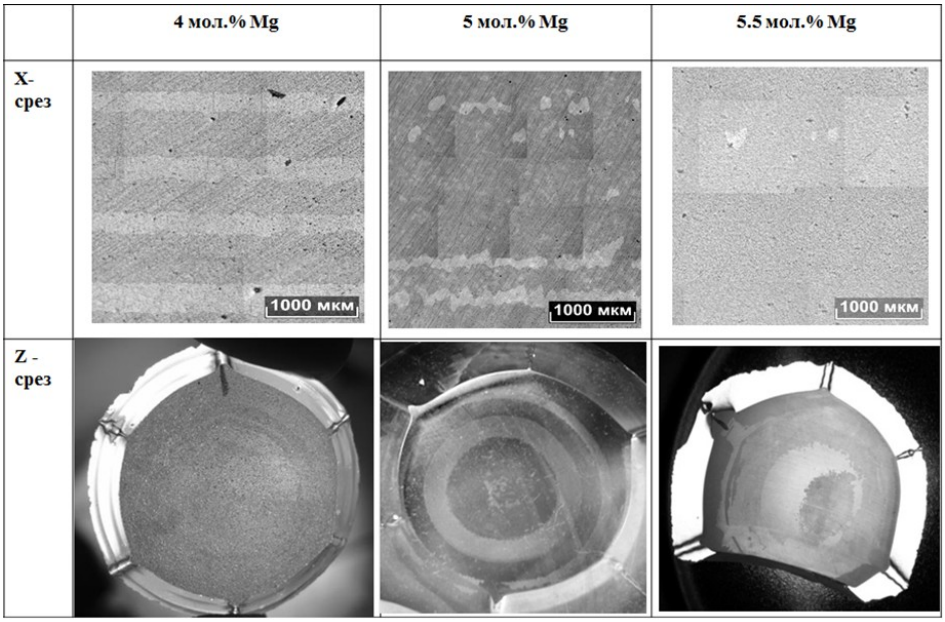


Рисунок 12. Макроструктура кристалла ниобата лития, легированного магнием методом прямого легирования в зависимости от концентрации примеси

Авторы [31] отмечают также, что при концентрации MgO в расплаве, близкой к «пороговой», наблюдаются наибольшие структурная дефектность и неоднородность. Для снижения наблюдаемого эффекта был осуществлен высокотемпературный диффузионный отжиг, позволивший получить структурно однородные крупногабаритные кристаллы $LiNbO_3$:Mg с концентрацией магния 4.9-5.15 мол. %.

3.3. Получение шихты и легирование кристаллов ниобата лития с использованием твердофазной лигатуры $LiNbO_3$:Mg

Основа для лигатуры ($LiNbO_3$:Mg) приготавливается из тщательно перемешанной смеси карбоната лития и пентаоксида ниобия марки ОсЧ, взятых в соотношении Li/Nb = 0.946, методом твердофазного синтеза при T=1100°C в течении 4-х часов. Далее синтезированный компакт измельчается до порошкообразного состояния в течение 24 часов во фторопластовом смесителе «пьяная бочка» с фторопластовыми стержнями. Затем предварительно высушенный при T=200°C в течении 2-х часов порошкообразный оксид магния (MgO) и порошкообразная основа для лигатуры ($LiNbO_3$) тщательно перемешиваются в весовом отношении $LiNbO_3$:MgO = 9:1 в течение 24 часов в смесителе «пьяная бочка». Полученная смесь, содержащая ~ 11 мас. % MgO, нагревается со скоростью 200 °C/час до температуры T ≈ 1250°C и подвергается грануляции в течении 5-ти часов. Полученная гранулированная лигатура, имеющая насыпную плотность ~ 3.4 г/см$^{-3}$, смешивается в необходимом весовом соотношении с номинально чистой гранулированной шихтой ниобата лития, получаемой по схеме приведенной в разделе 1, и используется для выращивания монокристаллов $LiNbO_3$:Mg.

3.4. Метод гомогенного легирования кристаллов ниобата лития [51]

Метод основан на том, что легирующая добавка вводится в пентаоксид ниобия на стадии его выделения из высокочистых ниобийсодержащих растворов. Полученный при этом легированный пентаоксид ниобия (Nb_2O_5:Me) используется как прекурсор при синтезе шихты НЛ по схеме, описанной в разделе 1. Затем из легированной шихты методом Чохральского выращивают легированные кристаллы $LiNbO_3$:Me.

В работе [32] на примере бора впервые была предложена технология гомогенного легирования, осуществляемая путем добавления легирующей примеси в высокочистый ниобийсодержащий раствор (реэкстракт), получаемый при экстракционной переработке редкометалльного сырья. При этом в кристаллах $LiNbO_3$:B, выращенных из шихты, синтезированной с использованием твердого прекурсора Nb_2O_5:B, отсутствовали микродефекты, что, в свою очередь, свидетельствует о высокой оптической их однородности и стойкости к оптическому повреждению. Предлагаемая технологическая схема позволяет ввести в кристалл НЛ примесь бора в концентрации не превышающей 0.01%.

Способ гомогенного легирования получил дальнейшее развитие и был использован нами для введения металлических нефоторефрактивных примесей Mg, Zn, Fe, TR, B в пентаоксид ниобия, выделяемый на стадии экстракционной переработки сырья редких металлов [4, 26-28, 32, 42-48]. На рисунках 6 и 7 представлены технологические схемы, в соответствии с которыми проводилось получение твердых прекурсоров Nb_2O_5:Me. Исследования показали, что для достижения в кристаллах НЛ «пороговых» и более высоких концентраций примеси, легирование Nb_2O_5 магнием, железом следует осуществлять путем введения примеси в высокочистый ниобийсодержащий раствор (рисунок 13).

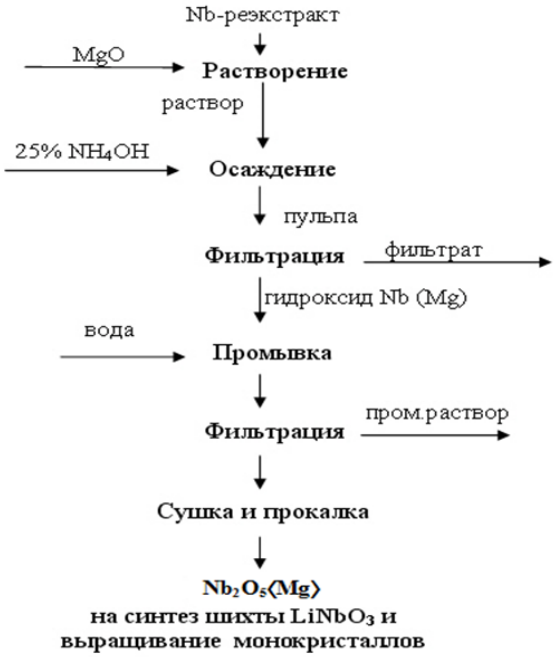


Рисунок 13. Технологическая схема получения твердых прекурсоров Nb_2O_5:Mg

В тоже время, введение примеси цинка, редкоземельных элементов и бора следует проводить в высокочистый гидроксид ниобия, получаемый путем его аммиачного осаждения из ниобийсодержащего раствора (рисунок 14).

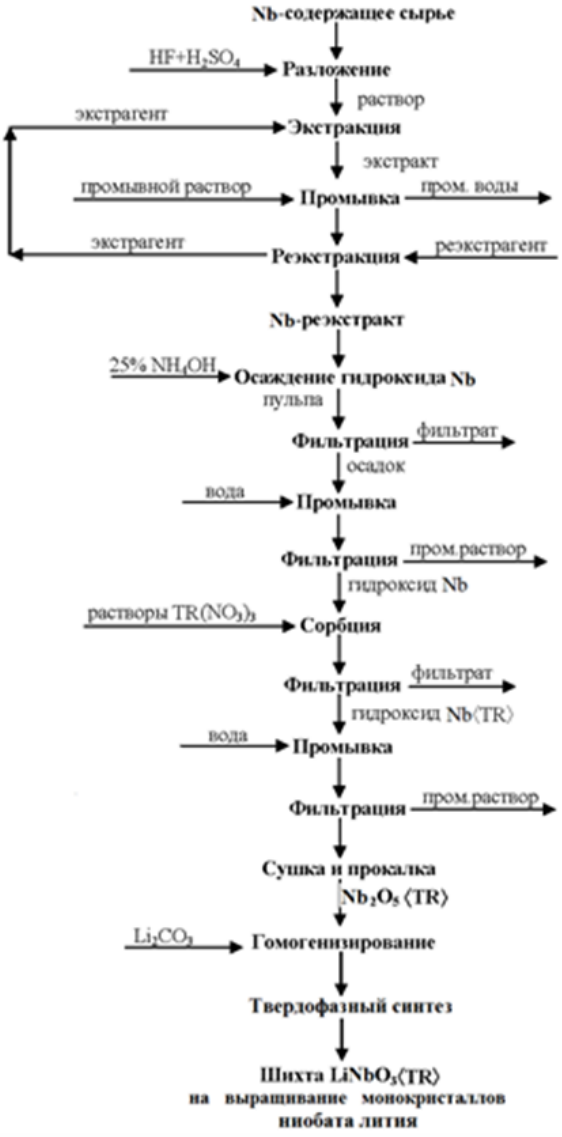


Рисунок 14. Технологическая схема получения твердых прекурсоров Nb_2O_5:TR и шихты $LiNbO_3$:TR

При получении прекурсора Nb_2O_5:B [48] примесь бора вводится в виде борной кислоты H_3BO_3 в высокочистый гидроксид ниобия с последующей упаркой образующейся суспензии и ее прокалкой. В работе [48] показано, что монофазная шихта $LiNbO_3$:B получается при содержании бора в ней менее 2 мас. %. На основе проведенных исследований авторы определили условия, позволившие синтезировать химически однородную шихту $LiNbO_3$:B заданного состава.

При использовании метода гомогенного легирования примесями Mg, Zn, Fe, B, TR шихту $LiNbO_3$ конгруэнтного состава синтезировали в соответствии с режимом, описанным в разделе 1. Установлено, что температура грануляции зависит от вводимой примеси и ее концентрации и в каждом случае выбирается из результатов дифференциально термического анализа.

По данным химического анализа состав шихты соответствовал области конгруэнтного плавления и составлял, мас.%: Nb 62.28-62.9, Li 4.40-4.46. Средний размер гранул легированной шихты ниобата лития находился в пределах 1.2-1.4 мм. По данным рентгенофазового анализа все исследуемые образцы были монофазны. Индивидуальное содержание микропримесей в шихте составляло, мас. %: Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al менее $2 \cdot 10^{-4}$, Ca, Si менее $1 \cdot 10^{-3}$, Ta менее $1 \cdot 10^{-2}$, F менее $1 \cdot 10^{-4}$, что соответствует техническим условиям на использование шихты для выращивания монокристаллов НЛ.

Кристаллы $LiNbO_3$:Mg с концентрациями легирующих примесей в области «пороговых» составов характеризуются большой композиционной неоднородностью. Как показали наши исследования, существенное влияние на однородность распределения примеси и оптическое качество кристаллов НЛ может оказывать генезис исходных компонентов на стадии формирования легированной шихты. В работах [4, 26-28, 42, 47] описан метод гомогенного легирования магнием кристаллов ниобата лития и проведено сравнительное исследование структурной и оптической однородности кристаллов $LiNbO_3$:Mg, полученных методами гомогенного и прямого легирования шихты. Показано, что структурная и оптическая однородность кристаллов $LiNbO_3$:Mg, полученных из шихты, синтезированной с использованием гомогенных прекурсоров Nb_2O_5:Mg, существенно выше, чем у кристаллов полученных с использованием метода прямого легирования шихты ниобата лития.

Установлено, что при использовании методов гомогенного легирования в отличии от метода прямого легирования коэффициент распределения $K_p > 1$. То есть, метод гомогенного легирования позволяет ввести существенно большую концентрацию примесного элемента в кристалл $LiNbO_3$:Mg, чем метод прямого легирования шихты при одинаковой концентрации примеси в исходной шихте.

В работе [14] отмечено, что при обеспечении стабильных тепловых условий роста монокристаллов $LiNbO_3$:Zn из гомогенно легированной шихты можно получить практически бездефектные кристаллы, которые обладают более высокой степенью оптической однородности по сравнению с кристаллами $LiNbO_3$:Zn, выращенными по методу прямого легирования.

Технологический подход, связанный с введением легирующей примеси гадолиния в пентаоксид ниобия и дальнейшим использованием гомогенно легированного прекурсора в синтезе шихты [M1] LiNbO3:Gd подтвердил возможность получения из нее оптически совершенных кристаллов НЛ с однородным распределением примеси Gd [49].

Таким образом, использование метода гомогенного легирования для получения шихты ниобата лития позволяет выращивать из нее кристаллы, в которых отсутствуют полосы роста и другие макро- и микродефекты. Легированные монокристаллы НЛ характеризуются улучшенными оптическими характеристиками.

Раздел 3.5. Метод жидкофазного синтеза легированной шихты ниобата лития [51]

Данный способ синтеза монофазной шихты $LiNbO_3$, легированной в небольших концентрациях редкоземельными элементами (TR=La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er), впервые описан в работе [50]. От вышеописанных методов он отличается прямым получением шихты из высокочистых растворов (реэкстрактов) в процессе экстракционной переработки ниобийсодержащего сырья.

Метод основан на том, что после сушки влажный (~65%) высокочистый гидроксид ниобия смешивают с растворами $Li(CH_3COO)$ и $TR(CH_3COO)_3$ заданной концентрации по Li и TR, полученную пульпу упаривают до вязкого состояния, сушат при 140°C и остаток прокаливают при температуре 1100-1250°C (рисунок 15).

Рисунок 15. Технологическая схема прямого получения из высокочистых ниобийсодержащих растворов шихты ниобата лития, легированной редкоземельными элементами

Концентрацию Li в растворе $Li(CH_3COO)$ рассчитывают, исходя из условий получения шихты $LiNbO_3$ конгруэнтного состава, а концентрацию TR в растворе $TR(CH_3COO)_3$ – из расчета содержания примеси TR в $LiNbO_3$ (от 0.1 до 1 мас .%). Результаты, представленные авторами в [50], свидетельствуют, что легирующая примесь TR в пределах допустимых погрешностей различных методов анализа практически полностью переходит в $LiNbO_3$ при выбранных условиях синтеза шихты. Индивидуальное содержание микропримесей в $LiNbO_3$:TR по данным спектрального анализа составляет, мас.%: Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al менее $2\cdot10^{-4}$, Ca, Si менее $1\cdot10^{-3}$, Ta менее $1\cdot10^{-2}$, F менее $1\cdot10^{-3}$, что удовлетворяет требованиям к шихте, используемой для выращивания монокристаллов НЛ. Данные рентгенофазового анализа подтверждают, что шихта $LiNbO_3$:TR для всех исследуемых образцов в интервале изученных концентраций легирующей примеси монофазна. Средний размер гранул шихты ниобата лития составляет 1.1-1.4 мм.

В настоящее время нами проведены исследования микрогомогенности шихты $LiNbO_3$:TR по допирующему компоненту TR при концентрациях от 0.1 до 1.0 мас.% TR. Использовали квадрупольный масс-спектрометр ELAN 9000 DRC-e с приставкой лазерной абляции UP-266 MACRO (New Wave Reseach, США), позволяющей проводить микроотбор пробы с поверхности образцов, которые готовили в виде таблеток диаметром 12 мм прессованием при давлении $\sim10^6$ Па. Настройку режима абляции производили с использованием программного обеспечения ELAN по максимуму интенсивности аналитического сигнала - ионного тока на детекторе масс-спектрометра. Сканирование поверхности таблетированных проб осуществляли аблятирующим пучком с диаметром 100 мкм, при мощности лазерного импульса 60 % от возможной величины (1 Вт), частоте следования импульсов 5 Гц, шаге сдвига лазерного пучка по поверхности образца 7-9 мкм. Выводы о равномерности распределения легирующей примеси делали по величине относительного стандартного отклонения интенсивности аналитического сигнала S_r при работе масс-спектрометра в режиме «скачков по пикам»: три скачка на пике, три сканирования, три реплики. Статистическая обработка результатов измерений аналитических сигналов TR свидетельствует, что параметр S_r для шихты $LiNbO_3$:TR составляет 4-9%, что подтверждает химическую однородность распределения в ней легирующей примеси TR.

Подготовлены партии шихты $LiNbO_3$:TR для выращивания методом Чохральского монокристаллов ниобата лития, легированных редкоземельными элементами. Дальнейшие исследования свойств НЛ из шихты, полученной на основе жидкофазного синтеза, позволят провести сравнение всех используемых нами методов для выращивания кристаллов высокого оптического качества.

Заключение

В настоящей главе рассмотрены методы получения легированной шихты ниобата лития и способы легирования монокристаллов $LiNbO_3$:Me (Me: Mg, Zn, B, Fe, TR = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er). При разработке твердофазного метода синтеза и легирования шихты установлены механизмы твердофазного взаимодействия и режимы синтеза, позволяющие получать монофазный продукт. Показано, что процессы синтеза носят сложный многостадийный характер и сопровождаются протеканием целого ряда последовательно-параллельных реакций. Разработаны технологические режимы синтеза гранулированной шихты ниобата лития с высоким насыпным весом, что существенно улучшает технико-экономические показатели технологии монокристаллов ниобата лития.

Установлено, что при использовании метода прямого легирования монокристаллов ниобата лития **о**сновным недостатком являются возможность появления полос роста и растрескивания кристаллов НЛ из-за возникающих послеростовых термических напряжений. Наличие дефектности и неоднородности ведет к отбраковке отдельных участков кристаллов при изготовлении из них оптических устройств.

Рассмотрены методы получения шихты и легирование кристаллов ниобата лития с использованием твердофазной лигатуры $LiNbO_3$:Me. В отдельных случаях этот метод позволяет радикально подавить фоторефрактивный эффект в кристалле $LiNbO_3$:Me.

Разработан метод гомогенного легирования кристаллов ниобата лития. Метод основан на том, что легирующая добавка вводится в пентаоксид ниобия на стадии его выделения из высокочистых ниобийсодержащих растворов. Показано, что структурная и оптическая однородность кристаллов $LiNbO_3$:Me, полученных из шихты, синтезированной с использованием гомогенных прекурсоров Nb_2O_5:Me, существенно выше, чем у кристаллов полученных с использованием метода прямого легирования шихты ниобата лития.

Впервые предложен метод жидкофазного синтеза легированной шихты ниобата лития. Данный метод синтеза шихты $LiNbO_3$, легированной в небольших концентрациях редкоземельными элементами (TR=La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er), впервые описан в работе [50]. Он отличается прямым получением шихты из высокочистых растворов (реэкстрактов) в процессе экстракционной переработки ниобийсодержащего сырья.

Следует заметить, что использование тех или иных методов определяется требуемыми для разных областей техники свойствами кристаллов. Так, метод гомогенного легирования позволяет ввести в кристалл существенно большую концентрацию примеси, чем метод прямого легирования. Более высокая концентрация примеси дает возможность в значительно большей степени снизить фоторефрактивный эффект и, в отдельных случаях, практически полностью его исключить. Метод прямого легирования может быть использован для выращивания кристаллов с весьма малыми величинами коэрцитивного поля. Это позволяет использовать их для создания оптических устройств с периодически поляризованными структурами. Таким образом, выбор метода синтеза шихты $LiNbO_3$ и легирования монокристаллов НЛ должен определяться, исходя из тех приложений, в которых предполагается использовать данный оптический материал.

Литература

1. Lines M.E., Glass A.M. Principles and application of ferroelectrics and related materials Clarendon Press. Oxford, 1977. 680 p.
2. Кузьминов Ю.С. Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики. М.: Наука, 1975. 223 с.

A. Räuber Chemistry and Physics of lithium niobate carreut topics in material science. In: Current Topics in Material Sciences /Ed. by E. Kaldis. North Holland, Amsterdam (1978): North –Holland Rublishing Company. 1978. V.1., P. 481.

3. Волк Т.Р., Рубинина Н.М. Нефоторефрактивные примеси в ниобате лития: магний и цинк // ФТТ. 1991. Т.33. № 4. С. 1192-1201.

4. Schlarb U., Woehlecke M., Gather B., Reichert A., Betzler K., Volk T., and Rubinina N. Refractive indices of Zn-doped lithium niobate // Optical Materials. 1995. V.4. P. 791-795.
5. Черная Т.С., Волк Т.Р., Верин И.А., Симонов В.И. Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность // Кристаллография. 2008. Т.53. №4. С. 612-617.
6. Zhang Y., Xu Y.H., Li M. H., Zhao Y.Q. Growth and properties of Zn doped lithium niobate crystal // J.Crys.Growth. 2001. V.233. P. 537-540.
7. 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 crastals // Appl. Phys. B. 1999. V.68. P.795-799.
8. Zhao L., Wang X., Wang B., Wen W., Zhang T.-Y. ZnO-doped $LiNbO_3$ single crystals studied by X-ray and density measurements // Appl. Phys. B. 2004. V. 78. Issue 6. P. 769-774.
9. Aillerie M., Bourson P., Mostefa M., Abdi F. & Fontana M.D. Photorefractive Damage in congruent $LiNbO_3$. Part I. Zinc doped Lithium Niobate Crystals // Journal of Physics: Conference Series. 2013. V. 416. 012001.
10. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Габаин А.А., Ефремов И.Н. Фоторефрактивные свойства конгруэнтных кристаллов ниобата лития, легированных цинком // Перспективные материалы. 2015. № 7. С. 5-14.
11. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинников В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
12. 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. P. 87-99. Advanced Materials – Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung, Vitaly Yu. Topolov (Eds.). Springer, Heidelberg, New York, Dordrecht, London. Springer Proceedings in Physics. V. 175. Springer – International Publishing Switzerland, 2016. – 707 p.
13. 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. материалы. 2015. Т. 51. № 4. С. 428 – 432.
14. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Masloboeva S.MO., 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. 386. P. 113-118.
15. 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 // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 117. № 1. С. 76–85.
16. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинников В.Т. Влияние вторичной структуры на оптические свойства сегнетоэлектрических кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2015. № 5 (31). С.464-468.
17. Кузьминов Ю.А., Осико В.В. Нарушение стехиометрии в кристаллах ниобата лития // Кристаллография. 1994. Т.39. № 3. С. 530-535.
18. Баласанян Р.Н., Габриэлян В.Т., Коканян Э.П. Состав и однородность кристаллов $LiNbO_3$ в их взаимосвязи с условиями выращивания. II. Испарение расплава // Кристаллография. 1990. Т.35. № 6. С. 1540-1545.

19. Турова Н.Я., Яновская М.И. Оксидные материалы на основе алкоголятов металлов // Неорг.матер. 1983. Т.19. № 5. С.693-706.
20. Amini M.M, Sacks M.D. Synthesis of potassium niobate from metal alkoxides // J.Amer.Ceram.Soc. 1991. V.74. № 1. P.53-59.
21. Туревская Е.П., Турова Н.Я., Новоселова А.В. Исследование образования этоксаниобатов лития и бария. Полимерия алкоголятов // Коор. Химия. 1983. Т.9. № 6. С.755-761.
22. 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.
23. А.с. 1101413 СССР, МКИ С 01 G 33/00. Способ получения ниобата лития./ Е.П.Туревская, М.И. Яновская, Н.Я. Турова и др.: 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.
24. Пат. 2088530 Российская Федерация, МКИ С 01 G33/00, 35/00, С01 D15/00. Способ получения метаниобата и метатанталата лития./В.И. Иваненко, В.Т. Калинников, В.А. Маслобоев, И.А. Удалова, Э.П. Локшин. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН. № 95109829. Заявл. 13.06.95. Опубл. 27.08.97. Бюл. № 24.
25. Палатников М.Н., Маслобоева С.М., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Ефремов В.В. Влияние способа приготовления твердых прекурсоров Nb_2O_5:Mg на характеристики полученных на их основе кристаллов $LiNbO_3$:Mg // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 3. С. 318-322.
26. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Ефремов И.Н., Маслобоева С.М. Сравнение оптических характеристик монокристаллов $LiNbO_3$:Zn, выращенных из шихты различного генезиса // Сб. материалов V Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренц-региона в технологии строительных и технических материалов», г. Апатиты, 12-15 ноября 2013. С. 152-154.
27. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Маслобоева С.М., Макарова О.В., Кравченко О.Э., Яничев А.А, Сидоров Н.В. Сравнение структуры и оптической однородности кристаллов $LiNbO_3$:Mg, выращенных из шихты различного генезиса // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 7. С. 765 – 770.
28. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Маслобоева С.М., Ефремов В.В. Влияния технологии приготовления шихты на физико-химические и оптические свойства кристаллов $LiNbO_3$:Mg // Перспективные материалы. 2016. № 1. С. 5-13.
29. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Кравченко О.Э., Маслобоева С.М., Макарова О.В., Ефремов В.В. Синтез гомогенно легированной Mg шихты ниобата лития и исследование влияния неметаллических примесей на свойства кристаллов $LiNbO_3$:Mg // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 1. С. 20-25.
30. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Кравченко О.Э., Ефремов В.В. Выращивание крупногабаритных кристаллов LiNbO3⟨Mg⟩ // Неорганические материалы, 2013, Т. 49, № 3, с. 293 - 300.
31. 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.

32. Методы получения ниобатов щелочных металлов: Сер. Реактивы и особо чистые вещества. М. НИИТЭХим. 1978. 70с.
33. Shimada S., Kodara K., Matsushuta T. A study of the formation of $LiNbO_3$ in the system Li_2CO_3 - Nb_2O_5 // Thermochimica Acta. 1978. V.23. P.135-144.
34. 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. Неорг.матер. 1986. Т.32. № 3. С.471-473.
35. Жуковский В.М., Нейман А.Я. Формально-кинетический анализ твердофазных взаимодействий. Изотермический метод: Методическое пособие. Свердловск. Уральский государственный университет. 1979. 52с.
36. 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. доклд. Рига, 1986. С. 59.
37. 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.
38. М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинников Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик. Наука, СПб. 2001, 2002 (переиздание). 302 с.
39. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических координационных соединений: Пер. с англ.. М.: Мир. 1966. 412с.
40. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Щербина О.Б., Калинников В.Т. Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития. Перспективные материалы, 2011, № 2, с. 93 – 97.
41. 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. Т. 56, № 8. 2011. С.1264-1268.
42. Маслобоева С.М., Калинников В.Т., Залкинд О.А., Кадырова Г.И., Кузнецов В.Я. Получение пентаоксида ниобия с примесью ионов Zn^{2+} для выращивания монокристаллов ниобата лития // Цветные металлы. № 5. 2012. С. 89-92.
43. Маслобоева С.М., Кадырова Г.И., Кузнецов В.Я., Залкинд О.А., Арутюнян Л.Г. Синтез и исследование фазового состава лигатур Nb_2O_5:Fe^{3+} и Ta_2O_5:Fe^{3+} // Журн. прикл. химии. Т. 85. № 12. 2012. С. 1938-1943.
44. Маслобоева С.М., Арутюнян Л.Г. Получение гомогенно легированной эрбием шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов высокого оптического качества / Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Сб. науч. тр. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т химии новых материалов; науч. ред. В.Е. Агабеков, Е.В. Королева, К.Н. Гусак. Минск: Беларус. Навука, 2013. С. 239-250.
45. Маслобоева С.М., Елизарова И.Р., Кадырова Г.И., Арутюнян Л.Г. Синтез и свойства гомогенно легированных Nb_2O_5<Dy> и шихты состава $LiNbO_3$<Dy> // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 8. С. 867-873.
46. Palatnikov M.N., Birukova 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 // Journal of Crystal Growth. 2014. V. 386. P. 113-118.
47. Маслобоева С.М., Кадырова Г.И., Арутюнян Л.Г. Синтез и исследование фазового состава твердых прекурсоров Nb_2O_5<B> и шихты $LiNbO_3$<B> // Журн. неорган. химии. 2016. №4. С. 433-440.

48. Палатников М.Н., Маслобоева С.М., Бирюкова И.В., Арутюнян Л.Г., Кравченко О.Э., Калинников В.Т. Технологические подходы к получению гомогенно легированных гадолинием кристаллов ниобата лития // Труды Кольского научного центра РАН. Спецвыпуск «Химия и материаловедение». Материалы II Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной памяти академика В.Т. Калинникова «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов». Апатиты, 2015. С.443-448.
49. Маслобоева С.М., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г. Получение легированной редкоземельными элементами шихты ниобата лития для выращивания кристаллов оптического качества // В сборнике: Наукоемкие технологии функциональных материалов: материалы II Международной научно-технической конференции с участием молодых ученых 14 - 16 октября 2015 г. / С.-Петерб. гос. ин-т кино и телев.; ред. О. Э. Бабкин. - СПб.: СПбГИКиТ, 2016. – С. 80-86.
50. Маслобоева С.М., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г., Иваненко Д. В. Методы получения легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов // Известия Санкт-Петербургского государственного Технологического института (Технического университета). 2017. № 38 (64). С. 34 - 43.

Глава 4

ПОРОГОВЫЙ ЭФФЕКТ В ФОРМИРОВАНИИ ПРАКТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ СВОЙСТВ И ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

Введение

Важнейшим потребителем кристаллов ниобата лития высокого оптического качества являются фирмы, производящие комплектующие для телекоммуникационного оборудования, для которых важным является получение оптических материалов с контролируемыми оптическими свойствами, в частности, с чрезвычайно высокой оптической однородностью и стойкостью к оптическому повреждению. В последние годы ведется активный поиск новых стойких к оптическому повреждению материалов на основе монокристаллов ниобата лития ($LiNbO_3$) путем их легирования нефоторефрактивными примесями, в частности, катионами Me^{2+}: Mg^{2+} и Zn^{2+} [1-9]. Результаты этих исследований не всегда однозначно согласуются между собой. Так, в работах [1-3, 5, 7, 9] фактически исследуются одни и те же кристаллы, но концентрационные аномалии свойств, указанные в разных работах, привязаны то к составу расплава, то к составу кристалла. Для серии кристаллов, выращенных в одинаковых условиях это допустимо. В тоже время, использовать эмпирическую формулу для коэффициента распределения, предложенную в работе [2] для кристаллов, выращенных в разных условиях, является не совсем оправданным, что подтверждается данными работ [6, 10, 11]. Поэтому, если концентрация примеси в кристалле не определялась прямыми методами анализа, а состав кристалла рассчитывался по эмпирической формуле, предложенной в работе [2], то корректнее оперировать концентрацией примеси в расплаве.

Влияние легирующего элемента на свойства монокристаллов ниобата лития часто носит скачкообразный характер [1, 3, 9]. Такой вид концентрационной зависимости свойств получил название «концентрационный порог». Причем, в общем случае в легированных кристаллах ниобата лития может быть несколько концентрационных порогов, в области которых характеристики расплава и выращенных из него кристаллов могут испытывать аномальное поведение. В работах [1-3, 5, 7, 9] фактически исследовалась одна и та же серия из пяти кристаллов, выращенных из расплавов следующих составов: 2.0, 2.5, 4.0, 5.3, 7.2, и 9.0 мол. % ZnO. Но в работах [1, 4, 9] концентрационный порог указан при концентрации 7.2 мол. %, а в работах [2, 5, 7] – при 5.3 мол. % ZnO в расплаве. Столь существенные расхождение можно объяснить тем, что, в этих работах исследовались разные свойства кристаллов, которые в различной степени чувствительны к изменению концентрации примеси. По-видимому, точное значение основного концентрационного порога определить не удалось также вследствие больших промежутков между составами отдельных расплавов. В большинстве работ исследованы кристаллы $LiNbO_3$: ZnO исследованы с шагом ~ 1.5 – 2.0 мол. % ZnO. В этом случае точное установление концентрационного порога проблематично, а некоторые концентрационные аномалии практически важных свойств могут быть пропущены. Для более точного определения составов легированного кристалла с экстремальными значениями свойств желательно проводить исследования с гораздо

меньшим концентрационным шагом легирующей добавки (~ < 1 мол. %). В нашей работе исследования концентрационных условий кристаллизации и свойств кристаллов $LiNbO_3$:Zn выполнены в области концентраций ZnO в расплаве ~ 4.0 ÷ 9.0 мол. % с шагом ~ 1 мол.%, а вблизи «пороговой» концентрации ~ 6.8 мол. % с шагом ~ 0.1 мол. %.

Кроме того, если по данным работ [1, 9] показано, что радикальное подавление фоторефракции происходит в кристаллах, выращенных из расплавов с концентрацией примеси > 7.2 мол. %, то по данным работы [4] это происходит уже при концентрации 6.0 мол. % ZnO в расплаве.

Значения коэффициентов распределения, определяемых разными методами, в работах разных авторов также могут различаться. Так, в работе [6] исследовали серию из четырех кристаллов и концентрацию примеси в кристалле определяли прямым методом флуоресцентного анализа, а не расчетом по эмпирической формуле [2]. В работе [6] отмечено существенное расхождение экспериментально полученных данных со значениями коэффициента распределения, рассчитанными по формуле Шларба [2]. В тоже время данные работы [6] хорошо согласуются с нашими результатами, приведенными в работах [10,11]. Причиной расхождения результатов, представленных работах [1-4, 5-7, 9], по-видимому, является то, что в исследованиях не учитывалось влияние физико-химических характеристик системы кристалл-расплав на состав, композиционную однородность и формирование особенностей структуры кристаллов $LiNbO_3$:ZnO при изменении концентрации легирующей добавки в расплаве. При этом, в частности, не учитывалась возможность резкого скачкообразного изменения коэффициента распределения, обусловленного резким изменением физико-химических характеристик расплава. По-видимому, этим обусловлено то, что, если кристаллы $LiNbO_3$:Mg уже используются практически, то кристаллы $LiNbO_3$:Zn до сих пор не нашли коммерческого использования, несмотря на то, что кроме высокой оптической стойкости обладают малыми величинами коэрцитивного поля ($E_c \approx 2.7 \div 3.5$ кВ/мм, наши данные), что особенно важно при создании преобразователей лазерного излучения на периодически поляризованных структурах. Причиной этого, по-видимому, является как раз то, что в исследованиях не учитывалось влияние физико-химических характеристик системы кристалл-расплав на состав, композиционную однородность и формирование особенностей структуры и практически значимых свойств кристаллов $LiNbO_3$: ZnO при изменении концентрации легирующей добавки в расплаве.

С одной стороны, легирование конгруэнтных кристаллов $LiNbO_3$ (R=Li/Nb=0.946) “нефоторефрактивными” катионами (Zn^{2+}, In^{3+}, Mg^{2+}, Gd^{3+} …) существенно снижает фоторефрактивный эффект и величину коэрцитивного поля в кристалле [1-9], но, с другой стороны, приводит к их высокой структурной неоднородности [8,10-13]. Как сказано выше, влияние легирующего катиона на свойства монокристаллов ниобата лития носит скачкообразный характер [1,3,9] и наиболее сильное снижение эффекта фоторефракции наблюдается как раз при превышении в легированном кристалле “пороговых” значений, при которых существенно изменяются структура расплава и механизм вхождения легирующих катионов в структуру кристалла [3,9-11]. Но, при этом осуществляется такая перестройка структуры кристалла, при которой пространственная группа симметрии его элементарной ячейки не изменяется даже при концентрациях легирующих добавок, существенно превышающих пороговые значения [3,9]. То есть, при изменении состава изменяется преимущественно вторичная структура

кристалла $LiNbO_3$, связанная с формированием кластеров структуры, образованием точечных и протяженных дефектов и выделением микроколичеств вторых фаз [14]. Исследование изменения вторичной структуры кристалла ниобата лития при изменении состава и структуры расплава представляет несомненный интерес, поскольку именно ее состояние в значительной степени определяет особенности нелинейно-оптических и фоторефрактивных характеристик кристалла $LiNbO_3$ [14].

Наиболее подробно влияние структуры расплава на свойства кристаллов ниобата лития изучено в работах Uda с соавторами [15, 16]. В большинстве других работ в лучшем случае указывают лишь некоторые технологические параметры роста. В работе же [15] Uda приведены не только теоретические расчёты равновесного коэффициента расплава ниобата лития с легирующим элементом, но и, используя метод микровытягивания, экспериментально установлена электродвижущая сила (ЭДС) кристаллизации, что позволило найти оптимальный состав для роста композиционно однородных бездефектных монокристаллов в $LiNbO_3$:Mg [16]. Представление о поведении легирующего элемента (Zn) в расплаве можно получить из квазитройной диаграммы состояния системы Li_2O – ZnO – Nb_2O_5 [17, 18], но в этих работах области гомогенности $Li_{1-x}NbO_{3-\delta}$ указаны ориентировочно и не охватывают область солидусных температур.

В этой главе выполнены исследования концентрационных условий кристаллизации при выращивании в одном технологическом цикле 9 кристаллов $LiNbO_3$:ZnO в диапазоне концентраций ZnO в расплаве ~ 4.0 ÷ 9.0 мол. % с шагом ~ 1 мол.%, а вблизи «пороговой» концентрации 6.76 мол. % - с шагом ~ 0.1 мол.%, исследованы физико-химические характеристики системы кристалл-расплав. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и полнопрофильного анализа рентгенограмм изучена эволюция кристаллической структуры, определены периоды кристаллической решетки и проанализированы модели атомной структуры кристаллов $LiNbO_3$:ZnO при изменении концентрации легирующей добавки.

4.1. Описание экспериментальных особенностей исследования роли пороговых эффектов в формировании практически важных свойств и эволюции структуры легированных цинком кристаллов ниобата лития

Для выращивания кристаллов $LiNbO_3$:Zn методом Чохральского использовалась гранулированная шихта конгруэнтного состава (48.6 мол.% Li_2O) с высокой насыпной плотностью (3.4 г/см^3), полученная методом синтеза-грануляции [19]. Оксид цинка (ZnO) тщательно перемешивали с шихтой и загружали непосредственно в тигель. Использовались химические реактивы (пентаоксид ниобия, карбонат лития и оксид цинка) квалификации Ос.Ч. Монокристаллы $LiNbO_3$:Zn диаметром ~ 40 мм и длиной цилиндрической части ~ 35 мм были выращены в направлении (001) методом Чохральского из платиновых тиглей с внутренним ∅ 75 мм в воздушной атмосфере. Выращивание производилось на ростовых установках индукционного типа, оснащенных системой автоматического контроля диаметра кристалла. Скорость перемещения составляла 1.1 мм/час и скорость вращения - 14 об/мин. Величина осевого градиента составляла ~ 1 град/мм. С целью снятия термоупругих напряжений выращенные кристаллы подвергались термической обработке (ТО)

при T=1200°C в течение 24 часов. Концентрацию цинка в кристалле определяли путем анализа пластин, срезанных с верхней (конусной - $C_в$ и нижней (торцевой - $C_н$) частей кристаллической були. Анализ содержания цинка проводили методом атомно-эмиссионной спектрометрии (спектрометр ICPS-9000 фирмы Shimadzu). Погрешность определения данного метода составляла ~ 2 %. Монодоменизация кристаллов $LiNbO_3$:Zn проводилась посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига (ВТЭДО) при охлаждении образцов со скоростью 20 град/час в температурном интервале от ~ 1240°C до 890°C в условиях приложения электрического напряжения. Для контроля степени монодоменности кристаллов $LiNbO_3$:Zn анализировали частотную зависимость электрического импеданса, а также определяли величину статического пьезомодуля ($d_{33ст}$) кристаллической Були $LiNbO_3$:Zn.

Образцы для исследований вырезались из кристаллов $LiNbO_3$:Zn в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры ~ 7·6·5 мм^3), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осям X, Y, Z (Z - полярная ось кристалла), а также пластин Z-ориентации диаметром 40 и толщиной 1-5 мм. Грани параллелепипедов и поверхность пластин тщательно полировались.

Фотоиндуцированное рассеяние света (ФИРС) возбуждалось лазером MLL-100 на Y:Al гранате ($\lambda_о$=530 нм, P= 2 и 160 мВт). В экспериментах по ФИРС лазерный луч направлен вдоль оси Y, а вектор напряженности E электрического поля лазерного излучения параллелен полярной оси Z кристалла. В такой геометрии рассеяния эффект фоторефракции проявляется наиболее ярко. Рассеянное кристаллом излучение падало на полупрозрачный экран, размещенный за кристаллом, и регистрировалось цифровой фотокамерой. Для сравнения наряду с кристаллами $LiNbO_3$:Zn (концентрация ZnO ~ 3.4 ÷ 5.8 мол. % в кристалле), в которых эффект фоторефракции отсутствует, исследованы два кристалла с концентрацией ZnO в расплаве, недостаточной для сколько-нибудь существенного подавления фоторефрактивного эффекта (1.47 и 2.01 мол.% ZnO в кристалле).

Контроль оптической однородности и структурных искажений в кристаллах осуществлялся методом лазерной коноскопии, который позволяет наблюдать коноскопические картины большого масштаба и высокого разрешения. В методе лазерной коноскопии, в отличие от коноскопических картин, получаемых с помощью поляризационного микроскопа, значительный размер изображения позволяет выполнить детальный анализ тонких особенностей структурных искажений в кристаллах, как в центре поля зрения, так и на периферийной области коноскопических картин. Подробно метод лазерной коноскопии описан в работах [20, 21].

Спектры КРС возбуждались линией 514.5 нм аргонового лазера Spectra Physics (модель 2018-RM) и регистрировались спектрографом T64000 производства фирмы Horiba Jobin Yvon с использованием конфокального микроскопа. Чтобы уменьшить влияние эффекта фоторефракции на спектр КРС, спектры возбуждались излучением малой мощности. Мощность возбуждающего лазерного излучения под микроскопом не превышала 3 мВт. Все спектры регистрировались с разрешением 1,0 см$^{-1}$. Обработка спектров производилась с использованием пакета программ Horiba LabSpec 5.0 и Origin 8.1. Точность определения частот, ширин и интенсивностей линий ±1,0, ±3,0 см$^{-1}$ и 5%, соответственно.

Рентгенографические эксперименты выполнялись на установке ДРОН-6 в CuKα - излучении, монохроматор из пиролитического графита был установлен в первичных лучах. Рентгенограмма регистрировалась в интервале углов рассеяния 20 от 5º до 145º. Шаг счетчика в областях отражений составлял 0.02º, в областях фона – 0.2º.

Физико-химические исследования кристаллов $LiNbO_3$:Zn проводили методом ДТА при помощи анализатора NETZSCH STA 409 PC/PG. Точность определения температуры ликвидуса и солидуса составляла менее ± 2 К.

Оценку поведения системы кристалл расплав в широком диапазоне концентраций легирующей добавки при выращивании кристаллов $LiNbO_3$:Zn проводили с использованием оценочного эффективного коэффициента распределения ($К_{оэф}$). Его использование обусловлено целым рядом факторов.

Так, вычисление равновесного эффективного коэффициента распределения для случая моноэлементных кристаллов при низкой концентрации легирующего элемента может быть произведено при помощи модели Бартона-Прима-Слихтера (БПС) [22]. Для многокомпонентной системы использование этих моделей затруднительно. Кроме того, данные по равновесному коэффициенту распределения для системы $LiNbO_3$:Zn отсутствуют.

$$K_{ЭФФ} = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0)\exp\left(-\frac{V_{кр} \cdot \delta}{D_{ж}}\right)}, \qquad (1)$$

где $V_{кр}$ – скорость роста кристалла; K_0 – равновесный коэффициент распределения; $D_{ж}$– коэффициент диффузии в жидкой фазе (~ 10^{-5} – 10^{-4} $см^2$/сек); δ – толщина диффузионного слоя, обогащенного примесью.

Использование модели Пфанна также проблематично, поскольку она разработана для метода зонной перекристаллизации вещества с очень низкими концентрациями примесей [22], когда небольшие расплавленные зоны можно представить как разбавленные растворы. При работе с системами с большими концентрациями примесей многие допущения Пфанна нарушаются и его модель не работает.

Следует отметить, что ранее выращивание кристаллов проводили, как правило, с достаточно большими скоростями вытягивания и при больших градиентах температуры, поскольку считалось, что большой градиент на границе раздела фаз является условием устойчивой кристаллизация. По мере совершенствования ростового оборудования стало возможным осуществлять рост с малыми скоростями и с практически нулевым градиентом, т.е. в условиях максимально приближенных к термодинамическому равновесию. В настоящее время, моделей, учитывающих современные возможности ростовой техники и сложность многокомпонентных систем нет, не смотря на серьезное развитие теории роста кристаллов [22-24]. Поэтому в случае многокомпонентного кристалла, подобного $LiNbO_3$:Zn с концентрациями легирующего элемента (~ 0.05÷2.0 мас. %) надежней полагаться на эмпирические методы определения коэффициента распределения.

Обычно для численной эмпирической оценки поведения системы расплав-кристалл используется эффективный коэффициент распределения ($К_{эф}$), равный отношению концентрации примеси в кристалле к ее концентрации в расплаве. Нами использован оценочный эффективный коэффициент распределения ($К_{оэф}$) [10,11], который позволяет корректно сравнивать результаты при выращивании серии кристаллов в одном технологическом цикле. Он является отношением концентрации примеси в кристалле в самый начальный момент кристаллизации ($С_{кр}$) к ее расчетной концентрации в расплаве ($С_{р}$). Нами использовано определение концентрации примеси в кристалле в начальный момент кристаллизации, поскольку в общем случае при $К_{оэф} \neq 1$ концентрация примеси в объеме расплава в процессе выращивания кристалла может изменяться. В то время как в начальный момент кристаллизации она максимально приближена к расчетной [10,11]. Таким образом, была разработана методика оценки поведения примеси в сложной системе расплав-примесь-кристалл с неизвестной диаграммой состояния и неизвестными физико-химическими параметрами расплава. Методика реализуется при выращивании из одного тигля, т.е. в одном технологическом цикле, серии легированных кристаллов с разной концентрацией примеси. Для численной оценки системы расплав-кристалл используется $К_{оэф}$ по аналогии с эффективным коэффициентом распределения $К_{эф}$ [22**Ошибка! Закладка не определена.**]. Он также, как и в работе [22], является отношением концентрации примеси в твердой фазе ($С_{кр}$) к ее концентрации в фазе жидкой ($С_{р}$). Для оценки, в отличие от работы [22], берется только начальный момент кристаллизации, когда концентрация примеси в объеме расплава максимально приближена к заданной:

$$К_{оэф} = С_{кр} / С_{р}. \quad (2)$$

В столь сложной системе, как расплав $LiNbO_3$:Zn, затруднительно экспериментально определить все влияющие на $К_{оэф}$ параметры, но возможно их воспроизводимо зафиксировать. Поэтому необходимыми условиями предлагаемой методики является выращивание всей серии кристаллов в одинаковых тепловых условиях и технологических режимах роста: температурный градиент, уровень расплава в тигле, скорость вращения и перемещения, а также доля закристаллизовавшегося расплава при выращивании каждого кристалла в серии кристаллов должны быть одинаковы.

Схема расчета добавок для многократного выращивания кристаллов с разной концентрацией примеси из одного исходного расплава состоит в следующем. Шихта с первоначальной (минимальной из планируемого диапазона) концентрацией легирующего элемента загружается в тигель. Это значение принимается за минимальную концентрацию примеси в расплаве для выращивания первого кристалла ($С_{р1}$). После того как первый кристалл выращен, его взвешивают, отрезают тонкую пластину от верхней (конусной) и нижней (торцевой) частей кристаллической були и с помощью методов химического анализа определяют в них концентрацию примеси $С_{в1}$ и $С_{н1}$, соответственно.

Для расчета $К_{оэф}$ в качестве $С_{кр}$ берут концентрацию примеси в верхней части були, т.е. $С_{кр} = С_{в1}$, тогда оценочный эффективный коэффициент распределения для первого кристалла рассчитывается по формуле (2):

$$К_{оэф1} = С_{кр}/С_{р} = С_{в1}/ С_{р1}. \quad (3)$$

Далее догрузка шихты и примеси в тигель для выращивания второго кристалла рассчитывается исходя из материального баланса системы с использованием средней концентрации примеси в кристалле ($С_{крср}$), рассчитываемой по формуле (4) и с учетом выбранного шага легирования:

$$С_{крср} = (С_{н1} + С_{в1})/2. \quad (4)$$

Ввиду очевидности расчетов, мы их не приводим. После догрузки шихты и примеси, расплав имеет заданную концентрацию ($С_{р2}$). После выращивания второго кристалла повторяется та же последовательность действий: взвешивание кристалла, отрезание пластин с конуса и торца були, определение концентрации примеси в отрезанных пластинах $С_{в2}$ и $С_{н2}$, вычисление $К_{оэф2}$. Таким методом из одного тигля была выращена серия кристаллов $LiNbO_3$:Zn с разными концентрациями легирующего элемента. Изменение концентрации примеси производилось от меньшей к большей. При этом шаг легирования может быть сколь угодно малым, т.к. его величина ограничивается только точностью взвешивания и погрешностью измерения концентрации примеси в кристалле. По такой методике ранее были выращены серии кристаллов ниобата лития, легированных магнием и редкоземельными элементами [25, 26]. Проведенные эксперименты показали, что предложенная методика весьма эффективна для оценки физико-химических характеристик многокомпонентной системы расплав-примесь-кристалл, особенно, когда речь идет о разработке нового оптического материала, где требуется абсолютная воспроизводимость экспериментальных процедур с целью создания конкурентоспособной технологии.

4.2. Исследование пороговых эффектов в сильно легированных монокристаллах $LiNbO_3$:Zn методами физико-химического, полнопрофильного рентгеноструктурного анализов и методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

В работе [15] показано насколько сложен ионный состава расплава даже при выращивании номинально чистого кристалла ниобата лития. С введением в значительном количестве примеси Zn система еще более усложняется. При ведении процесса выращивания кристалла в изотермических условиях предпочтение в кристаллизации получают ионные комплексы в расплаве с максимальной электрохимической активностью [16], которые и обеспечивают соответствующий данному составу расплава $К_{оэф}$. При другом составе расплава возможно проявление активности других комплексов и, соответственно, будет другое значение $К_{оэф}$. Концентрация примеси в кристалле будет постоянной, пока в расплаве будут господствовать комплексы определенного типа. Как только их концентрация станет меньше критической, резко изменятся физико-химические свойства расплава, а, соответственно, состав кристалла, его структура и свойства.

В нашей работе анализ поведения системы расплав-кристалл проводится с использованием оценочного коэффициента распределения $К_{оэф}$, который позволяет сравнивать результаты различных экспериментальных серий при выращивании многокомпонентных кристаллов в широком диапазоне легирующей добавки.

Равномерность распределения легирующего элемента вдоль оси роста кристалла $LiNbO_3$:Zn оценивалось с использованием параметра $\Delta C = C_в - C_н$.

В таблице 1 приведены концентрация цинка в расплаве $C_{.р}$, концентрация цинка в верхней части кристалла $C_в$, параметр $\Delta C = C_в - C_н$ и значения оценочного эффективного коэффициента распределения $K_{оэф}$. Из таблицы 1 видно, что $K_{оэф}$ во всем исследованном интервале концентраций примеси меньше единицы, зависимость его от концентрации цинка в расплаве немонотонна, и имеет тенденцию к снижению по мере роста концентрации цинка в расплаве. Данные по величине коэффициента распределения при выращивании кристаллов $LiNbO_3$:Zn в литературе малочисленны и противоречивы. Так, в работах [2] и [4] $K_р \sim 1.2$, а в работе [6] - $K_р < 1$. Причем, данные работы [6] в целом близки к нашим результатам.

Таблица 1

Концентрация цинка в расплаве $C_{.р}$, концентрация цинка в верхней части кристалла $LiNbO_3$:Zn $C_в$, параметр $\Delta C = C_в - C_н$ и величина оценочного эффективного коэффициента распределения $K_{оэф}$

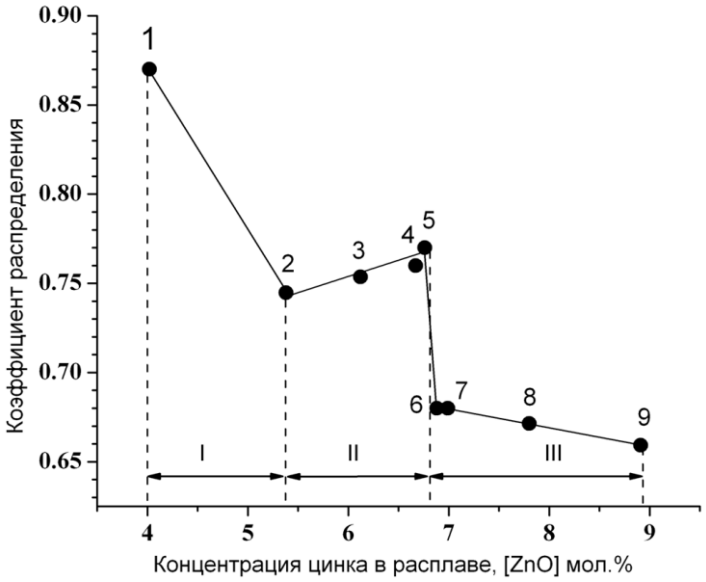
№ кристалла	$C_{.р}$, мол. %	$C_в$, мол%	$\Delta C = C_в - C_н$, мол. %	$K_{оэф}$
1	4.02	3.43	0.1	0.87
2	5.38	3.95	-0.03	0.74
3	6.12	4.54	0.1	0.75
4	6.67	5.07	0.04	0,76
5	6.76	5.19	0.1	0.77
6	6.88	4.68	-0.5	0,68
7	6.99	4.76	-0.4	0.68
8	7.8	5.19	-0.3	0.67
9	8.91	5.84	-1.0	0.66

Рисунок 1а иллюстрирует зависимость $K_{оэф}$ от концентрации цинка в расплаве. На зависимости $K_{оэф}(C_{.р})$ можно выделить три основных участка. На первом участке, располагающемся в интервале концентраций $4.0 < C_{.р} \leq 5.4$ мол.% заметно достаточно резкое снижение $K_{оэф}$ с 0.87 до 0.74. На втором участке в диапазоне концентраций $\sim 5.4 < C_{.р} \leq 6.8$ мол.% наблюдается незначительное увеличение $K_{оэф}$ с 0.74 до 0.77. На границе с третьим участком при $C_{.р} \approx 6.8$ мол.% сначала наблюдается очень резкое (с 0.77 до 0.68), а затем в интервале концентраций цинка в расплаве 6.88÷8.91 мол.% более плавное снижение $K_{оэф}$ до самого низкого значения - 0.66.

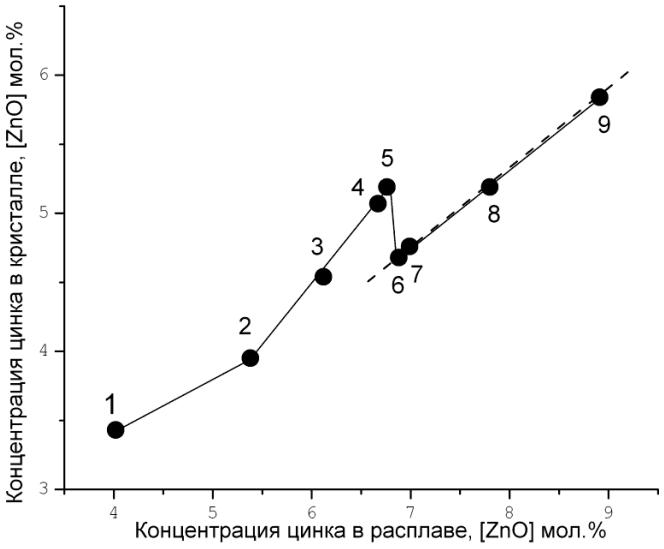
На рисунке 1б показана зависимость концентрации цинка в кристалле от концентрации цинка в расплаве. Также как и на рис. 1а на нем заметна резкая аномалия в области концентраций цинка в расплаве ~ 6.8 мол. %, соответствующей границе между II и III концентрационными участками. Выше этой концентрации аппроксимация данных дает линейную зависимость с высокими коэффициентами корреляции (0.99).

Результаты, приведенные в таблице 1, показывают практически неизменную концентрацию цинка вдоль оси роста монокристалла $LiNbO_3$:Zn на концентрационных участках I и II ($\Delta C = 0.03 – 0.1$ мол. %), поскольку значения $\sim \pm 0.1$ мол. % близки к погрешности метода определения концентрации цинка. Постоянство концентрации по длине монокристаллов означает высокую концентрационную однородность, в классическом случае [22], характерную

для расплавов с $К_{оэф}$ близким к 1. В то время как в нашем случае $К_{оэф}$ в этом концентрационном интервале (~ 4.0÷6.8 мол. %) равен 0.87 – 0.77.



а



б

Рисунок 1. Зависимость оценочного коэффициента распределения $К_{оэф}$ (*а*) и концентрации цинка в кристалле (*б*) от концентрации цинка в расплаве

Кристаллы, выращенные из расплавов, относящихся к I и II концентрационным участкам (~ 4.02÷6.76 мол. %), помимо высокой концентрационной однородности, характерной для расплавов с $К_{оэф}$ = 1,

отличались высокой степенью оптической однородности и стойкости к оптическому повреждению [10,11].

Кроме того, при концентрации ~ 5.38 мол. % ZnO наблюдается еще один концентрационный порог, где свойства системы расплав-кристалл меняются не так существенно, как при концентрации ~ 6.76 мол. % ZnO в расплаве, рис. 1 а. Значение этого концентрационного порога хорошо согласуется с данными работ [2, 5, 7] (5.3 мол. % ZnO в расплаве), в то время как величина основного концентрационного порога (6.76 мол. % ZnO в расплаве) ближе к данным работ [1, 4, 9] (7.2 мол. % ZnO в расплаве). Таким образом, существенно уточнено значение главного концентрационного порога ~ 6.76 мол.% ZnO в расплаве. В то же время, экспериментально определенные в настоящей работе коэффициенты распределения ($К_{оэф}$) существенно ближе по значениям к коэффициентам распределения, рассчитанным по данным работы [6], чем работ [1-3, 5, 7, 9].

Вычисление эффективного равновесного коэффициента распределения при сравнительно низкой концентрации легирующего элемента при помощи модели БПС или модели Пфанна [22], как правило, применяют для случая зонной плавки или метода направленной кристаллизации, где для получения кристалла задействуется вся исходная загрузка. Здесь использование этих моделей для оценки распределения примеси по слитку сложно переоценить. В нашем же случае, когда концентрация примеси достаточно велика, а доля расплава, закристаллизовавшегося в процессе выращивания кристалла, не превышает сколько-нибудь значительно ~ 20 % от исходной загрузки, эти модели могут лишь указывать на линейную зависимость концентрации примеси в кристалле от ее концентрации в расплаве. Кроме того, из формулы (1) выводятся логические следствия о том, что при $К_р<1$ температура плавления уменьшается, а концентрация примеси в кристалле должна возрастать от конуса к торцу. В нашем случае оба этих следствия не выполняются. Температура плавления легированного расплава в пределах ошибки эксперимента остается неизменной, либо имеет слабую тенденцию к повышению (рис. 2). Концентрация примеси в кристалле от конуса к торцу на концентрационных участках I и II остается практически неизменной, и лишь на участке III - возрастает, таблица 1. Таким образом**,** модели БПС и Пфанна не применимы для многокомпонентных расплавов с концентрациями примеси свыше ~ 1 мол.% и закристаллизовавшейся долей расплава ≤ 20 %.

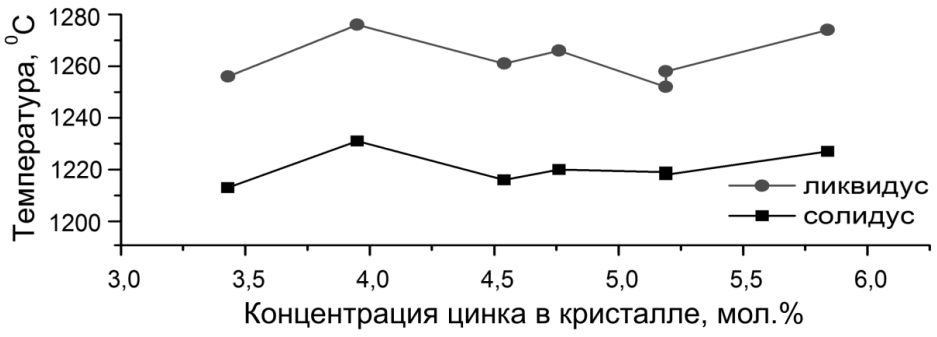


Рисунок 2. Температуры ликвидуса и солидуса кристаллов $LiNbO_3$:Zn в зависимости от концентрации цинка в кристалле

Кристаллы, выращенные из расплавов, относящихся к концентрационным участкам I и II, помимо высокой концентрационной однородности (таблица 1), оптической однородности и стойкости к оптическому повреждению, отличались слабой склонностью к растрескиванию в процессе механической обработки и легко поддавались монодоменизации посредством ВТЭДО. Из всех исследованных кристаллов в наибольшей степени вышесказанное относится к кристаллу $LiNbO_3$:Zn № 3 (таблица 1). Так, на рисунке 3 приведены временные зависимости картин ФРРС кристалла $LiNbO_3$:Zn № 3, полученные при мощности возбуждающего лазерного излучения (λ_o = 532 нм) в 2 и 160 мВт. Картины ФИРС кристалла $LiNbO_3$:Zn №3 практически не изменяется во времени и при изменении мощности лазерного излучения (рис. 3). Даже при мощности возбуждающего излучения в 160 мВт фоторефрактивный отклик отсутствует, поскольку индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается почти идеальное круговое рассеяние на статических структурных дефектах. При этом угол рассеяния составляет не более 3 градусов. Качественно подобные картины ФИРС наблюдаются для всех исследованных кристаллов (№1 - №9), выращенных из расплава в диапазоне концентраций примеси ~ 4 – 9 мол. % ZnO в расплаве. Таким образом, фоторефрактивный эффект в этих кристаллах $LiNbO_3$:Zn практически подавлен. Причем, для кристалла №3 при рассмотрении картин ФИРС это выражается абсолютно однозначно.

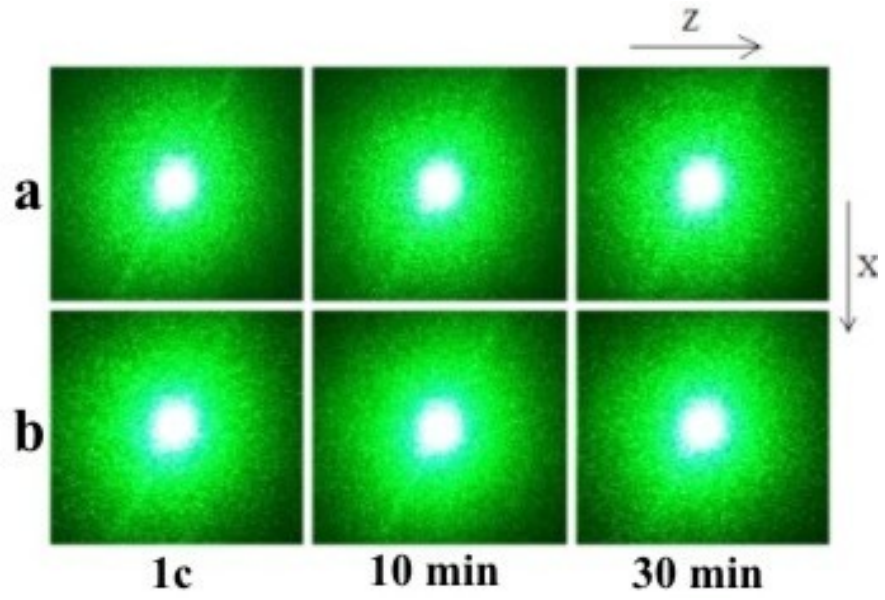


Рисунок 3. Временные зависимости картины ФИРС кристалла $LiNbO_3$:Zn №3. λ =532 нм. P = 2 мВт (*а*), P = 160 мВт (*б*)

При рассмотрении коноскопических картин ветви «мальтийского креста», состоящие из двух изогир минимальной интенсивности, пересекаются в центре поля зрения, перпендикулярны друг другу и совпадают с осями пропускания поляризатора и анализатора. Наличие «мальтийского креста» в пределах всего

поля зрения, включая центральную часть коноскопической картины, обусловлено тем, что в расходящемся пучке всегда существуют лучи, главные плоскости которых перпендикулярны, а вектора Е лучей, лежащих в этих плоскостях, параллельны друг к другу. Такие лучи в кристаллической пластинке являются или только обыкновенными, или только необыкновенными и после действия анализатора дают на экране «мальтийский крест». Аномальная оптическая двуосность, когда имеет место деформация оптической индикатрисы кристалла, проявляется в виде искажения или разрыва черного «мальтийского креста» на две части с просветлением в центре поля зрения коноскопической картины. Разрыв и сдвиг частей «мальтийского креста» возможен в произвольном азимутальном направлении и однозначно связан с направлением деформации оптической индикатрисы. На рисунке 4 в качестве примера представлены коноскопические картины кристаллов $LiNbO_3$:Zn №1 и №3, полученные при разной мощности излучения (P = 1 и 90 мВт). При малой мощности лазерного излучения (~1 мВт) искажения коноскопических картин кристаллов связаны с их структурной или оптической неоднородностью, например, вследствие неравномерного вхождения легирующего компонента в процессе роста кристалла. Искажения коноскопических картин, появляющихся дополнительно при увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт, в большей степени дают информацию об искажениях структуры кристаллов, вызванных действием лазерного луча, т.е. о величине оптического повреждения.

При наблюдении коноскопических картин кристалла $LiNbO_3$:Zn №1 обнаружены следующие изменения, рис. 4 (1). На малой мощности лазерного излучения (1 мВт) получена коноскопическая картина, имеющая признаки аномальной оптической двуосности. Наблюдается незначительная деформация в центре черного «мальтийского креста» в виде вертикального смещения от центра фрагментов креста, что соответствует направлению деформации оптической индикатрисы кристалла. Зарегистрировано просветление в центральной части черного «мальтийского креста», углы между его ветвями отличны от 90º. Изохромы сохраняют целостность и правильную геометрическую форму, но вытянуты в направлении смещения фрагментов креста и приобретают форму эллипсов, рис. 4 (1). Присутствует некоторая размытость изображения, в области всех ветвей «мальтийского креста» имеются видимые аномалии. Подобные искажения коноскопической картины, вероятно, связаны с незначительной структурной и оптической неоднородностью кристалла $LiNbO_3$:Zn №1. При увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт получена более стандартная коноскопическая картина одноосного кристалла, рис. 4 (1). Наблюдается круговая симметрия, при которой контрастный «мальтийский крест» сохраняет целостность в центре поля зрения, а изохромы представляют собой концентрические окружности с центром в точке выхода оптической оси. В области левой верхней ветви «мальтийского креста» имеется незначительное снижение контраста изображения. Но в целом коноскопическая картина свидетельствует об оптической однородности образца и хорошем оптическом качестве. Очевидно, при увеличении мощности лазерного излучения от 1 до 90 мВт происходит «залечивание» путем излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей заряженных дефектов, присутствующих в кристалле.

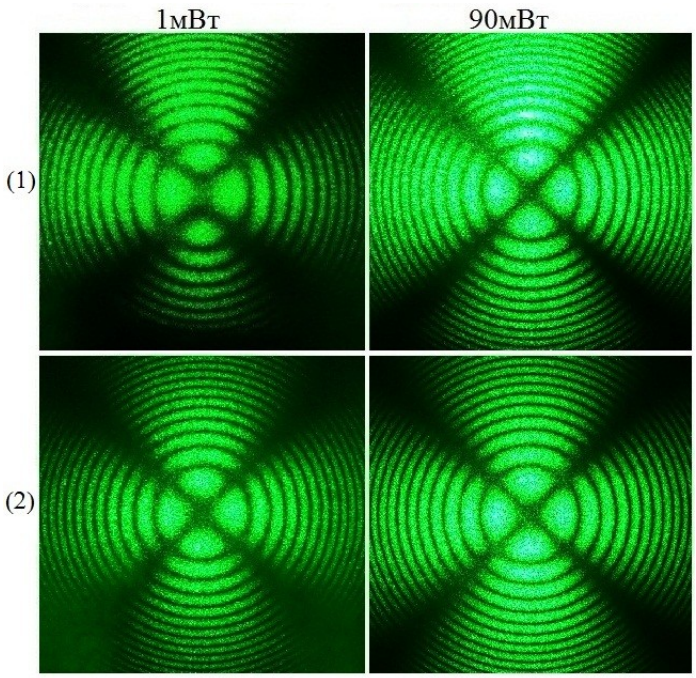


Рисунок 4. Коноскопические картины кристаллов $LiNbO_3$:Zn №1(*1*) и №3 (*2*). λ = 532 нм. P=1 и 90 мВт

Коноскопическая картина кристалла $LiNbO_3$:Zn №3, полученная при мощности лазерного излучения 1 мВт, значительно отличается от коноскопической картины кристалла $LiNbO_3$:Zn №1, рис. 4. А именно: коноскопическая картина кристалла $LiNbO_3$:Zn отличается большей резкостью и в целом имеет вид, характерный для одноосных кристаллов. Изохромы (линии одинакового фазового сдвига) имеют вид концентрических окружностей с центром в точке выхода оптической оси, а «мальтийский крест» сохраняет минимальную интенсивность в пределах всего поля зрения. Имеется незначительное вытягивание «мальтийского» креста в вертикальном направлении, однако никаких признаков аномальной оптической двуосности, как это наблюдалось для кристалла $LiNbO_3$:Zn № 1 не обнаруживается, рис. 4. При увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт также получена стандартная коноскопическая картина одноосного кристалла, рис. 4 (2). Следовательно, кристалл $LiNbO_3$:Zn №3 более оптически однороден, чем кристалл №1 и имеет хорошее оптическое качество. Причем, изменений в коноскопических картинах кристаллов $LiNbO_3$:Zn №3 и №1, связанных с проявлением фоторефрактивного эффекта при увеличении мощности лазерного излучения, не обнаружено. Эти результаты хорошо коррелируют с данными исследований ФИРС, согласно которым для кристалла $LiNbO_3$:Zn №3 фоторефрактивный отклик полностью отсутствует, рис. 3.

Наши исследования картин ФИРС и коноскопических картин показали, что заметный фооторефрактивный отклик отсутствует для всех исследованных кристаллов. Таким образом, в диапазоне концентраций легирующей добавки

в расплаве C_p = ~ 4.0 – 9.0 мол. % ZnO происходит достаточно эффективное подавление фоторефрактивного эффекта в кристаллах $LiNbO_3$:Zn. Заметное проявление фоторефрактивного эффекта наблюдается для концентраций примеси в кристаллах $LiNbO_3$:Zn существенно более низких, чем нижняя граница исследованного нами концентрационного диапазона, т.е. существенно меньше ~ 3.4 мол.% в кристалле [27]. На рисунке 5 показаны картины ФИРС кристаллов $LiNbO_3$:Zn с концентрацией ZnO 1.47 и 2.01 мол. %. Для этих кристаллов характерен сильный фоторефрактивный отклик и наблюдается раскрытие индикатрисы ФИРС с появлением спекл-структуры (рис. 5). В отличии от кругового рассеяния, наблюдавшегося для кристалла $LiNbO_3$:Zn № 3 (рис. 3), здесь наблюдается рассеяние света на дефектах, наведенных лазерным излучением. Причем показатель преломления в пространственной области расположения этих дефектов изменен под действием лазерного излучения. При этом рассеянный свет ФИРС интерферирует с возбуждающим лазерным излучением, формируя сложную картина минимумов и максимумов интенсивности (спекл-структуру), вид которой определяется строением кристалла и особенностями его дефектной структуры [28, 29]. Для кристаллов $LiNbO_3$:Zn с концентрацией ZnO 1.47 и 2.01 мол. % наблюдается трехслойная спекл-структура картины ФИРС [30]. Она существенно видоизменяется с течением времени (рис. 5). При этом индикатриса ФИРС из округлой формы (первые секунды возбуждения ФРРС) раскрывается приблизительно в течение 60 с и со временем трансформируется сначала в овальную («кометообразную») форму, а затем приобретает вид асимметричной «восьмерки», ориентированной вдоль полярной оси кристалла (рис. 5). Со временем в положительном направлении полярной оси, совпадающем с направлением вектора спонтанной поляризации, развивается больший «лепесток» восьмерки, а в отрицательном - меньший. Таким образом, для кристаллов $LiNbO_3$:Zn со сравнительно небольшими концентрациями цинка наблюдается отчетливый фоторефрактивный отклик.

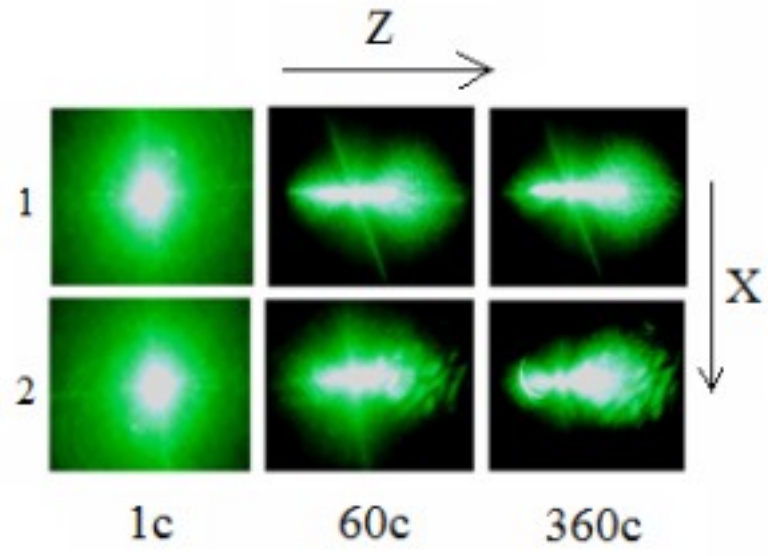


Рисунок 5. Картины ФИРС кристаллов $LiNbO_3$:Zn с концентрацией ZnO 1.47 (*1*) и 2.01 (*2*) мол. %

Высокая однородность состава и хорошее оптическое качество присуще лишь кристаллам $LiNbO_3$:Zn, относящимся к I и II концентрационным участкам. Для кристаллов $LiNbO_3$:Zn, относящихся к III концентрационному участку при уверенном подавлении фоторефрактивного эффекта характерна достаточно высокая дефектность, а также композиционная и оптическая неоднородность.

По-видимому, в соответствии с представлениями Uda [15] на этом концентрационном участке максимальна электрохимическая активность ионных комплексов, обеспечивающих при отличном от 1 коэффициенте $К_{оэф}$ постоянство состава кристалла вдоль оси выращивания при закристаллизовавшейся доле расплава ≤ 20 %, как это и имело место при выращивании серии из 9 исследованных нами кристаллов $LiNbO_3$:ZnO. Вероятно, при дальнейшем увеличении концентрации ZnO в расплаве концентрация таких комплексов становится меньше критической. В расплаве возникают другие типы комплексов, приводящие к резкому изменению его физико-химических свойств, что и отражается в наличии аномалии на рисунке 1 при концентрации ~ 6.76 мол. % ZnO в расплаве.

По-видимому, в соответствии с представлениями работы [15] на концентрационных участках I и II максимальна электрохимическая активность ионных комплексов, обеспечивающих при отличном от 1 коэффициенте $К_{оэф}$ и при закристаллизовавшейся доле расплава ≤ 20 мол. % постоянство состава кристалла вдоль оси выращивания, его хорошую структурную и оптическую однородность. Вероятно, при увеличении концентрации цинка в расплаве концентрация таких комплексов становится меньше критической, в расплаве возникают другие типы комплексов, приводящие к резкому изменению его физико-химических свойств, что и отражается в наличии аномалий на рисунке 1 при концентрации ~ 6.76 мол. % ZnO в расплаве. Соответственно, изменяются состав, структур и физические свойства кристаллов $LiNbO_3$:Zn, относящихся к III концентрационному участку.

Кристаллы $LiNbO_3$:Zn, выращенные из расплавов, соответствующих III концентрационному участку, имеют $К_{оэф}$ существенно меньше единицы ($К_{оэф}$ = 0.68÷0.66) и характеризуются классическим распределением примеси: т.е. увеличением ее концентрации от конуса к торцу кристалла (таблица 1). Высокая однородность состава и хорошее оптическое качество присуще лишь кристаллам $LiNbO_3$:ZnO, выращенным из расплавов с содержанием ZnO ≤ ~ 6.76 мол. %. Кристаллы, выращенные из расплавов, соответствующих III концентрационному участку, при уверенном подавлении фоторефрактивного эффекта вследствие неоднородности состава вдоль оси роста кристалла имеют высокую оптическую неоднородность, обладают склонностью к растрескиванию и содержат большое количество структурных дефектов. Кроме того, для этих кристаллов наблюдается классическая линейная зависимость концентрации примеси в кристалле от концентрации примеси в расплаве с коэффициентом корреляции 0.99 (рис. 1б). Таким образом, несмотря на то, что при концентрациях ZnO в расплаве > ~ 6.76 мол. % в кристаллах $LiNbO_3$:ZnO, по-видимому, происходит более полное подавление фоторефракции, для практических приложений предпочтительней использовать кристаллы, выращенные из «допороговых» расплавов (ZnO ≤ ~ 6.76 мол. %). При концентрации ZnO в расплаве > ~ 6.76 мол. % ZnO технологически практически невозможно получить композиционно и оптически однородные кристаллы

$LiNbO_3$:ZnO сколько-нибудь приемлемых размеров. В тоже время из «допороговых» расплавов ([ZnO] ≈ 4.0 ÷ 6.8 мол. %) могут быть получены композиционно и оптически однородные крупногабаритные кристаллы $LiNbO_3$:ZnO, в которых происходит существенное (хотя, по-видимому, и меньшее, чем для кристаллов из расплавов с [ZnO] > ~ 6.76 мол. %) подавление фоторефрактивного эффекта [10,11]. Кроме того, эти кристаллы по нашим данным характеризуются весьма малыми величинами коэрцитивного поля (E_c ≈ 2.7 ÷ 3.5 kV/mm), что особенно важно при создании преобразователей лазерного излучения на периодически поляризованных структурах. Более того, по данным работы [4] радикальное подавление фоторефракции происходит уже при концентрации 6.0 мол. % ZnO в расплаве.

Необходимо отметить, что ввиду достаточно резкого изменения $K_{оэф}$ с концентрацией примеси на границе II и III концентрационных участков из расплавов разного состава могут быть получены кристаллы $LiNbO_3$:Zn с одинаковой концентрацией легирующей добавки. Так, кристаллы $LiNbO_3$:Zn №5 и №8 имеют одинаковую концентрацию $C_в$ = 5.19 мол. %. При этом они принадлежат к разным концентрационным участкам - №5 ко II, а №8 к III, для которых концентрация цинка в расплаве равна 6.76 и 7.8 мол. %, соответственно, (таблица 1, рис. 1). Они существенно различаются по дефектности и оптическим свойствам. Поскольку кристалл №5 характеризуется концентрационной однородностью, а концентрация примеси в кристалле №8 изменяется от конуса к торцу, их внутренне строение должно иметь принципиальные отличия. Возможно, именно по такой причине в работах [1-9] рассмотрение свойств кристаллов $LiNbO_3$:ZnO без строгой привязки к предыстории их выращивания приводит к заметным расхождениям в результатах.

Таким образом, в области III концентрационного участка при $C_р$ ~ 6.8 мол.%, по-видимому, достаточно кардинально меняется структура расплава, что приводит к весьма существенному изменению характеристик кристаллов $LiNbO_3$:Zn. Более того, методами рентгенофазового анализа установлено, что в области III концентрационного участка при доле закристаллизовавшегося расплава близкой к 20 % начинается совместная кристаллизация двух фаз, идентифицированных как $Li_6ZnNb_4O_{14}$ и $LiNbO_3$. Наличие двухфазной области отчетливо видно в торцевой части кристаллической були, показанной на рис. 6.

1 фаза 2 фазы

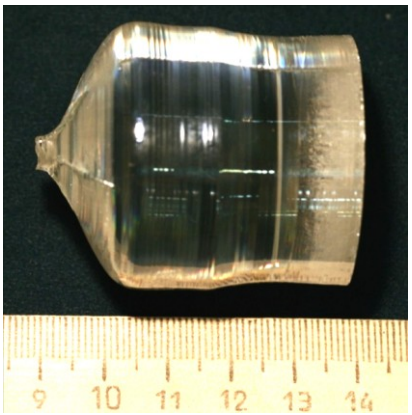


Рисунок 6. Кристалл $LiNbO_3$:Zn, выращенный из состава расплава, соответствующего III концентрационному участку: *а* - вид сбоку кристалла; *б* – торец кристалла

Рентгенограммы всех исследованных нами образцов кристаллов $LiNbO_3$:Zn соответствовали рентгенограмме ниобата лития с пространственной группой симметрии R3cH - гексагональная установка. Типичная для исследуемых кристаллов $LiNbO_3$:Zn дифракционная картина приведена на рис 7.

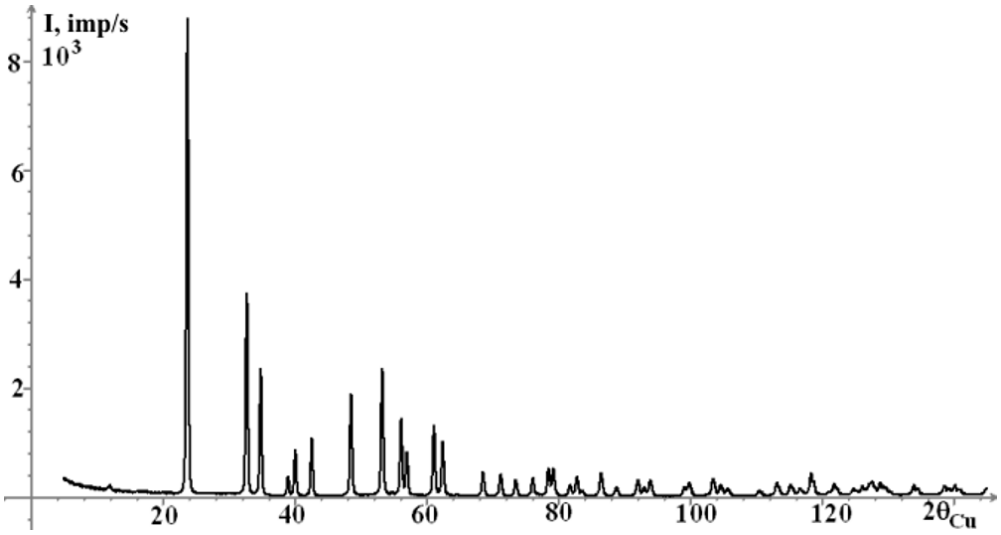


Рисунок 7. Рентгенограмма кристалла $LiNbO_3$:Zn № 5, полученного при концентрации ZnO в расплаве 6.76 мол %

Однако при углах рассеяния ~ 11.8, 16.2 и 17.2° (межплоскостные расстояния d_{hkl}=7.51±0.02, 5.45±0.01, 5.12±0.05Å, соответственно), наблюдаются следы отражений от второй фазы. Высота первой, наиболее интенсивной, линии данной фазы ~ 80 имп/с, тогда как высота первой линии ниобата лития ~ 8600 имп/с. В остальной области рентгенограммы не наблюдается даже слабых дополнительных отражений.

Уточнение профильных характеристик рентгенограмм и структурных характеристик исследуемых образцов проводилось методом Ритвельда с использованием программного комплекса PdWin. Образец рассматривали как однофазный, считая, что нет интенсивных линий второй фазы, совпадающих по положениям с линиями ниобата лития.

На первом этапе обработки рентгенограмм методом полнопрофильного анализа (методом Ритвельда) уточнялись периоды элементарной ячейки (одни из наиболее важных профильных параметров рентгенограмм), характеристики формы профилей дифракционных линий и параметры полинома фона.

В таблице 2 приведены уточненные значения периодов (a, c) и объема (V) элементарной ячейки образцов (в скобках указана погрешность в последней значащей цифре), а также концентрации цинка в расплаве ($C_р$) и в верхней части кристалла ($C_в$).

На рис. 8 представлены зависимости периодов и объема элементарной ячейки от концентрации ZnO в расплаве.

Таблица 2

Периоды и объем элементарной ячейки кристаллов $LiNbO_3$ конгруэнтного состава и $LiNbO_3$:Zn, а также концентрации ZnO в расплаве и Zn в верхней части кристаллов $LiNbO_3$:Zn

№ образца	Конгруэнтный кристалл	3	5	7	8
a, Å	5.149(6)	5.1519(3)	5.1502(2)	5.1475(1)	5.1503(2)
c, Å	13.867(1)	13.8656(2)	13.8601(1)	13.8508(5)	13.8614(2)
V, $Å^3$	318.39(1)	318.72(0)	318.38(0)	317.84(2)	318.43(0)
$C_р$, мол %		6.12	6.76	6.99	7.8
$C_в$, мол %		4.54	5.19	4.76	5.19

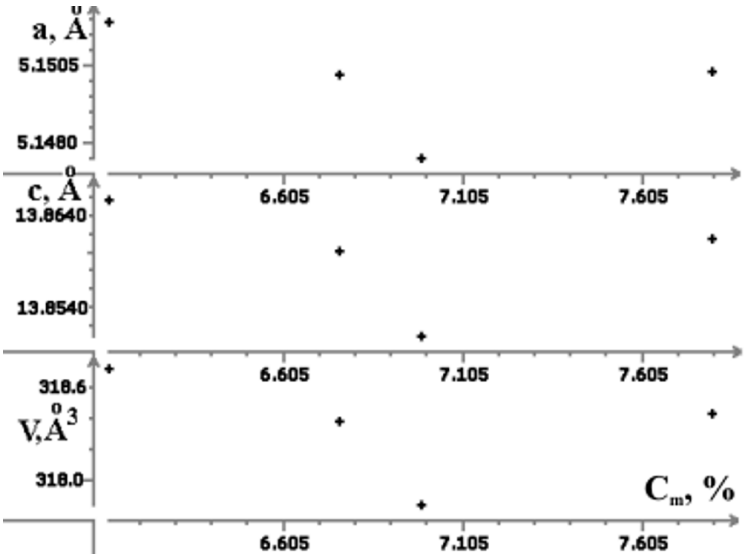


Рисунок 8. Зависимость периодов и объема элементарной ячейки кристаллов $LiNbO_3$:Zn от концентрации ZnO в расплаве

Из анализа данных табл. 2 и рис. 8 видно, что с возрастанием концентрации ZnO в расплаве до 6.99 мол % оба периода элементарной ячейки образцов $LiNbO_3$:ZnO уменьшаются и, как следствие, уменьшается ее объем. При дальнейшем росте концентрации (до 7.8 мол. %) происходит возрастание периодов и объема до значений, соответствующих концентрации в расплаве, равной 6.76 %. Следует отметить, что при этом, как уже отмечалось выше, у обоих указанных образцов $LiNbO_3$:Zn концентрации цинка в верхней части кристалла равны.

На втором этапе расчета уточнялись структурные параметры кристаллов: координаты атомов в элементарной ячейке: x/a,y/b,z/c, коэффициенты заполнения позиций и изотропные или анизотропные значения параметров теплового движения атомов B_{ij}. После каждого уточнения структурных характеристик проводились уточнения профильных.

В качестве исходных данных служили координаты атомов и параметры теплового движения, полученные в работах [3, 31-33] для конгруэнтных и легированных кристаллов.

Рассматривались различные модели дефектов в конгруэнтных кристаллах ниобата лития (табл. 3), подробное описание которых дано в [33], и модели размещения легирующих элементов в них [3, 31-33].

Таблица 3

Модели дефектов в кристалле ниобата лития конгруэнтного состава

Модель	Характеристика модели	Формула
1- литиевых вакансий	Избыточный ниобий занимает позиции лития, при этом часть литиевых позиций остается вакантной	$([Li_{1-5x}Nb_x\square_{4x}]NbO_3)$
2 - ниобиевых вакансий	Часть катионов ниобия размещается в позициях лития, при этом появляются вакантные ниобиевые позиции	$([Li_{1-5x}Nb_{5x}][Nb_{1-4x}\square_{4x}]O_3)$
3 – заполнения пустых октаэдров	Избыточный ниобий может также занимать место в пустых октаэдрах	$([Li_{0.947}\square_{0.053}][Nb_{0.0106}]NbO_3)$.
4 - замещения	Замещение Nb в позициях Li и наоборот	$[Li_{0.91}Nb_{0.05}][\square][Nb_{0.96}Li_{0.04}]O_3$
5 - сплит модель по ниобию	Сплит модели литиевых вакансий с произвольным расположением избыточных катионов Nb5+ в позициях Li+ и соседних вакантных октаэдрах	$[Li_{1-10x}Nb_{5x}][Nb_{5x}][Nb_{1-8x}]O_3$, $[Li_{1-5x}Nb_{4x}][Nb_x][Nb_{1-4x}]O_3$,
6 - сплит модель по литию	Сплит-модели ниобиевых вакансий с произвольным расположением избыточных катионов Li+ в позициях Nb5+ и соседних вакантных октаэдрах	$[Li_{0.80}Nb_{0.023}][Li_{0.15}][Nb_{0.991}]O_3$; $[Li_{0.925}][Li_{0.022}Nb_{0.015}][Nb_{0.995}]O_3$
7 -сплит модель по литию и ниобию	Наиболее общая модель катионного замещения, незначительное число катионов лития расположено в пустых октаэдрах	$[Li_{0.95}Nb_{0.010}][Nb_{0.004}][Nb_{0.992}]O_3$

В табл. 4 приведены достигнутые минимальные значения факторов недостоверности и уточненные значения координат атомов. Весовой профильный (R_{wp}), профильный (R_p) факторы недостоверности и критерий GofF рассчитаны по стандартным формулам, приведенным в [34]. Возможно, что высокие значения профильных факторов недостоверности R_{wp}, R_p для образцов № 3 и № 8 обусловлены наличием слабых отражений второй фазы, в результате чего возрастает вклад ошибки в расчете фона.

Таблица 4

Достигнутые минимальные значения факторов недостоверности и уточненные значения координат атомов и коэффициентов заполнения позиций G в кристаллах $LiNbO_3$:ZnO

ID	G	x/a	y/b	z/c	ID	G	x/a	y/b	z/c
Образец 3 (R_{wp}=22.6, R_p=16%, Goff=0.59)					Образец 5 (R_{wp}=9.7, R_p=7.4%, Goff=1.3)				
Nb1	1.00	0.0000	0.0000	0.0000	Nb1	1.00	0.0000	0.0000	0.0000
O	1.00	0.0540	0.3450	0.0650	O	1.00	0.0511	0.3539	0.0659
Li	0.95	0.0000	0.0000	0.2790	Li	0.91	0.0000	0.0000	0.2790
					Nb2	0.01	0.0000	0.0000	0.2707
Zn	0.01	0.0000	0.0000	0.2800	Zn	0.04	0.0000	0.0000	0.2800
Образец 7(R_{wp}=11.9, R_p=9.06%, Goff=1.55)					Образец 8(R_{wp}=17.6, R_p=13%, Goff=0.47)				
Nb1	1.00	0.0000	0.0000	0.0000	Nb1	1.00	0.0000	0.0000	0.0000
O	1.00	0.0540	0.3450	0.0650	O	1.00	0.0540	0.3450	0.0650

Li	0.94	0.0000	0.0000	0.2790	Li	0.94	0.0000	0.0000	0.2790
Nb2	0.01	0.0000	0.0000	0.2800	Nb2	0.01	0.0000	0.0000	0.2800
Zn	0.05	0.0000	0.0000	0.2800	Zn	0.05	0.0000	0.0000	0.2800

В таблице 5 приведены межатомные расстояния, рассчитанные по данным таблиц 2 и 4. Здесь Nb1 - ниобий в стандартной позиции в структуре, а Nb2 - ниобий, расположенный в вакантных позициях лития.

Таблица 5

Межатомные расстояния, рассчитанные по данным таблиц 2 и 4 для исследованных образцов кристаллов $LiNbO_3$:ZnO и литературные данные для кристаллов $LiNbO_3$ конгруэнтного состава

Пары атомов		Обозначения на рис. 4	Конгруэнтный кристалл [21]	№ образцов			
				3	5	7	8
Nb-O			1.885(3)	1.885(4)	1.935(3)	1.884(4)	1.885(4)
Nb-O			2.102(3)	2.102(3)	2.078(3)	2.100(3)	2.102(3)
Nb-O			2.076(7)	-	2.000(5)	2.075(4)	2.077(5)
Nb_{Li}-O			2.263(3)	-	2.354(8)	2.262(3)	2.263(8)
Li-O			2.072(4)	2.072(3)	2.034(2)	2.071(3)	2.072(3)
Li-O			2.273(6)	2.274(6)	2.268(2)	2.272(6)	2.273(6)
Zn_{Li}-O			-	2.077(5)	2.038(5)	2.075(3)	2.077(5)
Zn_{Li}-O			-	2.264(8)	2.258(8)	2.262(3)	2.263(8)
Nb-Li	Вдоль	Nb-Li'	3.065(7)	3.064(7)	3.063(7)	3.061(7)	3.063(7)
Nb-Li	оси c	Li'- Nb'	3.869(7)	3.869(7)	3.867(7)	3.864(7)	3.867(7)
Nb-Li		Li"- Nb"	3.067(2)	3.068(2)	3.067(2)	3.066(2)	3.067(2)
Nb-Li		Nb'-Li"	3.356(3)	3.358(3)	3.356(2)	3.355(3)	3.357(3)
Nb-Zn_{Li}	Вдоль		-	3.050(2)	3.049(1)	3.047(1)	3.050(2)
Nb-Zn_{Li}	оси c		-	3.882(1)	3.8801)	3.878(1)	3.881(1)
Nb-Zn_{Li}			-	3.065(1)	3.064(2)	3.062(2)	3.064(1)
Nb-Zn_{Li}			-	3.364(5)	3.363(5)	3.361(5)	3.363(5)
Nb- Nb_{Li}	Вдоль		3.051(1)	-	3.098(3)	3.047(1)	3.050(1)
Nb- Nb_{Li}	оси c		3.883(1)	-	3.751(1)	3.878(1)	3.881(1)
Nb- Nb_{Li}			3.063(2)	-	3.1791)	3.062(2)	3.064(2)
Nb- Nb_{Li}			3.363(5)	-	3.305(4)	3.361(5)	3.363(5)
Nb- Nb, Li-Li			3.7655(2)	3.7667(1)	3.7653(2)	3.7632(1)	3.7655(1)

В образце № 3, концентрация цинка $C_в$ в котором равна 4.54 мол % (соответственно в расплаве $C_р$=6.12 мол %) цинк частично занимает вакантные позиции лития, оставляя 4% вакансий. Координата z цинка отличается от соответствующей координаты лития в кислородном октаэдре. Ниобия в позициях лития и вакансий в позициях ниобия нет. Формула модели дефектов $[Li_{0.95}\ Zn_{0.01}\square_{0.04}]NbO_3$. Межатомные расстояния металл-кислород в искаженных октаэдрах LiO_6 и $Nb1O_6$ практически равны расстояниям в конгруэнтном ниобате лития (табл. 5). Расстояния Nb-Li также совпадают с таковыми для конгруэнтного образца. Атомы цинка вносят в подрешетку лития искажения, аналогичные искажениям, создаваемым атомами Nb2 в конгруэнтном ниобате лития (табл. 5). Кратчайшие расстояния Nb-Nb и Li-Li в образце №3 выше, чем соответствующие значения в конгруэнтном ниобате лития (табл.4), что связано с различием в периодах элементарной ячейки (табл. 2 и 5).

При возрастании количества цинка в образце $C_в$ до 5.19 мол % (соответственно в расплаве $C_р$=6.76 мол %, образец №5) дефекты в ниобате лития описываются формулой $[Li_{0.91}\ Zn_{0.04}\ Nb_{0.01}\square_{0.04}]NbO_3$. Избыточные атомы ниобия и атомы Zn находятся в вакантных позициях лития, в сумме заполняя все вакантные узлы упаковки щелочного металла. Концентрация цинка в позициях лития практически соответствует концентрации его в кристалле. Вакантных позиций в подрешетке ниобия нет. Также как и в образце №3, координата z цинка отличается от соответствующей координаты лития в решетке, но в данном случае изменяются и координаты атомов кислорода, то есть изменяется кислородная упаковка. Результатом являются заметные изменения расстояний металл-кислород (табл. 5) в октаэдрах. На рис. 9 а показаны связи между октаэдрами и указаны округленные значения расстояний металл-кислород для конгруэнтного кристалла.

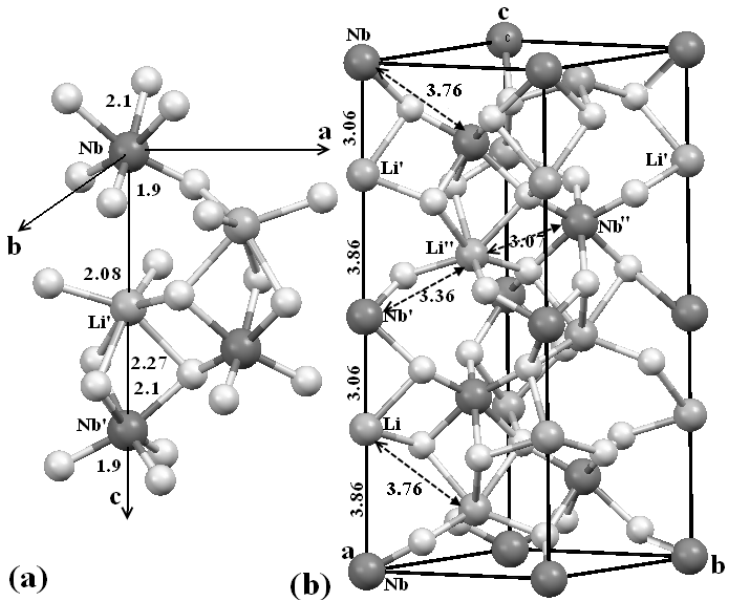


Рисунок 9. Мотив соединения октаэдров (*а*) и расположение атомов в элементарной ячейке ниобата лития (*б*). Показан характер чередования коротких и длинных расстояний Nb-Li (Zn, Nb2)

Длины связи одинаковы у трех атомов кислорода, связывающих между собой октаэдры LiO_6 и $Nb1O_6$, и они больше, чем у трех остальных (рис. 9 а, табл. 5). В образце №5 это различие уменьшается (табл. 5), то есть уменьшается степень искажения октаэдров. Значения расстояний Nb1-Li и Nb1-Zn совпадают с таковыми для образца 3, а расстояния Nb1-Nb2 изменяются следующим образом: более короткие расстояния увеличиваются, а более длинные – уменьшаются. Координаты z цинка и ниобия 2 различаются между собой и отличаются от соответствующей координаты лития в кислородном октаэдре (табл. 4). Искажения подрешетки лития в области узлов, занятых цинком, такие же, как и образце 3, а искажения в области узлов, занятых Nb2 заметно возрастают: короткие расстояния Nb-Nb2 увеличиваются, длинные – уменьшаются (табл. 5). В литиевой подрешетке сохраняются вакансии.

В образцах №7 и №8 дефекты описываются формулой $[Li_{0.94}Zn_{0.04}\,Nb_{0.01}]NbO_3$, то есть дефекты замещения лития ниобием сохраняются, концентрация цинка в позициях лития практически соответствует концентрации его в кристалле,

а вакансий в подрешетке щелочного металла нет. Межатомные расстояния Nb-O, Li-O, Nb-Zn практически совпадают с таковыми для образца №3, а расстояния Nb2-O с соответствующими расстояниями в конгруэнтном образце.

Анализ результатов показывает, что во всех исследованных образцах $LiNbO_3$:Zn катионы цинка занимают вакантные в конгруэнтном кристалле позиции лития. Вакантных мест в позиции ниобия нет. В образце № 3, полученном при концентрации цинка в расплаве 6.12 мол. %, цинк вытесняет все избыточные атомы ниобия из позиций лития (антиструктурные дефекты Nb_{Li} - катионы ниобия в позициях лития). При этом остаются вакансии в подрешетке лития и сохраняется электронейтральность кристалла. Таким образом, антиструктурных дефектов Nb_{Li} в структуре этого кристалла $LiNbO_3$:Zn не обнаружено. В кристаллах $LiNbO_3$:Zn с более высокой концентрацией цинка вновь возникают антиструктурные дефекты замещения лития ниобием (Nb_{Li}). При этом концентрация цинка в позициях лития практически соответствует концентрации его в кристалле $LiNbO_3$:Zn. Образование в кристалле $LiNbO_3$:Zn антиструктурных дефектов Nb_{Li} с увеличением концентрации катионов цинка, конкурирующих с катионами ниобия в процессе зарядовой компенсации за позиции лития, по-видимому, обусловлено увеличением образования фазы $Li_6ZnNb_4O_{14}$. Возникновение избыточной по литию фазы $Li_6ZnNb_4O_{14}$ должно приводить к уменьшению отношения Li/Nb в фазе ниобата лития, и, соответственно, к повышению вероятности осуществления зарядовой компенсации в структуре ниобата лития путем локализации катионов ниобия в позициях лития с образованием антиструктурных дефектов Nb_{Li}.

Уточнение параметров теплового движения (табл. 6) показали, что необходимо учитывать анизотропный характер колебаний атомов в кристаллах ниобата лития.

Таблица 6

Анизотропные параметры теплового движения атомов B_{ij}, $Å^2$

ID3	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Образцы 1, 3, 4						
Nb1	0.237	0.237	0.024	1.184	0.000	0.000
O1	0.079	0.158	0.047	-0.316	0.000	0.000
Li1	1.105	1.105	0.047	0.553	0.000	0.000
Zn	0.003	0.237	0.237	0.079	0.000	0.000
Образец 2						
ID5	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Nb1	0.211	0.211	0.262	0.000	0.000	0.000
O1	0.079	0.158	0.047	-0.316	0.000	0.000
Li1	1.731	1.731	2.887	0.000	0.000	0.000
Nb2	0.003	0.003	0.237	0.000	0.000	0.000
Zn	0.003	0.003	0.237	0.000	0.000	0.000

Таким образом, минимальные значения объема и периодов элементарной ячейки наблюдаются у кристалла №7, полученного при концентрации цинка в расплаве, равной 6.99 мол.%. Катионы цинка замещают атомы лития

в его вакантных позициях, при этом часть вакансии лития в образцах, полученных при концентрациях цинка в расплаве, больших 6.12 %. занята избыточными катионами ниобия. Причем в образце $LiNbO_3$:Zn №8, полученном при концентрации ZnO в расплаве, 7.8 мол.% параметры элементарной ячейки равны параметрам элементарной ячейки кристалла, выращенного из расплава с концентрацией ZnO равной 6.76 % мол. %.

На рис. 10 приведены спектры КРС кристаллов $LiNbO_3$:Zn (3.43÷5.84 мол.% в кристалле) в геометрии рассеяния $Y(ZX)\overline{Y}$, в которой эффект фоторефракции проявляется наиболее сильно [9].

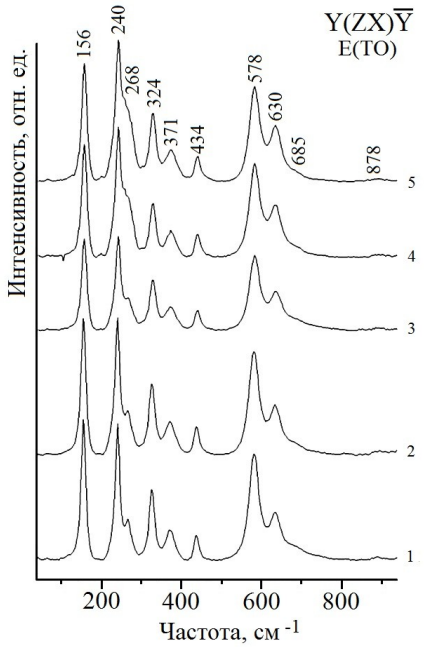


Рисунок 10. Спектры КРС монокристаллов $LiNbO_3$:ZnO в геометрии рассеяния $Y(ZX)\overline{Y}$: [ZnO] = 4,02 (1), 5,38 (2), 6,76 (3), 7,8 (4) и 8.91 (5) мол. % в расплаве

На рис. 11 показаны изменения ширин линий КРС кристалла $LiNbO_3$:Zn, в зависимости от концентрации ZnO в расплаве. При этом частоты линий в пределах ошибки эксперимента оставались постоянными. Это свидетельствует о малости влияния эффектов изменения вторичной структуры, возникающих при изменении отношения Li/Nb и концентрации легирующих катионов Zn^{2+}, на квазиупругие постоянные кристалла $LiNbO_3$:Zn.

Из рис. 10 видно, что изменения спектрах при увеличении концентрации цинка наблюдаются как в области колебаний катионов (200÷300 $см^{-1}$), находящихся в кислородных октаэдрах BO_6 (B-Nb, Li, легирующий катион), так и в области колебаний кислородных октаэдров (500÷900 $см^{-1}$, что свидетельствует об изменении порядка чередования основных, легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла при изменении его состава и о «возмущении» октаэдров BO_6. При этом наибольшее изменение испытывают ширины линий с частотами 630 $см^{-1}$ и 876 $см^{-1}$, отвечающие, соответственно, фундаментальным колебаниям A_1(TO) типа симметрии

атомов кислорода кислородных октаэдров O_6 и валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода A_1(LO) типа симметрии вдоль полярной оси в мостике B-O-B (B-Nb^{5+}, Li^+, примесный катион, вакантный октаэдр), рис. 11.

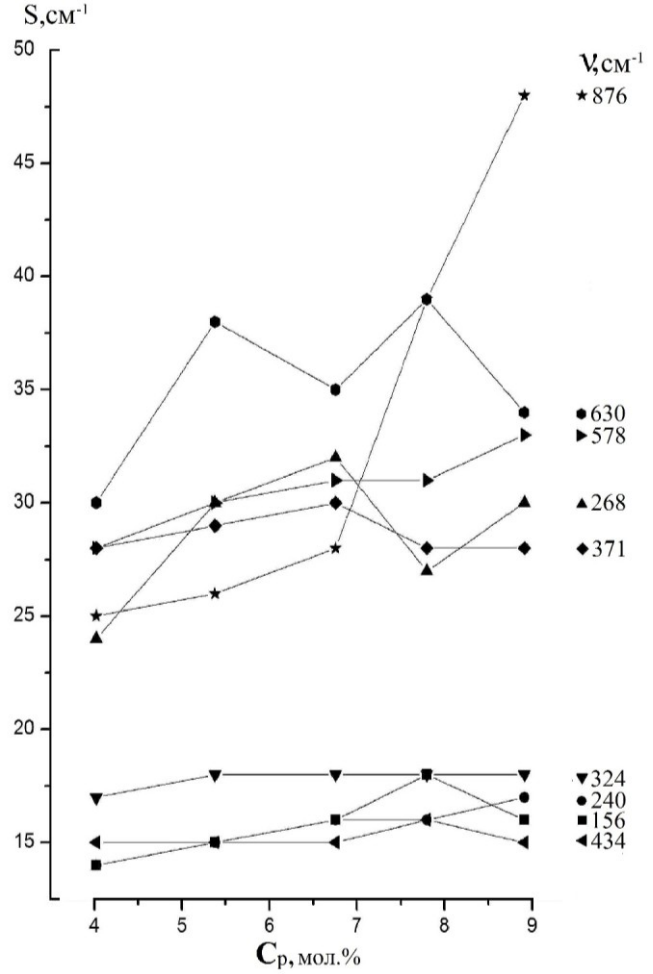


Рисунок 11. Зависимости ширин (S) линий в спектре КРС кристаллов $LiNbO_3$:Zn от концентрации ZnO в расплаве

Согласно правилам отбора [9, 35], в геометрии рассеяния $Y(ZX)\overline{Y}$ должны проявляться фундаментальные колебания только E(TO) типа симметрии. Однако вследствие наличия эффекта фоторефракции в геометрии $Y(ZX)\overline{Y}$, в спектре фоторефрактивного кристалла $LiNbO_3$, с интенсивностью пропорциональной величине эффекта фоторефракции, дополнительно проявляются колебания A_1(TO, LO) типа симметрии, запрещенные правилами отбора для геометрии рассеяния $Y(ZX)\overline{Y}$ [9, 35]. При этом, как показано в работе [36], наиболее удобной аналитической линией для оценки величины эффекта фоторефракции является линия с частотой 630 $см^{-1}$. Удобно использовать относительную интенсивность ($I_{отн}$), определяемую по формуле $I_{отн} = I_{630}/I_{580}\cdot 100\%$, поскольку интенсивность линии с частотой

580 $см^{-1}$ (E(TO), по крайней мере, для кристаллов с низким эффектом фоторефракции, не изменяется при изменении эффекта фоторефракции, при легировании и изменении отношения Li/Nb [9, 13, 36-38].

Вклад в увеличение ширины линий в спектре КРС при изменении состава кристалла $LiNbO_3$ при постоянной температуре вносят, прежде всего, эффекты разупорядочения структуры [9, 35]. Вклад в изменение интенсивности линий вносят эффекты разупорядочения структуры и эффект фоторефракции [9, 35]. Поскольку спектр КРС в наших экспериментах специально возбуждался излучением малой мощности (3 мВт), то влиянием эффекта фоторефракции (по крайней мере, для кристаллов $LiNbO_3$:Zn с низким эффектом фоторефракции) на интенсивность линий в спектре КРС можно пренебречь.

Из рисунка 10 видно, что наибольшее значение относительная интенсивность линии с частотой 630 $см^{-1}$ имеет в спектре кристалла $LiNbO_3$Zn № 9 (8,91 мол.% ZnO в расплаве). Видно также, что интенсивность этой линии для всего исследованного диапазона (4.02÷8.91мол.% ZnO в расплаве), возрастает с увеличением концентрации цинка в кристалле. Обнаруженное нами увеличение интенсивности «запрещенной» в геометрии рассеяния $Y(ZX)\overline{Y}$ линии с частотой 630 $см^{-1}$ A_1(TO) не может быть обусловлено увеличением эффекта фоторефракции в кристаллах $LiNbO_3$:Zn с увеличением концентрации цинка, поскольку надежно установлено, что в этой области концентраций при увеличении концентрации легирующей добавки ZnO в расплаве эффект фоторефракции в кристалле существенно уменьшается [3,8-10,13]. Таким образом, только разупорядочение структуры кристалла $LiNbO_3$:Zn с увеличением концентрации цинка приводит к увеличению интенсивности «запрещенной» линии с частотой 630 $см^{-1}$ A_1(TO) [3, 6, 9]. Необходимо отметить также, что ширина линии с частотой 630 $см^{-1}$ испытывает, по сравнению с ширинами остальных линий, наиболее сильную концентрационную зависимость и наиболее заметные изломы (рис. 11). На наш взгляд, это обусловлено анизотропным расширением кислородных октаэдров преимущественно вдоль полярной оси вследствие изменения механизма вхождения легирующих катионов Zn^{2+} в катионную подрешетку кристалла вблизи пороговых концентраций. Немаловажную роль в анизотропном расширении октаэдров может играть то, что ионный радиус катионов Zn^{2+} (0.74 Å) больше ионных радиусов основных катионов Li^{+} и Nb^{5+} (0.68 и 0.68 Å, соответственно) [9]. Наличие анизотропного расширения уверенно проявляется в существенной зависимости от концентрации ширины линии с частотой 876 $см^{-1}$, отвечающей валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода A_1(LO) типа симметрии вдоль полярной оси в мостике B-O-B (B-Nb^{5+}, Li^{+}, примесный катион, вакантный октаэдр), рис. 11.

Заключение

С малым концентрационным шагом исследованы физико-химические характеристики системы кристалл-расплав при выращивании монокристаллов $LiNbO_3$:ZnO в интервале концентраций примеси ZnO ~ 4.02÷8.91мол.% в расплаве. Определены три концентрационных участка, на которых с увеличением концентрации ZnO по разному происходят изменения физико-химических свойств и, по-видимому, структуры расплава,

и, как следствие, изменение физических характеристик выращенных кристаллов $LiNbO_3$:Zn. Уточнено значение основной пороговой концентрации ZnO ~ 6.76 мол.% в расплаве. Кроме того, при концентрации ~ 5.38 мол. % ZnO в расплаве в согласии с данными работ [2, 5, 7] обнаружен еще один концентрационный порог, где свойства системы расплав-кристалл меняются не так существенно, как в области основного концентрационного порога.

В области основного концентрационного порога (~ 6.76 мол. % ZnO в расплаве) происходит весьма существенное изменение условий образования и вторичной структуры кристаллов $LiNbO_3$:ZnO. Показано, что наиболее благоприятные условия для выращивания оптически и композиционно однородных бездефектных кристаллов $LiNbO_3$:Zn с высокой стойкостью к лазерному повреждению находятся в диапазоне концентраций ZnO ~ $5.4 \leq C_p \leq 6.8$ мол. % в расплаве. При $C_p >$ ~ 6.8 мол. % происходит существенное изменение физико-химических характеристик и как следствие структуры расплава, что затрудняет получение однофазных бездефектных кристаллов $LiNbO_3$:ZnO. Таким образом, несмотря на то, что при концентрациях ZnO в расплаве > ~ 6.8 мол. % в кристаллах $LiNbO_3$:ZnO происходит наиболее полное подавление фоторефракции, для практических приложений предпочтительней использовать кристаллы, выращенные из «допороговых» расплавов (ZnO ≤ ~ 6.76 мол. %).

Установлено, что ввиду существенного различия физико-химических характеристик расплавов разного состава и резкого изменения $K_{оэф}$ с изменением концентрации цинка возможно получение кристаллов $LiNbO_3$:Zn, имеющих существенно разную дефектную структуру, но одинаковую концентрацию легирующей добавки.

Можно сделать вывод, что свойства кристаллов $LiNbO_3$:Zn крайне чувствительны к изменению концентрации ZnO в расплаве, чем принципиально отличается от кристаллов $LiNbO_3$:Mg [8, 12, 20]. Следовательно, близость ионных радиусов катионов Zn^{2+} и Mg^{2+} не является существенным фактором, на основании которого можно делать вывод о подобии поведения различных примесей в системе расплав-кристалл.

Исследована эволюция кристаллической структуры, определены периоды кристаллической решетки и проанализированы модели атомной структуры кристаллов $LiNbO_3$:ZnO при изменении концентрации легирующей добавки. Показано, что с возрастанием концентрации примеси в расплаве до 6.99 мол. % период и объем элементарной ячейки уменьшаются. При дальнейшем увеличении концентрации ZnO имеет место возрастание этих величин. Установлено, что во всех исследованных образцах катионы Zn^{2+} внедряются в позиции лития. В кристалле $LiNbO_3$:ZnO ([ZnO] = 6.12 мол. % в расплаве) антиструктурных дефектов Nb_{Li} (катионов ниобия в позициях лития) в структуре кристалла не обнаружено.

Установлено, что наибольшие изменения в спектрах КРС при изменении состава кристалла $LiNbO_3$:ZnO наблюдаются в области колебаний катионов (200÷300 $см^{-1}$), находящихся в кислородных октаэдрах BO_6 (B-Nb, Li, легирующий катион) и в области колебаний атомов кислорода кислородных октаэдров (500÷900 $см^{-1}$). Это свидетельствует об изменении порядка чередования основных, легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла и «возмущении» кислородных октаэдров при легировании. По спектрам КРС показано, что увеличение концентрации цинка,

приводит к анизотропному расширению кислородных октаэдров вдоль полярной оси кристалла $LiNbO_3$:ZnO.

Литература

1. Волк Т.Р., Рубинина Н.М. Нефоторефрактивные примеси в ниобате лития: магний и цинк // ФТТ. 1991. Т.33. № 4. С. 1192-1201.
2. Schlarb U., Woehlecke M., Gather B., Reichert A., Betzler K., Volk T., Rubinina N.. Refractive indices of Zn-doped lithium niobate // Optical Materials. 1995. V.4. P. 791-795.
3. Черная Т.С., Волк Т.Р., Верин И.А., Симонов В.И.. Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность // Кристаллография. 2008. Т.53. №4. С. 612-617.
4. Zhang Y., Xu Y.H., Li M.H., Zhao Y.Q. Growth and properties of Zn doped lithium niobate crystal // J.Crys.Growth. 2001. V.233. P. 537-540.
5. 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 crastals // Appl. Phys. B. 1999. V.68. P.795-799.
6. Zhao L., Wang X., Wang B., Wen W., Zhang T.-Y. ZnO-doped $LiNbO_3$ single crystals studied by X-ray and density measurements // Appl. Phys. B. 2004. V.78. Issue 6. P. 769-774.
7. Aillerie M., Bourson P., Mostefa M., Abdi F., Fontana M. D. Photorefractive Damage in congruent $LiNbO_3$. Part I. Zinc doped Lithium Niobate Crystals // Journal of Physics: Conference Series. 2013. V.416. P.012001.
8. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Габаин А.А., Ефремов И.Н. Фоторефрактивные свойства конгруэнтных кристаллов ниобата лития, легированных цинком // Перспективные материалы. 2015. №7. С.5-14.
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. 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. P. 87-99. Advanced Materials – Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung, Vitaly Yu. Topolov (Eds.). Springer, Heidelberg, New York, Dordrecht, London. Springer Proceedings in Physics. V. 175. Springer – International Publishing Switzerland, 2016. – 707 p.
11. 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 // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 4. С. 428 – 432.
12. Palatnikov M.N., Birukova 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. of Crystal Growth. 2014. V. 386. P. 113-118.
13. 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 // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 117. № 1. С. 76-85.
14. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинников В.Т. Влияние вторичной структуры на оптические свойства сегнетоэлектрических кристаллов ниобата

лития с низким эффектом фоторефракции// Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2015. № 5(31). С.464-468.
15. Uda S., Tiller W.A.. The dissociation and ionization of $LiNbO_3$ melts // J.Crystal Growth. 1992. V.121. P. 155.
16. 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. Crystal Growth. 2009. V.311. P.1553-1558.
17. Коновалова В.В.. Проводящие фазы в тройных системах Li_2O – MO – Nb_2O_5 (M = Zn, Mg). Дисс. на соиск. канд хим.наук. М., 2009. 136 с.
18. Налбандян В.Б., Медведев Б.С., Налбандян В.И., Чиненова А.В. Тройная система из оксидов ниобия, цинка и лития // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1988. Т. 24. № 6. С. 980-983.
19. 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, 302 с. 2001. 2002 (переиздание).
20. Picoul O.Yu., Sidorov N.V., Makarova O.V., Palatnikov M.N. Laser conoscopy of $LiNbO_3$:Mg single crystals // Inorganic Materials: Applied Research. 2014. Vol. 5. № 2. P. 189-197.
21. Пикуль О.Ю., Сидоров Н.В.. Лазерная коноскопия кристаллов. Под ред. М.Н.Палатникова. Изд-во КНЦ РАН, Апатиты. 2014. 160 с.
22. Таиров Ю.М., Цветков В.П.. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высшая школа. 1983. 271с.
23. Мочалов И.В. Выращивание оптических кристаллов. Конспект лекций. Часть 1. СПбГУ ИТМО, СПб. 2010. 80с.
24. Балдина Н.А., Васекин Б.В., Гончаров В.А. Математическое моделирование поперечной сегрегации примеси в кристаллах, выращиваемых в условиях ламинарной конвекции // Теор. Основы Хим. Техн. 2009. Т. 43. С.371.
25. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Ефремов В.В. Выращивание крупногабаритных кристаллов $LiNbO_3$(Mg) // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 3. С.293-300.
26. 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.
27. 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 // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 117. № 1. С. 84 –93.
28. Максименко В. А., Сюй А. В., Карпец Ю. М. Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 96 с.
29. Сюй А. В., Сидоров Н. В., Антонычева Е. А. Фоторефрактивные свойства и особенности строения нелинейно-оптического кристалла ниобата лития. Хабаровск: ДВГУПС, 2011. 108 с.
30. Сидоров Н. В., Сюй А. В., Палатников М. Н., Калинников В. Т. Трехслойная спекл-структура в фоторефрактивном монокристалле ниобата лития // Доклады Академии наук. 2011. Т. 437. №3. С. 352-335.

31. 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. том 73. № 2. С. 110-113.
32. Sulyanov S., Maximov B., Volk T., Boysen H., Schneider J., Rubinina N., Hansen Th.. Neutron and X-ray study of stoichiometric and doped $LiNbO_3$:$Zn_{0.08}$ // Appl. Phys. A. 2002. 74. P.S1031- S1033.
33. Федорова Е.П., Алешина Л.А., Сидоров Н.В., Чуфырев П.Г., Яничев А.А., Палатников М.Н., Воскресенский В.М., Калинников В.Т. Упорядочение катионов в кристаллах $LiNbO_3$ и твердых растворов на его основе // Неорганические материалы. 2010. Т. 46 № 2. С.247-252.
34. Программа "Rietveld" / ОАО Научно-производственное предприятие "Буревестник", СПб., 2006 г.
35. Сидоров Н. В., Маврин Б.Н., Чуфырев П.Г., Палатников М. Н. Фононные спектры монокристаллов ниобата лития. Ред. акад. В.Т.Калинников. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2012. 215 с.
36. Крук А.А., Сидоров Н.В., Яничев А.А., Палатников М. Н. Влияние длины волны возбуждения на спектры КР кристаллов ниобата лития, легированных медью // Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т.81. №1. С.5-10.
37. Сидоров Н. В., Пикуль О. Ю., Крук А. А., Теплякова Н.А., Яничев А.А., Палатников М.Н. Комплексные исследования структурной и оптической однородностей кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции методами коноскопии, фотоиндуцированного светорассеяния и комбинационного рассеяния // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 118. № 2. с. 273-282.
38. Sidorov N.V., Kruk A.A., Palatnikov M.N., Teplyakova N.A., Yanichev A.A., Makarova O.V., Pikoul O.Y. 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. Issues 11–12. P. 1081-1089.

Глава 5

АНОМАЛИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ, ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ПРОВОДИМОСТИ В ИСХОДНО ПОЛИДОМЕННЫХ И МОНОДОМЕННЫХ СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ $LINBO_3$:ZN

Введение

Кристалл ниобата лития ($LiNbO_3$) – центр притяжения интересов специалистов интегральной и нелинейной оптики, акустоэлектроники, квантовой электроники, физики твердого тела [1-3]. Интерес к исследованию сильно легированных в области концентраций ~ 4.0 ÷ 9.0 мол. % в расплаве кристаллов $LiNbO_3$: Zn обусловлен их высокой стойкостью к оптическому повреждению и возможностью использования в технологии оптических преобразователей на периодически поляризованных структурах [4-6]. Однако, до сих пор не решена задача получения свободных от ростовых дефектов сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn с однородным распределением примеси в объеме кристалла. Кроме того, актуальна проблема получения кристаллов с максимально возможной степенью униполярности и, соответственно, с близкими к максимально возможным значениями пьезоэлектрических модулей. Влияние катионного легирования на свойства, монокристаллов ниобата лития часто носит скачкообразный характер [4], что определяется термином «концентрационный порог». Наиболее сильное изменение дефектной структуры наблюдается при превышении в легированном кристалле “пороговых” значений концентрации примеси, при которых существенно изменяются структура расплава и механизм вхождения легирующих катионов в кристалл [4,7].

Кроме того, в кристаллах ниобата лития известно существование так называемых «упрямых» доменов, не исчезающих при переключении поляризации и представляющих собой клиновидные несквозные домены с заряженными косыми стенками [8]. Для подавляющего большинства практических приложений как номинально чистых, так и легированных кристаллов $LiNbO_3$ необходимо монодоменное состояние. То есть, до настоящего времени стандартная процедура монодоменизации кристаллов $LiNbO_3$ посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига (ВТЭДО) является неотъемлемой частью технологии ниобата лития.

Монодоменизация выращенных кристаллов ниобата лития не приводит к идеальной униполярности и в результате в объёме монодоменизированного кристалла содержатся антипараллельные домены. Процесс монодоменизации обычно представляет собой охлаждение кристалла в постоянном электрическом поле от температур, несколько превышающих точку Кюри T_C ~ 1500K и не слишком отличающихся от области плавления. При этом ионная проводимость кристалла (главным образом, по Li^+) превышает 10^{-4} $(Ом \cdot см)^{-1}$. В этих условиях электроды, полностью обратимые по Li^+, неосуществимы. То есть, в электрическом поле фактически происходит твердофазный электролиз кристалла. По сути это электрохимический процесс, который в условиях высокой ионной проводимости в температурной области ВТЭДО и неполной обратимости электродом по литию приводит к возникновению градиентов концентраций основных компонентов и образованию антиструктурных кластерных центров, что обусловливает дестабилизацию электрофизических

и, ухудшение оптических характеристик, снижение степени униполярности кристалла. Кроме того, образование структурных дефектов может стабилизировать «упрямую» доменную структуру кристаллов $LiNbO_3$. Поскольку в процессе проведения процедуры высокотемпературной монодоменизации монокристаллов ниобата лития посредством ВТЭДО происходит изменение композиционного состава с возникновением градиента концентрации основных компонентов и антиструктурных кластерных центров (что приводит к изменению электрофизических и ухудшению оптических характеристик кристалла), чрезвычайно актуальной задачей является поиск путей достижения монодоменного (униполярного) состояния кристалла без приложения внешнего электрического поля.

В сильно легированных кристаллах $LiNbO_3$:Zn формируются, кроме того, полярные кластеры. Полярные кластеры являются комплексными искажениями структуры кристаллов $LiNbO_3$:Zn, которые образуются примесными и собственными антиструктурными дефектами (типа Nb_{Li}) [4], локализованными вдоль полярной оси кристалла. Подобные кластеры могут дополнительно существенно стабилизировать остаточную доменную структуру кристаллов $LiNbO_3$:Zn, препятствуя его полной монодоменизации. Комплексные дефекты могут также заметно сказываться на проводимости и диэлектрических свойствах кристалла $LiNbO_3$:Zn. В данной главе методами импеданс-спектроскопии в широком интервале температур (300-900K) исследованы проводимость и диэлектрическая проницаемость кристаллов $LiNbO_3$:Zn в широком интервале концентрацией легирующей добавки ~ 4.0 – 9.0 мол. % ZnO в расплаве (C_p). Путем измерения величины статического пьезомодуля d_{333} проведена оценка изменения степени униполярности кристаллов $LiNbO_3$:ZnO, связанной со скачкообразными аномалиями на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и проводимости в области температур ~ 800K. Проведенные исследования позволили установить факт существенного изменения спонтанной униполярности, диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn при различных термических обработках без приложения внешнего электрического поля.

5.1. Экспериментальные методы исследования диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости в исходно полидоменных и монодоменных сильно легированных кристаллах $LiNbO_3$:Zn

Гранулированная шихта ниобата лития с высокой насыпной плотностью (~ 3,4 г/см^3) для выращивания кристаллов $LiNbO_3$:Zn была получена тщательным смешением Nb_2O_5, ZnO, Li_2CO_3 с последующим высокотемпературным спеканием методом синтеза-грануляции [9]. Отношение Li_2O/Nb_2O_5 в исходной смеси соответствовало составу конгруэнтного плавления (~0.945). Кристаллы $LiNbO_3$:Zn диаметром 40 мм и длиной цилиндрической части ~35 мм были выращены в направлении (001) методом Чохральского из Pt-тиглей диаметром 75 мм в воздушной атмосфере. Выращивание производилось на ростовых установках индукционного типа, оснащенных системой автоматического контроля диаметра кристалла. Скорость перемещения составляла 1.1 мм/час и скорость вращения - 14 об/мин. Величина осевого градиента составляла ~ 1 K/мм С целью снятия термоупругих напряжений все выращенные кристаллы подвергались термической обработке (ТО) при T=1473K в течение 24 часов. Кристаллы $LiNbO_3$:Zn были монодоменизированы методом ВТЭДО путем приложения постоянного электрического поля при охлаждении кристалла

со скоростью 20 град/час в температурном интервале от ~ 124°C до 890°C. Контроль степени монодоменности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля ($d_{333ст}$) кристаллической були. Процесс выращивания серии кристаллов $LiNbO_3$:ZnO более подробно описан в работе [10]. Всего в одинаковых технологических режимах роста была выращена серия из 11 кристаллов $LiNbO_3$:ZnO.

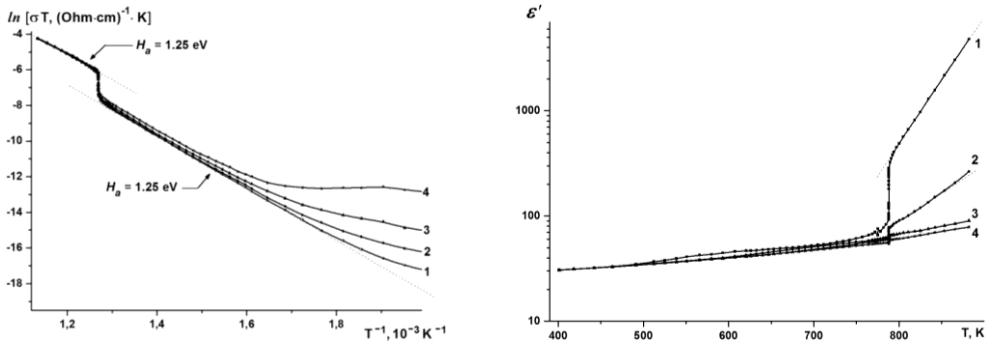
Исследования дисперсии диэлектрических свойств и проводимости кристаллов $LiNbO_3$:Zn выполнены в диапазоне частот 20 Hz – 1 MHz с помощью измерителя импеданса Solartron 1260. Для измерений на фиксированных частотах использован измеритель иммитанса Е7-20. Держатель образцов представлял собой симметричную коаксиальную линию с плоским и игольчатым Pt-контактами на изоляторах из лейкосапфира. Конструкция держателя обеспечивала пренебрежимо малые значения монтажных реактивных параметров и собственной параллельной проводимости. Система термостатирования в диапазоне 290 – 1000K обеспечивала стабильность температуры менее ± 0.1K. Для измерения температуры образцов была использована дифференциальная термопара хромель/алюмель с индивидуальной градуировкой по реперным точкам стандарта МПТШ-90. Опорный спай термопары стабилизировался тающим льдом. Э.д.с. термопары измерялась универсальным вольтметром В7-78/1 с погрешностью ± 0.5 мкВ.

Значения пьезоэлектрического модуля d_{333} получены прямыми измерениями поляризационного заряда, индуцированного статической механической нагрузкой образца указанной геометрии. Для измерения величины поляризационного заряда использовали электрометрический измеритель Keithley 6514. Нагрузка на образец создавалась методом ступенчатого нагружения с помощью восьми одинаковых грузов весом ~ 8.5 Н каждый, действующих в направлении *z*.

Образцы для исследований представляли собой плоскопараллельные пластины с размерами ~ 6×8×1 mm *z* - и *x* - ориентации. На подготовленные поверхности образцов были нанесены Pt-электроды (метод магнетронного распыления Pt - мишени на постоянном токе в среде Ar ($p_{Ar} \approx 1\ 10^{-5}$ Па) с предварительной ионной очисткой).

5.2. Обсуждение результатов исследования изменения спонтанной униполярности в исходно полидоменных и монодоменных сильно легированных кристаллах $LiNbO_3$:Zn во взаимосвязи с изменением их диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости

Как известно [1-3, 11], номинально чистые кристаллы $LiNbO_3$ при температуре меньше ~ 1350 K не испытывают фазовых переходов и не проявляют существенных аномальных особенностей в температурном поведении физических свойств. Вместе с тем нами, вероятно впервые, обнаружены аномальные температурные зависимости диэлектрических свойств и проводимости в кристаллах $LiNbO_3$:Zn, легированных в области «пороговых» концентраций примеси (~ $5.4 < C_{.p} \leq 6.76$ мол.% ZnO в расплаве). На рис. 5.1 приведён характерный вид температурных зависимостей удельной проводимости $\sigma(T)$ в координатах Аррениуса и действительной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$, измеренных на фиксированных частотах (нагрев) для исходно полидоменных образцов кристаллов $LiNbO_3$:Zn из этого концентрационного диапазона.



a *b*

Рисунок 5.1. Температурные зависимости удельной проводимости (*а*) и диэлектрической проницаемости (*б*) на фиксированных частотах исходно полидоменных кристаллов $LiNbO_3$:Zn (~ 5.4 < $C_{.p}$ ≤ 6.76 мол.% ZnO в расплаве), *z* – ориентация. *1* – 100 Гц, *2* – 1 кГц, *3* – 10 кГц, *4* – 100 кГц

Во всех исследованных образцах $LiNbO_3$:Zn (~ 5.4 < $C_{.p}$ ≤ 6.76 мол.% ZnO в расплаве) при температуре $T^* \approx 800 \pm 10$K наблюдается значительное скачкообразное увеличение проводимости и диэлектрической проницаемости. В широком диапазоне температур как ниже, так и выше T^*, зависимость σ(T) следует закону Аррениуса с одним и тем же значением энтальпии активации проводимости $H_a \approx 1.25$ eV, характерным для ионной проводимости по Li^+ в структуре $LiNbO_3$ [12]. При $T > T^*$ наблюдается выраженная низкочастотная диэлектрическая дисперсия, причём характерный вид зависимостей ε′(T) указывает на преобладающий вклад высокой ионной проводимости в измеренные значения ε′.

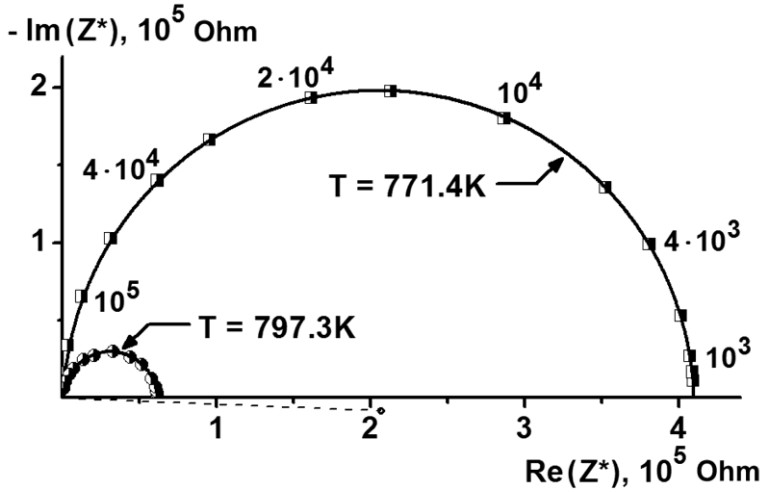


Рисунок 5.2. Диаграммы импеданса исходно полидоменного кристалла $LiNbO_3$:Zn (~ 5.4 < $C_{.p}$ ≤ 6.76 мол.% ZnO в расплаве) при $T < T^*$ и $T > T^*$, *z* - ориентация. Частоты измерительного поля указаны на рисунке в Гц

Исследована дисперсия комплексного импеданса кристаллов $LiNbO_3$:Zn. Как известно [13-16], анализ диаграмм импеданса или адмиттанса позволяет корректно выделить вклад объёмной проводимости в результаты измерений, а также получить температурные зависимости статической удельной проводимости $\sigma_{SV}(T)$ и времени релаксации объёмной проводимости образцов $\tau_V(T)$. Характерный вид диаграмм импеданса исходно полидоменных образцов кристалла $LiNbO_3$:Zn (~ 5.4 < $C_{.p}$ ≤ 6.76 мол.% ZnO в расплаве) z-ориентации приведён на рис. 5.2. Судя по характерному виду, в использованном диапазоне частот диаграммы импеданса кристалла $LiNbO_3$:Zn как ниже, так и выше T^* качественно подобны, причём эффекты поляризации электродов [17] практически не проявляются. В результате анализа [14-15] диаграмм импеданса исходно полидоменного кристалла $LiNbO_3$:Zn, полученных при различных температурах, построены зависимости $\sigma_{SV}(T)$ и $\tau_V(T)$, приведенные на рис. 5.3. Обработка диаграмм импеданса, в частности, позволяет уточнить энтальпию активации проводимости H_a и рассчитать значения транспортной энтальпии H_m. Как показано в [17], энтальпия активации ионной проводимости H_a представляет собой сумму двух вкладов:

$$H_a = H_m + \frac{1}{2} H_f \ , \qquad (1)$$

где H_f – энтальпия образования дефектов по Френкелю, то есть высота барьеров, разделяющих занятый узел и межузельные позиции. H_m – энтальпия активации переноса ионов, то есть эффективная высота потенциальных барьеров, разделяющих вакансии и занятые узлы. Величина H_F ответственна за концентрацию собственных (термодинамических) дефектов в кристалле. Величина H_m отвечает за кинетику переноса.

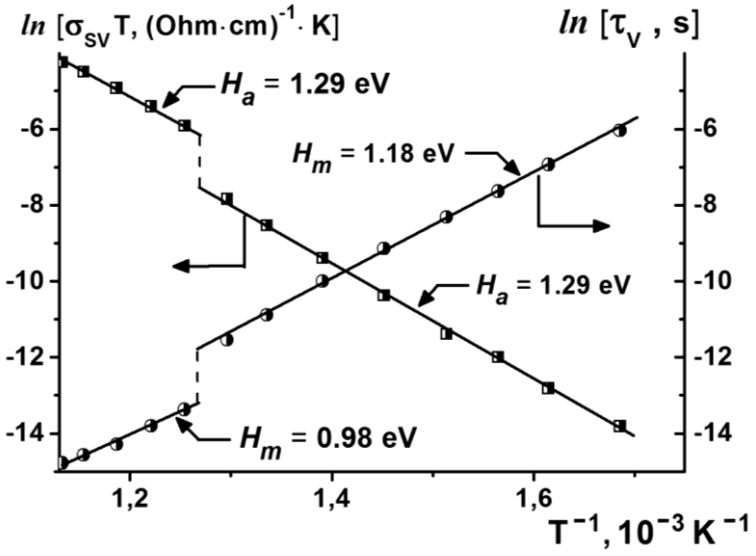
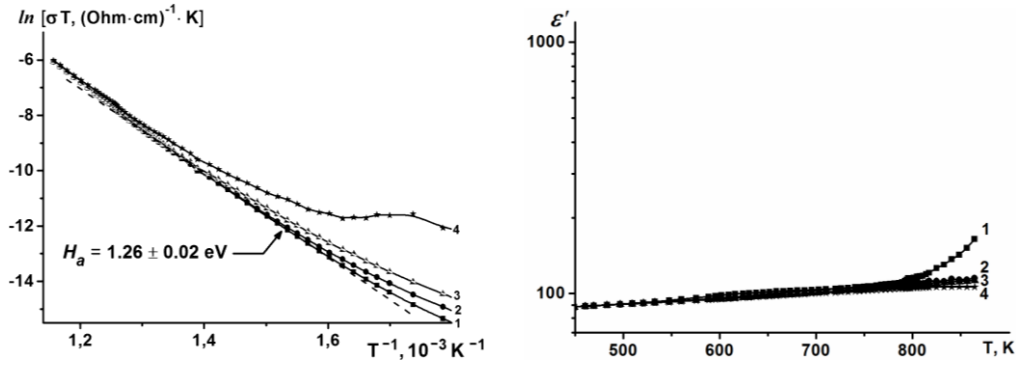


Рисунок 5.3. Температурные зависимости объёмной статической проводимости и времени релаксации исходно полидоменного кристалла $LiNbO_3$:Zn (~ 5.4 < $C_{.p}$ ≤ 6.76 мол.% ZnO в расплаве), *z* – ориентация

Результаты, приведенные на рис. 5.3, определённо указывают на то, что аномальное температурное поведение проводимости кристаллов $LiNbO_3$:Zn на фиксированных частотах (рис. 5.1 а) не связано с релаксационными эффектами и, по-видимому, определяется образованием дополнительных носителей заряда (ионов Li^+) и скачкообразным увеличением их подвижности при температуре T^*, что следует из зависимости $\tau_V(T)$. Поскольку при температурах $T < T^*$ и $T > T^*$ энтальпия активации проводимости не меняется, можно предположить, что и в той, и в другой температурной области проводимость обусловлена ионами Li^+. В тоже время, при температуре T^* происходит изменение транспортной энтальпии H_m, что говорит об изменении кинетических характеристик процессов транспорта заряда.

Исследования, выполненные на фиксированных частотах для исходно полидоменного кристалла $LiNbO_3$:Zn (~ $5.4 < C_{.p} \leq 6.76$ мол.% ZnO в расплаве) неполярного *x*-среза, не обнаруживают аномального поведения температурных зависимостей проводимости и диэлектрической проницаемости, как показано на рис. 5.4. Таким образом, в кристалле $LiNbO_3$:Zn (~ $5.4 < C_{.p} \leq 6.76$ мол.% ZnO в расплаве) аномальное поведение проводимости и диэлектрической проницаемости наблюдается только в полярном направлении и, следовательно, можно предположить его связь с возможными изменениями 180-градусной доменной структуры кристаллов. Эти изменения могут сопровождаться распадом полярных заряженных кластеров, стабилизирующих доменные стенки и состоящих из примесного катиона в окружении собственных дефектов кристалла, образованных катионами лития, ниобия и вакансиями, положение которых может быть отлично от такового в идеальной структуре ниобата лития [4].



a *b*

Рисунок 5.4. Температурные зависимости удельной проводимости (*а*) и диэлектрической проницаемости (*б*) на фиксированных частотах исходно полидоменного кристалла $LiNbO_3$:Zn (~ $5.4 < C_{.p} \leq 6.76$ мол.% ZnO в расплаве), *x* - ориентация. *1* – 100 Гц, *2* – 1 кГц, *3* – 10 кГц, *4* – 100 кГц

По-видимому, при высокой температуре и, соответственно, при высокой проводимости, когда происходит экранирование деполяризующего поля, доменная структура исходно полидоменного кристалла $LiNbO_3$:Zn оказывается

неустойчивой. При этом может происходить укрупнение доменов (вплоть до размеров образца), сопровождающееся исчезновением доменных границ. Освобождающийся при этом заряд, связанный со стабилизировавшими доменные стенки собственными и примесными дефектами (кластерами), приводит к скачкообразному увеличению проводимости. В этом случае к увеличению размеров доменов и исчезновению доменных стенок должен приводить и длительный отжиг кристалла в условиях короткого замыкания в полярном направлении.

С целью проверки этой гипотезы нами выполнены измерения статического пьезоэлектрического эффекта исходно полидоменного кристалла $LiNbO_3$:Zn *z*-ориентации при комнатной температуре. Основная идея этих экспериментов состоит в том, что в статических условиях измеренное значение пьезоэлектрического модуля (в геометрии d_{333}) линейно зависит от степени униполярности образца. Определим степень униполярности кристаллического образца $LiNbO_3$ ξ как

$$\xi = \frac{V^+ - V^-}{V^+ + V^-} = \frac{V^+ - V^-}{V_0}, \qquad (2)$$

где V^+, V^- – суммарные объёмы всех условно положительных и отрицательных доменов, и их сумма есть объём всего образца V_0. Идеально монодоменный кристаллический образец (в котором ξ = 1), имеет максимально возможное значение пьезомодуля $d_{333_{Max}}$. Если же кристалл идеально полидоменный (ξ = 0), то $d_{333_{Min}}$ = 0. Таким образом, в нашем случае d_{333} пропорционален ξ, и тогда

$$\xi = d_{333}/d_{333_{Max}}, \qquad (3)$$

где d_{333} – измеренное значение пьезомодуля для некоторого промежуточного (частично униполярного) состояния образца. Таким образом, измерения по определению прямого пьезоэлектрического эффекта при малой проводимости $LiNbO_3$ при комнатной температуре можно считать надёжным и достаточно чувствительным «индикатором» изменений доменной структуры образца. По определению прямого пьезоэлектрического эффекта, компонента поляризации P_3 имеет вид

$$P_3 = d_{333}\, r_{33} \qquad (4)$$

Если компонента механического напряжения r_{33} создана силой F, действующей в направлении z и равномерно распределённой по площади образца S, нормальной направлению z, то умножение выражения (3) на площадь приводит к выражению:

$$Q_П = d \cdot F \qquad (5)$$

где d – в данном случае пьезоэлектрический модуль d_{333}, Q_p – измеренное значение поляризационного заряда, а сила F создаётся весом калиброванных грузов (индексы тензоров опущены).

Дальнейшие исследования были выполнены в следующей последовательности: измерение статического пьезоэлектрического модуля d_{333} исходно полидоменного кристалла $LiNbO_3$:Zn (~ 5.4 < $C_{.p}$ ≤ 6.76 мол.% ZnO в расплаве) *z*-ориентации, далее – первое измерение диэлектрических свойств и проводимости на фиксированных частотах в интервале от комнатной температуры до ~ 860K (рис. 5.1 а), затем отжиг кристалла в условиях короткого замыкания (температура и время отжига: 1120K, 48 часов), далее – повторное измерение диэлектрических свойств и проводимости на фиксированных частотах в интервале от комнатной температуры до ~ 860K (рис. 5.5) и после этого - повторные измерения пьезоэлектрического эффекта при комнатной температуре.

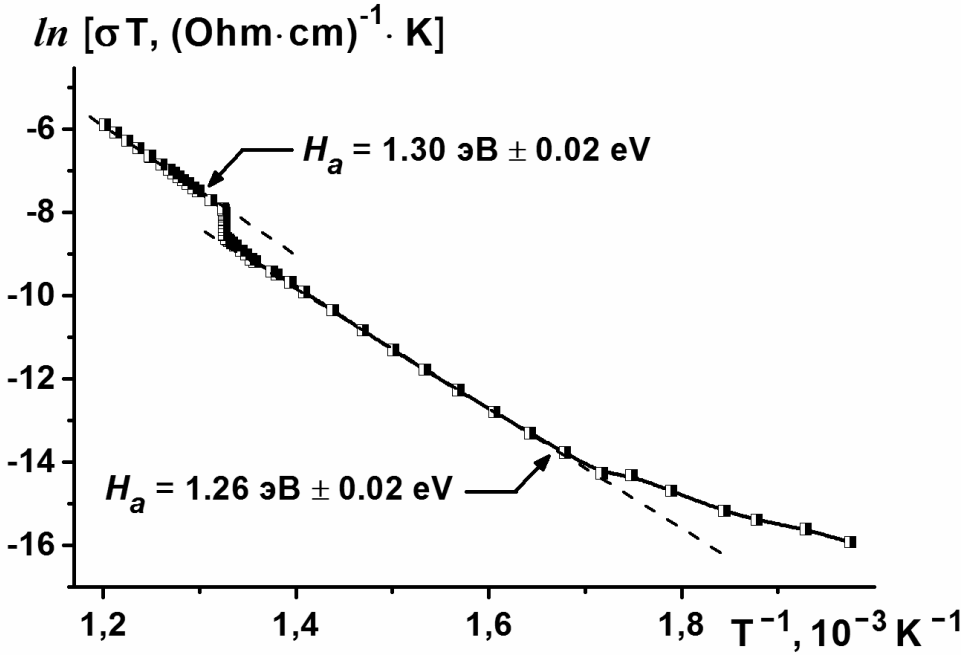


Рисунок 5.5. Температурная зависимость удельной проводимости на частоте 100 Гц исходно полидоменного кристалла $LiNbO_3$:Zn (~ 5.4 < $C_{.p}$ ≤ 6.76 мол.% ZnO в расплаве), *z* - ориентация после отжига в условиях короткого замыкания при T = 1120K в течение 48 часов

На рис. 5.5 приведены температурные зависимости удельной проводимости исходно полидоменного кристалла $LiNbO_3$:Zn (~ 5.4 < $C_{.p}$ ≤ 6.76 мол.% ZnO в расплаве) *z*-ориентации после отжига в условиях короткого замыкания в указанных условиях. В результате отжига качественный вид зависимостей σ(T) не изменился, однако скачок проводимости значительно уменьшается (~ в три с половиной раза).

Результаты исследования пьезоэлектрического эффекта исходно полидоменного и монодоменизированного кристалла $LiNbO_3$:Zn *z*-ориентации при комнатной температуре приведены на рис. 5.6.

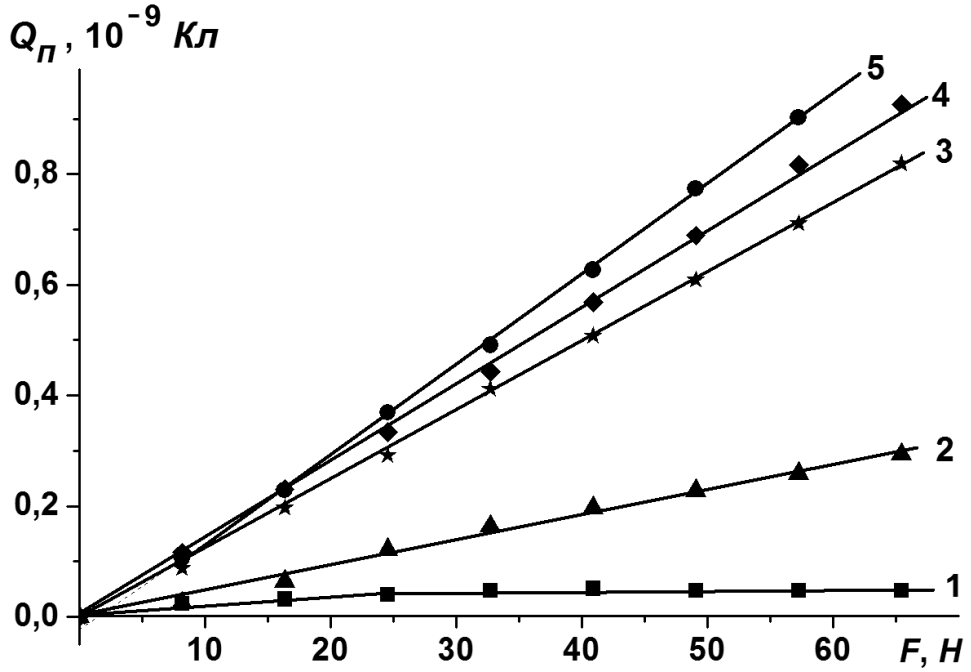
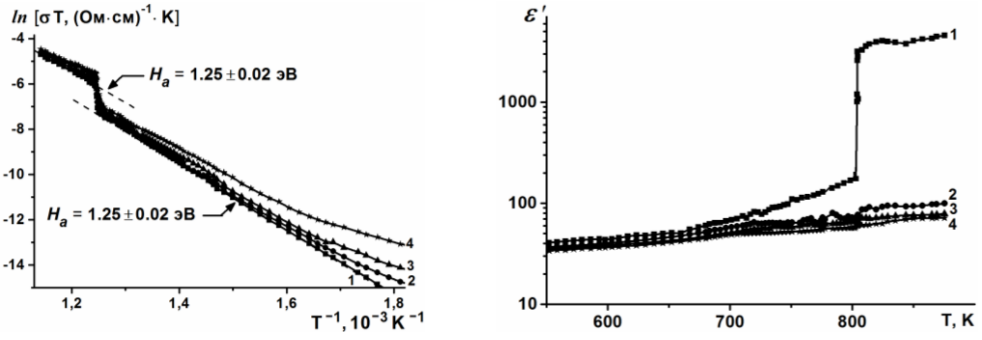


Рисунок 5.6. Зависимости поляризационного заряда от силы, действующей нормально поверхности ⟨001⟩ образца $LiNbO_3$:Zn (~ 5.4 < $C_{.p}$ ≤ 6.76 мол.% ZnO в расплаве), *z* - ориентация:
1 – исходно полидоменный кристалл, $d_{333} \approx 0$;
2 – исходно полидоменный кристалл после температурных измерений в интервале ~ 400 – 900 К, $d_{333} \approx 4.6 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н;
3 –монодоменизированный кристалл, $d_{333} \approx 12.1 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н;
4 – монодоменизированный кристалл после отжига в условиях короткого замыкания при Т = 1270К в течение 72 часов, $d_{333} \approx 14.6 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н;
5 – исходно полидоменный кристалл после отжига в условиях короткого замыкания при Т = 1120К в течение 48 часов и температурных измерений в интервале ~ 400 – 900 К, $d_{333} \approx 16.2 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н

Как показано на рис. 5.6 (1), в исходном состоянии образца $LiNbO_3$:Zn под действием механического напряжения наблюдается весьма незначительный поляризационный заряд, обусловленный слабой естественной униполярностью полидоменного кристалла. Однако после проведения первого цикла измерений пьезоэлектрический модуль увеличивается до значений $d_{333} \approx 4.6 \cdot 10^{-12}$ C/N, рисунок 5.6(2), что указывает на существенное увеличение униполярности образца $LiNbO_3$:Zn. При этом следует отметить, что условия проведения измерений, по сути, близки к условиям отжига в условиях короткого замыкания. Последующий отжиг этого же образца $LiNbO_3$:Zn, проведённый в условиях короткого замыкания с повторным проведением еще одного цикла измерений, приводит к результату, предполагаемому в рамках предлагаемой выше модели и в то же время весьма необычному для кристаллов $LiNbO_3$, а именно: в исходно полидоменном образце, не подвергавшемся принудительной монодоменизации,

воспроизводимо наблюдается прямой пьезоэлектрический эффект в виде линейной зависимости $\boldsymbol{Q_p(F)}$, который характеризуется значением $\boldsymbol{d_{333}} = 16.2 \cdot 10^{-12}$ C/N, рисунок 5.6(5). Этот результат превышает значение $d_{333} \approx 12.1 \cdot 10^{-12}$ C/N, полученное нами для того же кристалла $LiNbO_3$:Zn, предварительно монодоменизированного электрическим полем при температуре, близкой к T_C по методике, описанной в работе [18], рисунок 5.6(3). Причем, значение $d_{333} = 16.2 \cdot 10^{-12}$ C/N, выше максимальных значений, приводимых в справочной литературе для принудительно монодоменизированных номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$ [19]. Таким образом, найдены подходы к разработке альтернативного «бесполевого» метода монодоменизации кристаллов $LiNbO_3$:Zn, что, кроме всего прочего, может существенно повысить их оптическое качество.

Аномалии на зависимостях σ(T) и ε′(T) характерны и для кристаллов $LiNbO_3$:Zn, подвергнутых процедуре монодоменизации, что, по-видимому, связано с эволюцией остаточной «упрямой» доменной структуры. На рис. 5.7 приведён характерный вид температурных зависимостей удельной проводимости σ(T) в координатах Аррениуса и действительной части диэлектрической проницаемости ε′(T), измеренных на фиксированных частотах (нагрев) для кристаллов $LiNbO_3$:Zn (~ 5.4 < $C_{.p}$ ≤ 6.76 мол.% ZnO в расплаве), подвергнутых монодоменизации с использованием внешнего электрического поля при температурах, близких к температуре Кюри. Во всех исследованных монодоменизированных образцах $LiNbO_3$:Zn (~ 5.4 < $C_{.p}$ ≤ 6.76 мол.% ZnO в расплаве) при температуре $T^* \approx 800 \pm 10$K наблюдается заметное скачкообразное увеличение проводимости и диэлектрической проницаемости, рис. 5.7.



а *б*

Рисунок 5.7. Характерные температурные зависимости удельной проводимости (*а*) и диэлектрической проницаемости (*б*) на фиксированных частотах подвергнутых монодоменизации кристаллов $LiNbO_3$:Zn (~ 5.4 < $C_{.p}$ ≤ 6.76 мол.% ZnO в расплаве), *z* – ориентация. *1* – 100 Гц, *2 – 1* кГц, *3* – 10 кГц, 4 – 100 кГц

В широком диапазоне температур как ниже, так и выше T^*, как и для исходно полидоменных кристаллов (рис. 5.1а), зависимость $\sigma(T)$ следует закону Аррениуса с одним и тем же значением энтальпии активации проводимости $H_a \approx 1.25$ эВ, характерным для ионной проводимости по Li^+ в структуре $LiNbO_3$ [12]. При $T > T^*$ наблюдается выраженная низкочастотная диэлектрическая дисперсия. Характерный вид зависимостей $\varepsilon'(T)$ также указывает на преобладающий вклад высокой ионной проводимости в измеренные значения ε', рис. 5.7 б. Исследована дисперсия комплексного импеданса монодоменизированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn ($\sim 5.4 < C_{.p} \leq 6.76$ мол.% ZnO в расплаве), анализ которой позволил корректно выделить вклад объёмной проводимости в результаты измерений, а также получить температурные зависимости статической удельной проводимости $\sigma_{SV}(T)$ и времени релаксации объёмной проводимости образцов $\tau_V(T)$. Характерный вид диаграмм импеданса монодоменизированных образцов кристалла $LiNbO_3$:Zn ($\sim 5.4 < C_{.p} \leq 6.76$ мол.% ZnO в расплаве) z-ориентации приведён на рис. 5.8. Видно, что в использованном диапазоне частот эффекты поляризации электродов как в исходно полидоменных, так и в монодоменизированных кристаллах $LiNbO_3$:Zn ($\sim 5.4 < C_{.p} \leq 6.76$ мол.% ZnO в расплаве) практически не проявляются, рис. 5.2 и рис. 5.8.

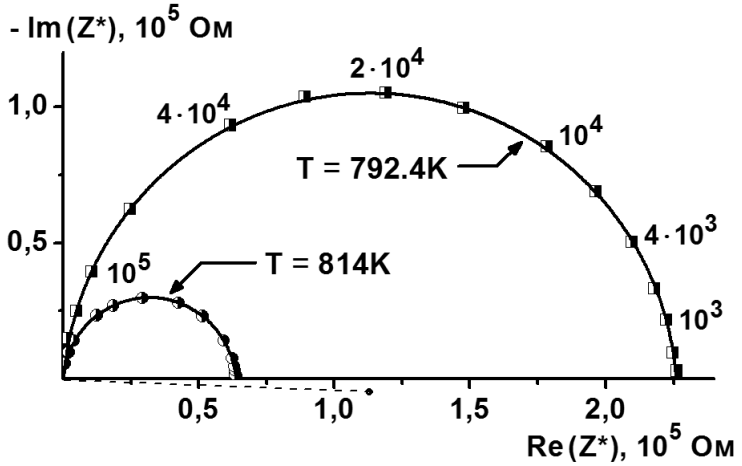
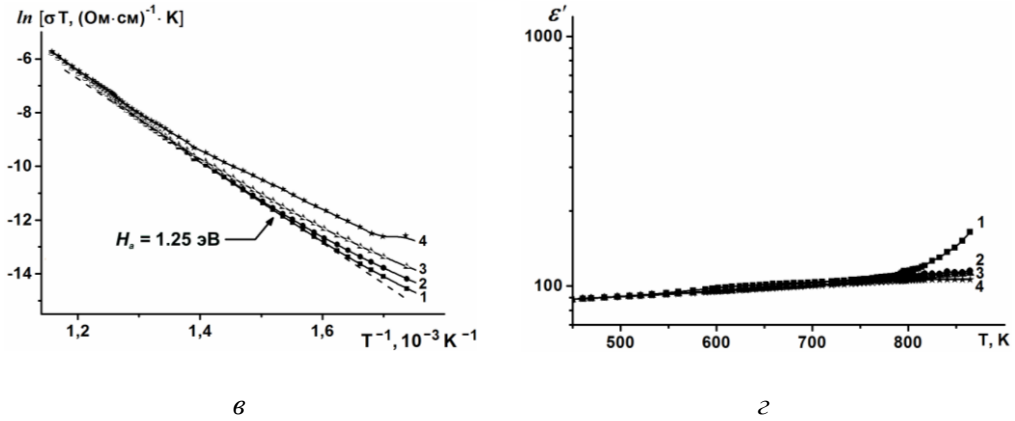


Рисунок 5.8. Диаграммы импеданса монодоменизированного кристалла $LiNbO_3$:Zn ($\sim 5.4 < C_{.p} \leq 6.76$ мол.% ZnO в расплаве) при $T < T^*$ и $T > T^*$, *z* – ориентация. Частоты измерительного поля указаны на рисунке в Гц

На рисунке 5.9 показаны зависимости $\sigma_{SV}(T)$ и $\tau_V(T)$ подвергнутых монодоменизации кристаллов $LiNbO_3$:Zn($\sim 5.4 < C_{.p} \leq 6.76$ мол.% ZnO в расплаве). Результаты, приведенные на рисунках 5.3 и 5.9, определённо указывают на то, что аномальное температурное поведение проводимости как в исходно полидоменных, так и в монодоменизированных кристаллах $LiNbO_3$:Zn ($\sim 5.4 < C_{.p} \leq 6.76$ мол.% ZnO в расплаве) на фиксированных частотах не связано с релаксационными эффектами и определяется скачкообразным образованием дополнительных носителей заряда (ионов Li^+). Это вывод может быть сделан на основании зависимости проводимости $\sigma_V(T)$ и скачкообразного увеличения

подвижности носителей заряда при температуре T^*, которое следует из зависимости времени релаксации $\tau_V(T)$, рис. 5.9. Поскольку при температурах $T < T^*$ и $T > T^*$ энтальпия активации проводимости, как и для исходно полидоменного кристалла (рис. 5.3) не меняется, можно предположить, что и в той, и в другой температурной области проводимость обусловлена ионами Li^+. В то же время, при температуре T^* как и для исходно полидоменного кристалла (рис. 5.3) происходит изменение транспортной энтальпии H_m, что также говорит об изменении кинетических характеристик процессов транспорта заряда. Аналогичные исследования, выполненные для монодоменизированных образцов $LiNbO_3$:Zn (~ $5.4 < C_{.p} \leq 6.76$ мол.% ZnO в расплаве) неполярного *x*-среза также как и для исходно полидоменного кристалла (рис. 5.4) не обнаруживают аномального поведения температурных зависимостей проводимости и диэлектрической проницаемости, рис. 5.10.



в *г*

Рисунок 5.10. Температурные зависимости удельной проводимости (*а*) и диэлектрической проницаемости (*б*) на фиксированных частотах монодоменизированного кристалла $LiNbO_3$:Zn, *x* - ориентация. *1* – 100 Гц, *2* – 1 кГц, *3* – 10 кГц, *4* – 100 кГц

Таким образом, как в исходно полидоменном, так и в монодоменизированном кристалле $LiNbO_3$:Zn (~ $5.4 < C_{.p} \leq 6.76$ мол.% ZnO в расплаве) аномальное поведение проводимости и диэлектрической проницаемости наблюдается только в полярном направлении и, следовательно, можно предположить его связь с возможными изменениями остаточной «упрямой» 180-градусной доменной структуры монодоменного кристалла. Эти изменения сопровождаются распадом полярных заряженных кластеров, стабилизирующих доменные стенки остаточных доменов. То есть, при высокой температуре и, соответственно, высокой проводимости, когда происходит экранирование деполяризующего поля, остаточная доменная структура монодоменизированного кристалла $LiNbO_3$:Zn оказывается неустойчивой, что может сопровождаться исчезновением доменных границ и освобождающийся при этом заряд, связанный со стабилизировавшими доменные стенки остаточных доменов собственными и примесными дефектами (кластерами), приводит к скачкообразному увеличению проводимости.

Если сделанные выше предположения об эволюции доменной структуры верны, то отжиг монодоменизированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn (~ 5.4 < $C_{.p}$ ≤ 6.76 мол.% ZnO в расплаве) в условиях короткого замыкания при более высокой температуре или времени отжига, чем для исходно полидоменных кристаллов (рис. 5.5), должен привести к полному устранению скачкообразных аномалий на зависимостях σ(T), ε′(T). При этом также следует ожидать изменений в значениях пьезоэлектрического модуля d_{333}. На рис. 5.11 приведены температурные зависимости удельной проводимости подвергнутого монодоменизации кристалла $LiNbO_3$:Zn (~ 5.4 < $C_{.p}$ ≤ 6.76 мол.% ZnO в расплаве) z-ориентации. Образец был отожжен в условиях короткого замыкания при T ≈ 1270K в течение 72 часов. Увеличение температуры и времени короткозамкнутого отжига устраняет аномалии и приводит к монотонной зависимости σ(T), подчиняющейся закону Аррениуса, с небольшим увеличением энтальпии активации проводимости, рис. 5.11. При этом характерно, что зависимость σ(T) на рис. 5.11 хорошо совпадает с результатом экстраполяции «низкотемпературного» участка зависимости σ(T) на область температур T > T^*, рис. 5.7 а.

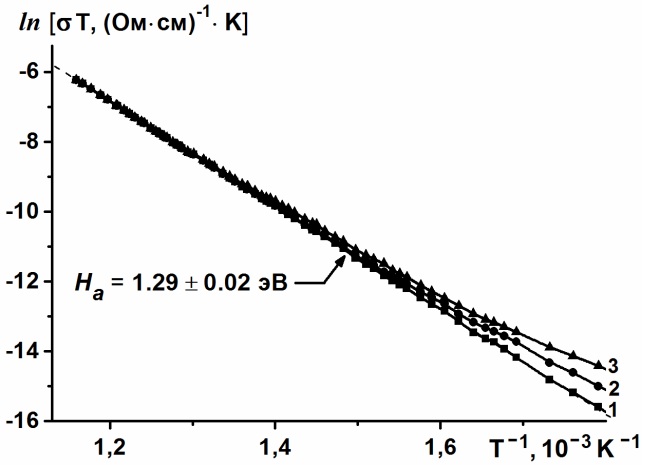


Рисунок 5.11. Температурные зависимости удельной проводимости на фиксированных частотах подвергнутого монодоменизации кристалла $LiNbO_3$:Zn (~ 5.4 < $C_{.p}$ ≤ 6.76 мол.% ZnO в расплаве) *z* – ориентация) после отжига в условиях короткого замыкания при T = 1270K в течение 72 часов. *1* – 100 Гц, *2* – 1 кГц, *3* – 100 кГц

Были выполнены измерения статического пьезоэлектрического эффекта в монодоменизированных образцах $LiNbO_3$:Zn *z*-ориентации при комнатной температуре. Значение пьезомодуля d_{333}, полученное нами для подвергнутого монодоменизации внешним электрическим полем, кристалла $LiNbO_3$:Zn (~ 5.4 < $C_{.p}$ ≤ 6.76 мол.% ZnO в расплаве), не превышает ≈ $12.1 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н, рис. 5.6(3). После отжига этого же образца в условиях короткого замыкания (температура и время отжига 1270K, 72 часа) значение пьезомодуля d_{333} возрастает до $14.6 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н, рисунок 5.6(4). Относительное меньшее увеличение пьезомодуля d_{333} после отжига

в короткозамкнутом состоянии кристалла $LiNbO_3$:Zn, подвергнутого монодоменизации, по сравнению с исходно полидоменным кристаллом $LiNbO_3$:Zn (ср. рис. 5.6(4) и 5.6(5)) связано, по-видимому, с его исходно большей униполярностью и, соответственно, существенно меньшим относительным количеством доменов и площадью доменных границ, которые могут эволюционировать при высокой температуре во время проведения измерений (которые, по сути, близки к условиям короткозамкнутого отжига) или в условиях короткозамкнутого отжига. Таким образом, высокотемпературный отжиг в условиях короткого замыкания способен реорганизовывать даже «упрямые» домены, остающиеся в кристалле после его монодоменизации.

Следует отметить, что эффект существенного увеличения спонтанной униполярности с достижением значений d_{333}, близких к максимальным значениям для монодоменизированных номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$, наблюдался авторами ранее для исходно полидоменных кристаллов $LiNbO_3$:Gd [20]. Эффект скачкообразного увеличения пьезомодуля d_{333} имел место в области температур ~ 340 -380 К и также как и для кристаллов $LiNbO_3$:Zn сопровождался проявлением выраженной низкочастотной диэлектрической дисперсии и аномалиями на температурных зависимостях проводимости и диэлектрической проницаемости [20].

С целью установления концентрационного диапазона проявления эффекта аномального увеличения униполярности диэлектрические, пьезоэлектрические свойства и проводимость исходно полидоменных кристаллов $LiNbO_3$:Zn изучены в более широком диапазоне концентраций легирующей добавки ($\sim 4.0 < C_{.p} \leq 9.0$ мол.% ZnO в расплаве). Как уже сказано выше влияние катионного легирования на свойства монокристаллов $LiNbO_3$ носит скачкообразный характер [4] и, соответственно, в различных концентрационных областях структура и свойства кристаллов $LiNbO_3$:Zn могут существенно отличаться.

В работе [21] теоретически и экспериментально показано, что ионный состав расплава является сложным даже при выращивании номинально чистого кристалла ниобата лития, и ещё более усложняется с введением легирующей примеси. При выращивания кристалла в условиях, близких к изотермическим, предпочтение в кристаллизации получают ионные комплексы в расплаве с максимальной электрохимической активностью [22]. При другом составе расплава возможно проявление активности других комплексов и резко изменятся физико-химические свойства расплава, а, соответственно, состав кристалла, его структура и свойства. При исследовании условий кристаллизации кристаллов $LiNbO_3$:ZnO в интервале концентраций $C_p \sim 4.0 – 9.0$ мол. % ZnO в расплаве обнаружены три основных концентрационных участка, соответствующие изменению структуры расплава, рис. 5. 12.

На первом участке (I – «допороговый»), в интервале концентраций $\sim 4.0 < C_{.p} \leq 5.4$ мол.% в расплаве заметно достаточно резкое снижение коэффициента распределения (K_p) с 0.87 до 0.74. На втором участке (II – «пороговый») в диапазоне концентраций $\sim 5.4 < C_{.p} \leq 6.76$ мол.% ZnO в расплаве наблюдается незначительное увеличение K_p с 0.74 до 0.77. На границе с третьим участком (III – «послепороговый») при $C_{.p} \sim 6.76$ мол.% сначала наблюдается очень резкое (с 0.77 до 0.68), а затем в интервале $C_p \sim 6.8 \div 9.0$ мол.% в расплаве более плавное снижение $K_{оэф}$ до самого низкого значения - 0.66 [7, 10]. Однако, концентрация ZnO вдоль оси выращивания

кристаллов $LiNbO_3$:ZnO, полученных из расплавов, состав которых находится ниже ~ 6.76 мол. % практически неизменен [7, 10]. Кристаллы $LiNbO_3$:ZnO, выращенные из составов расплава с C_p больше ~ 6.8 мол. % (III концентрационный участок) характеризуются классическим распределением примеси [23], т.е. увеличением ее концентрации от конуса к торцу кристалла [7, 10]. Для этих кристаллов характерна высокая дефектность, а также оптическая неоднородность. В этой концентрационной области начинается совместная кристаллизация двух фаз, идентифицированных как $Li_6ZnNb_4O_{14}$ и $LiNbO_3$ [7, 10].

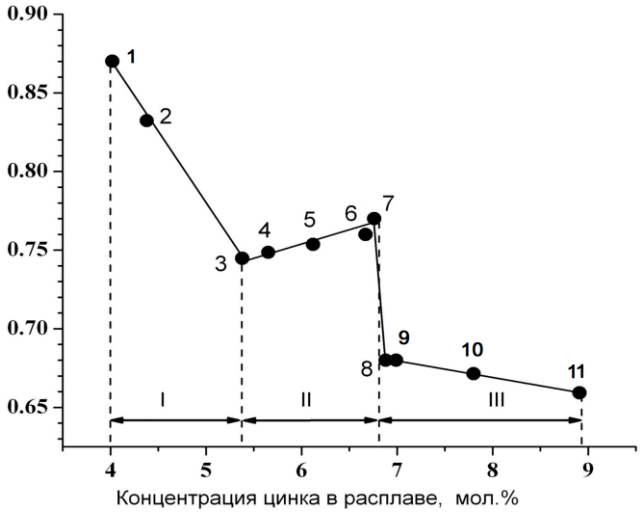


Рисунок 5.12. Зависимость концентрации коэффициента распределения K_p в кристалле $LiNbO_3$:Zn от концентрации ZnO в расплаве

Как показано выше для кристаллов $LiNbO_3$:Zn, выращенных в «пороговой» области концентраций (~ $5.4 < C_{.p} \leq 6.76$ мол.% ZnO в расплаве), для которой, согласно [7, 10], характерно образование однородных кристаллов с малым присутствием ростовых дефектов наблюдается существенное увеличение униполярности при высокотемпературных измерениях и отжиге в условиях короткого замыкания. Однако, вопрос о том, присущи ли подобные эффекты только этой концентрационной области или они характерны для широкого ряда сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:ZnO, оставался открытым. С точки зрения аномалий диэлектрических свойств и проводимости все исследованные нами в области концентраций ~ $4.0 < C_{.p} \leq 9.0$ мол.% ZnO в расплаве исходно полидоменные кристаллы $LiNbO_3$:Zn можно отнести к трём группам. На рисунке 5.13 приведён характерный вид температурных зависимостей удельной проводимости $\sigma(T)$ и действительной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ на фиксированных частотах для кристаллов $LiNbO_3$:Zn, выращенных из «пороговых» расплавов (II – пороговый участок в диапазоне концентраций ~ $5.4 < C_{.p} \leq 6.76$ мол.% ZnO в расплаве). Эти кристаллы характеризуются выраженными скачкообразными аномалиями диэлектрических свойств и проводимости.

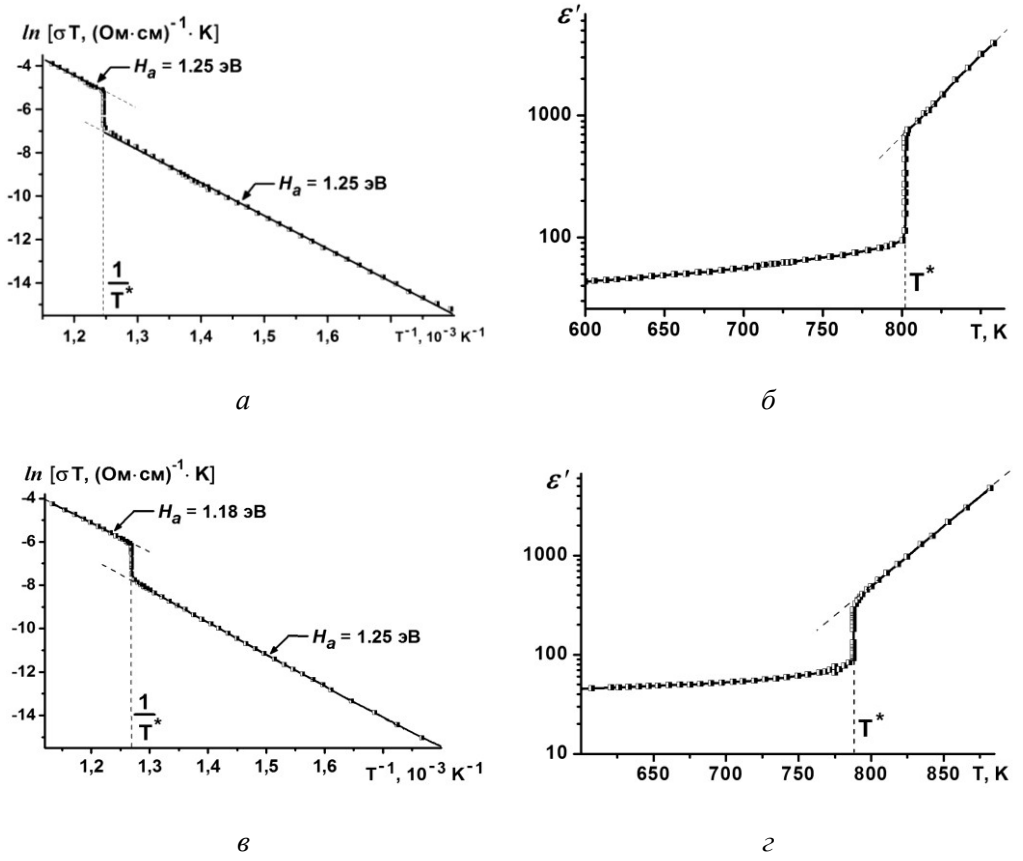
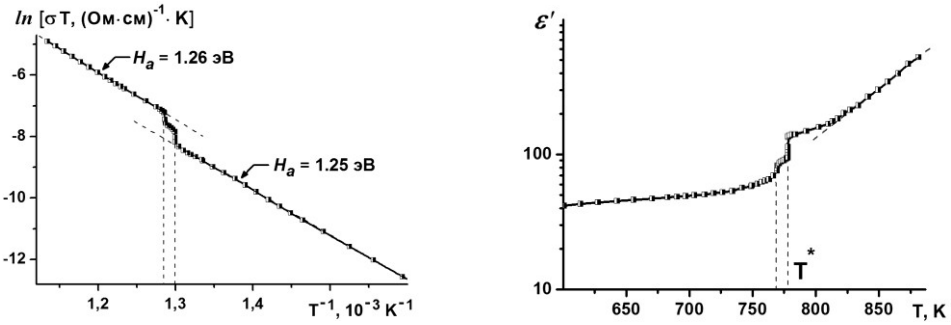


Рисунок 5.13. Зависимости σ(T) и ε′(T) кристаллов $LiNbO_3$:ZnO, выращенных из расплавов с концентрацией ZnO ~ 5.4≤ $C_{.p}$ ≤ 6.76 мол.%: (*а*), (*б*) – [ZnO] ~ 5.6 мол. % ZnO в расплаве; (*в*), (*г*) - [ZnO] ~ 6.0 мол. % ZnO в расплаве. Частота измерения 100 Гц

Для кристаллов $LiNbO_3$:Zn, выращенных из расплавов с концентрацией ZnO 4.0 < $C_{.p}$ ≤ 5.4 мол.%, т.е. из «допороговых» расплавов (I – участок), скачкообразный вид аномалий зависимостей σ(T) и ε′(T) сохраняется, однако в количественном отношении они выражены значительно слабее, чем для кристаллов, выращенных из расплавов соответствующих II участку, рис. 5.14. Зависимость σ(T) также следует закону Аррениуса с близкими значениями энтальпии активации H_a, что позволяет предположить тот же тип носителей (ионов Li^+), что и для кристаллов $LiNbO_3$:Zn, выращенных из расплавов, относящихся ко II участку. Однако значения проводимости заметно меньше, что, по-видимому, связано с меньшей концентрацией подвижных ионов и объясняет уменьшение скачка проводимости. Этот факт проявляется и на зависимости ε′(T): по сравнению с кристаллами, относящимися ко II концентрационному участку, численное значение скачка ε′ также уменьшается пропорционально уменьшению скачка проводимости, рис. 5.10.



а *б*

Рисунок 5.14. Характерный вид зависимостей σ(T) (*а*) и ε′(T) (*б*) кристаллов $LiNbO_3$:ZnO, выращенных из расплавов с концентраций ZnO $4.0 \le C_{.p} < 5.4$ мол.%. [ZnO] (I участок). Частота измерений 100 Гц

Для кристаллов $LiNbO_3$:Zn, выращенных из «послепороговых» расплавов ($\sim 6.8 < C_{.p} \le 9.0$ мол.% ZnO в расплаве.) аномальное температурное поведение диэлектрических свойств и проводимости или не проявляется (рис. 5.15 а, б), или слабо выражено, и в последнем случае имеет непрерывный характер (рис. 5.15 в, г). Поскольку выше показано, что скачкообразное увеличение проводимости и отжиг кристаллов $LiNbO_3$:Zn в условиях короткого замыкания при $T > T^*$ сопровождается возникновением сильно униполярного состояния кристалла, то следует полагать, что для кристаллов $LiNbO_3$:Zn, относящиеся ко I и III концентрационным участкам, подобные изменения должны проявляться количественно слабее или отсутствовать вообще. С целью проверки этой гипотезы при комнатной температуре выполнены измерения статического пьезоэлектрического эффекта исходно полидоменных кристаллов $LiNbO_3$:Zn *z*-ориентации, относящиеся ко I и III концентрационным участкам. Эксперименты выполнены на полидоменных образцах кристаллов $LiNbO_3$:Zn (I и III концентрационные участки) в следующей последовательности:

- измерения d_{333} исходных образцов $LiNbO_3$:Zn при комнатной температуре;
- отжиг образцов $LiNbO_3$:Zn в условиях короткого замыкания в течение 24 часов при T = 1143K с последующим охлаждением до комнатной температуры;
- повторные измерения при комнатной температуре d_{333} отожженных образцов $LiNbO_3$:Zn с целью фиксации возможных изменений в доменной структуре.

Результаты исследования статического пьезоэффекта представлены в виде зависимостей $Q_П$ (F) на рисунке 5.16 для образцов, относящихся к I и III концентрационным участкам и отличающихся по характерному виду зависимостей σ(T) и ε′(T) от кристаллов $LiNbO_3$:Zn, относящихся ко II концентрационному участку. Как показано на рисунке 16 в исходном состоянии (до отжига) исходно полидоменные образцы $LiNbO_3$:Zn, относящиеся к I и III концентрационным участкам обнаруживают заметную униполярность, обусловленную, по-видимому, ростовыми дефектами. Следует отметить, что в кристаллах $LiNbO_3$:ZnO, выращенных в «пороговой» концентрационной области (II концентрационный участок), пьезоэффект в исходном полидоменном образце выражен радикально слабее, чем кристаллах, относящихся к I и III концентрационным участкам, сравните рис. 5.6 и рис. 5.16. Кристаллы $LiNbO_3$:Zn, выращенные из расплавов «пороговой» концентрационной области (II концентрационный участок) характеризуются малой концентрацией ростовых дефектов [7, 10].

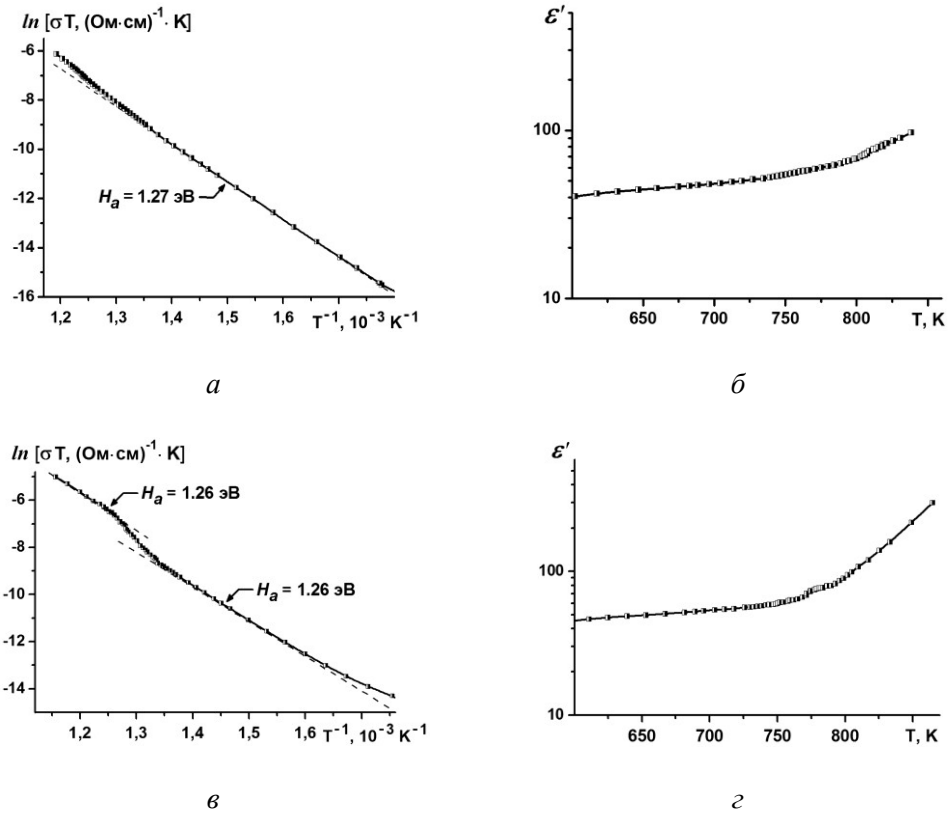


Рисунок 5.15. Зависимости σ(T) и ε′(T) кристаллов $LiNbO_3$:ZnO, выращенных из расплавов с концентрацией ZnO > 6.76 мол.% (III участок): (а, б) [ZnO] ~ 7.0 мол.% в расплаве; (в, г) [ZnO] ~ 7.8 мол.% в расплаве. Частота измерений 100 Гц

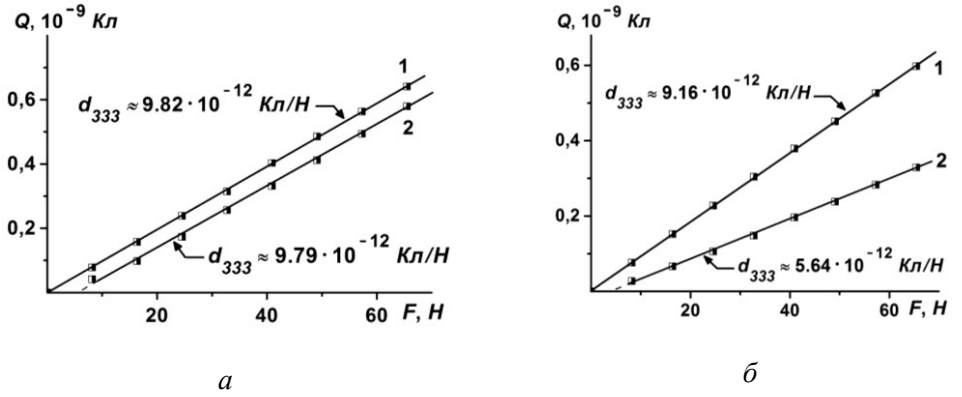


Рисунок 5.16. Зависимости поляризационного заряда от силы, действующей нормально поверхности ⟨001⟩ исходно полидоменных кристаллов $LiNbO_3$:ZnO различного состав, *z* - ориентация: *а* - [ZnO] ~ 4.0 мол. % в расплаве (I концентрационный участок); *б* - [ZnO] ~ 7.8 мол. % в расплаве (III концентрационный участок). *1* – до отжига, *2* – после отжига в условиях короткого замыкания

Образцы $LiNbO_3$:ZnO, относящиеся к I и III концентрационным участкам, по-видимому, в согласии с [7, 10] обладают существенно большей концентрацией ростовых дефектов и отличающейся структурой кристаллической решетки, в частности, структурой и устойчивостью кластеров, стабилизирующих доменные границы. Эти образцы проявляют качественное и количественное отличие в пьезоэлектрических свойствах. Так, в кристаллах $LiNbO_3$:Zn, относящиеся к I концентрационному участку, отжиг в закороченном состоянии вообще не приводит к изменениям степени униполярности образца, рис. 5.16 а. В кристаллах $LiNbO_3$:Zn, относящиеся к III концентрационному участку, отжиг в закороченном состоянии приводит даже к заметному уменьшению величины пьезомодуля d_{333} и, соответственно степени униполярности, рис. 5.16 б.

Как известно, в сильно легированных кристаллах, подобных кристаллам $LiNbO_3$:Zn, формируются полярные кластеры, образованные локализованными вдоль полярной оси примесными и собственными антиструктурными дефектами [4]. По данным [24-28], подобные кластеры структуры стабилизируют заряженные доменные границы, а аномалии на температурных зависимостях проводимости и диэлектрической проницаемости и последующая эволюция доменной структуры инициирована термическим распадом подобных кластеров. При изменении концентрации примеси в расплаве будет изменяться структура ионных комплексов, физико-химические свойства расплава, и соответственно изменяются условия кристаллизации, состав кристалла, его структура и свойства. Вероятно, кластеры, стабилизирующие заряженные доменные границы в кристаллах $LiNbO_3$:Zn, относящиеся к I и III концентрационным участкам, обладают иной структурой и термической устойчивостью, чем в кристаллах $LiNbO_3$:ZnO, относящиеся ко II концентрационному участку.

Таким образом, увеличение концентрации ростовых дефектов, по-видимому, стабилизирует исходную макроскопическую доменную структуру кристаллов $LiNbO_3$:Zn, относящиеся к I и III концентрационным участкам, и определяет их большую исходную униполярность, рис. 5.16 а, б. С другой стороны, в этих кристаллах, отличающихся по структуре от кристаллов $LiNbO_3$:Zn, относящиеся ко II концентрационному участку, по крайней мере, при температуре T*, по-видимому, не наблюдается интенсивного термического распада заряженных кластеров, стабилизирующих доменные границы. В этом случае инжекция дополнительных носителей заряда (Li^+) почти не происходит и зависимости $\sigma(T)$ и $\varepsilon'(T)$ практически не обнаруживают аномального поведения (рис. 5.14 и 5.15), поэтому проводимость этих кристаллов существенно меньше. Поскольку эффект увеличения униполярности в сильно легированных кристаллах $LiNbO_3$:ZnO при высокой температуре, по данным [24-28], обусловлен наличием высокой проводимости и распадом кластеров, стабилизирующих заряженные доменные границы, в кристаллах $LiNbO_3$:Zn, относящиеся к I и III концентрационным участкам, заметного увеличения степени униполярности не происходит. Предположение о роли скачкообразного увеличения проводимости в повышении степени униполярности кристалла $LiNbO_3$:ZnO однозначно подтверждается рис. 5.17, где приведены значения относительного скачка пьезомодуля и статической проводимости. Здесь значения d_0 относятся к исходному полидоменному кристаллу, σ_0 – значение удельной проводимости до её скачкообразного увеличения. Как показано на рис. 17, величина скачка пьезомодуля Δd_{333}, нормированного к значению пьезомодуля d_0 исходно полидоменного кристалла, линейно возрастает с увеличением скачка удельной проводимости $\Delta\sigma$, нормированного на величину проводимости σ_0 до ее скачкообразного увеличения.

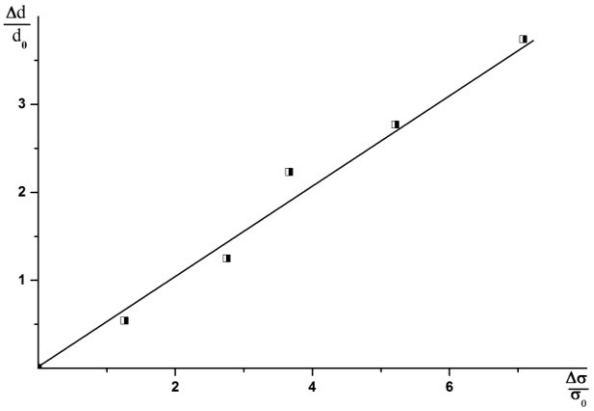


Рисунок 5.17. Зависимость относительного скачка пьезомодуля Δd, от относительного скачка удельной проводимости Δσ при T = T* кристаллов $LiNbO_3$:Zn с различной концентрацией ZnO в расплаве

Заключение

Таким образом, в исходно полидоменных кристаллах $LiNbO_3$:Zn, легированных в области «пороговых» концентраций примеси (~ 5.4 < $C_{.p}$ ≤ 6.76 мол.% ZnO в расплаве) в результате высокотемпературных измерений (~ 300 – 900K) и высокотемпературного отжига в условиях короткого замыкания (температура и время отжига: 1120 - 1270K, 48 часов), обнаружено возникновение существенной спонтанной униполярности. При этом значение измеренного в статическом режиме пьезомодуля $\boldsymbol{d_{333}} = 16.2 \cdot 10^{-12}$ C/N исходно полидоменного кристалла $LiNbO_3$:Zn превышает максимальные значения, приводимые в справочной литературе для монодоменизированных номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$. По-видимому, этот эффект обусловлен неустойчивостью полидоменного состояния в легированном кристалле $LiNbO_3$:Zn при высокой температуре и проводимости, а также распадом кластеров структуры, стабилизирующих заряженные доменные границы. С точки зрения статического пьезоэлектрического эффекта, подобное состояние кристалла можно считать близким к монодоменному и, следовательно, метастабильным. Эффект увеличения униполярности сопровождается проявлением выраженной низкочастотной диэлектрической дисперсии и скачкообразными аномалиями на температурных зависимостях проводимости и диэлектрической проницаемости.

Скачкообразные аномалии зависимостей σ(T) и ε(T), как и существенное увеличение униполярности в результате высокотемпературных измерений и высокотемпературного отжига в условиях короткого замыкания наблюдаются и для кристаллов $LiNbO_3$:Zn, подвергнутых монодоменизации. Заметное увеличение униполярности, сопровождаемое увеличением значения пьезомодуля d_{333}, наблюдающееся для кристаллов $LiNbO_3$:Zn, подвергнутых принудительной монодоменизации, однозначно указывает на наличие в них «непереключенных» в процессе монодоменизации остаточных или «упрямых» доменов, которые разрушаются в процессе высокотемпературной обработки без приложения электрического поля.

Наличие аномалий на температурных зависимостях проводимости и диэлектрической проницаемости при вполне определенной температуре (в исследованных образцах ~ 800±10K), говорит о том, что процесс эволюции доменной структуры запускается, скорее всего, термическим распадом заряженных кластеров, стабилизирующих заряженные доменные границы, что приводит к скачкообразной инжекции дополнительных носителей заряда.

При исследовании методами импеданс-спектроскопии и прямыми измерениями поляризационного заряда диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости исходно полидоменных кристаллов $LiNbO_3$:ZnO в более широком диапазоне концентраций легирующей добавки (~ 4.0 – 9.0 мол. % ZnO в расплаве), показано, что эффект возникновения самопроизвольной униполярности при высокотемпературном отжиге характерен только для кристаллов $LiNbO_3$:ZnO, выращенных из расплавов в «пороговой» области концентраций (~ $5.4 < C_{.p} \leq 6.76$ мол.% ZnO в расплаве). При этом величина скачка пьезомодуля Δd_{333} линейно возрастает с увеличением скачка удельной проводимости $\Delta\sigma$ вблизи температуры $T^* \approx 800K$. Отличное от кристаллов из области «пороговых» концентраций примеси ~ $5.4 < C_{.p} \leq 6.76$ мол.% ZnO в расплаве) поведение кристалов $LiNbO_3$:Zn, относящиеся к «предпороговому» (~ $4.0 < C_{.p} \leq 5.4$ мол.% ZnO в расплаве) и «послепорговому» (~ $6.8 < C_{.p} \leq 9.0$ мол.% ZnO в расплаве) концентрационным участкам, обусловлено, по-видимому, различной структурой и термической устойчивостью полярных кластеров, стабилизирующих доменные границы в кристалле.

Показано, что достижение монодоменного (сильно униполярного) состояния исходно полидоменых и существенное увеличение степени униполярности предварительно монодоменизированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn возможно без приложения внешнего электрического поля. Следовательно, включение высокотемпературного отжига в закороченном состоянии в технологию исходно полидоменных и предварительно монодоменизированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn позволит существенно улучшить их практически важные характеристики.

Литература

1. Lines M.E., Glass A.M. Principles and application of ferroelectrics and related materials Clarendon Press. Oxford. 1977. 680 p.
2. Кузьминов Ю.С. Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики. М.: Наука, 1975. 223 с.
3. A. Räuber Chemistry and Physics of lithium niobate carreut topics in material science. In: Current Topics in Material Sciences /Ed. by E. Kaldis. North Holland, Amsterdam (1978): North –Holland Rublishing Company. 1978. V.1., P. 481.
4. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Ю.Н., Калинников В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
5. Rosenman G., Skliar A., Arie A. Ferroelectric domain engineering for quasi-phase-matched nonlinear optical devices // Ferroelectrics Review, 1999. V.l. P. 263-326.
6. Черная Т.С., Волк Т.Р., Верин И.А., Симонов В.И.. Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность // Кристаллография. 2008. Т.53. №4. С. 612-617.

7. 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 // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 4. С. 428 – 432.
8. Shur V.Ya., Rumyantsev E.L., Nikolaeva E.V., Shishkin E.I. Formation and evolution of domain walls in congruent lithium niobate // Applied physics letters. 2000. V. 77. № 22. P. 3636 – 3638.
9. 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. Наука, СПб. 2001, 2002 (переиздание). 302 с.
10. 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. P. 87-99. Advanced Materials – Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung, Vitaly Yu. Topolov (Eds.). Springer, Heidelberg, New York, Dordrecht, London. Springer Proceedings in Physics. V. 175. Springer – International Publishing Switzerland, 2016. – 707 p.
11. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. Наука, М. 1987. 264 с.
12. Niitsu G.T., Nagata H., Rodrigúes A.C.M. Electrical Properties Along x and z Axes of $LiNbO_3$ Wafers // J. Appl. Phys. 2004. V.95. P.3116-3119.
13. Banerle J.E. Study of Solid Electrolyte Polarization by a complex Admittance Method//J. Phys. Chem. Solids. 1969. V. 30. P. 2657-2670.
14. Jonscher A.K. Dielectric relaxation in solids. CD Press Ltd, London. 1983.
15. Tsai T.Y., Whitmore D.H. Nonlinear Least-Squares Analysis of Complex Impedance and Admittance Data for Solid Electrolytes//Solid. State Ionics. 1982. V. 7. P. 129-139.
16. Stumpe R., Wagner D., Bauerle D. Influence of Bulk and Interface Properties on the Electric Transport in ABO_3 Perovskites//Phys. Status. Solid. A. 1983. V. 75. P. 143-153.
17. Хладик Дж. Физика электролитов. Мир, М. 1978. 556 с.
18. 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 /// Неорганические материалы. 2015. Т. 51. №4. С. 428-432.
19. Справочник: Акустические кристаллы / Под ред. Шаскольской М.П.: Наука, М. 1982. 632 с.
20. Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Гурьянов А.В., Калинников В.Т. Аномальный рост униполярности в легированных кристаллах ниобата лития в области температур 300--400 K// ФТТ. 2000. Т.42. С.1456-1464.
21. Uda S., Tiller W.A. The dissociation and ionization of $LiNbO_3$ melts // J. Cryst. Growth. 1992. V. 121. P. 155-190.
22. 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.
23. Таиров Ю.М., Цветков В.П.. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высшая школа. 1983. 271с.

24. Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В., Ефремов И.Н., Иваненко Д.В. Спонтанная униполярность и аномалии диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости исходно полидоменных сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn // ФТТ. 2015. Т. 57 № 8. С. 1515 – 1520.
25. Palatnikov M.N., Sandler V.A., Makarova O.V., Sidorov N.V., Manukovskaya D.V., Efremov I.N., Biryukova I.V. and K. Bormanis. Anomalies of dielectric, piezoelectric properties and conductivity in highly doped single domain $LiNbO_3$:Zn crystals // Integrated Ferroeclectrics. 2016. Vol. 173. № 1. P. 1 – 9.
26. Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Макарова О.В. Аномалии диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости в сильно легированных кристаллах $LiNbO_3$:Zn // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 2. С. 180 - 186.
27. Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Макарова О.В. Диэлектрические, пьезоэлектрические свойства и проводимость сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:ZnO в широком диапазоне концентраций легирующей добавки // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 12. С. 1368 – 1374.
28. М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова Аномалии диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости в исходно полидоменных и монодоменных сильно легированных кристаллах LiNbO3:Zn // Известия СПбГТИ (ТУ). 2017. № 37. с. 75 – 84.

Глава 6

ОПТИЧЕСКАЯ ОДНОРОДНОСТЬ, ДЕФЕКТЫ И СВОЙСТВА СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО, КОНГРУЭНТНОГО И ЛЕГИРОВАННОГО ЦИНКОМ МОНОКРИСТАЛЛОВ $LINBO_3$

Веддение

Задачей большой практической значимости является разработка эффективных методов исследования тонких особенностей структуры, контроля структурной однородности, дефектов и фоторефрактивных свойств оптических материалов на основе нелинейно-оптического монокристалла ниобата лития ($LiNbO_3$). Для изготовления оптических элементов в промышленности используются кристаллы $LiNbO_3$ конгруэнтного состава (Li/Nb=0,946). Конгруэнтные кристаллы характеризуются более разупорядоченной катионной подрешеткой, чем кристаллы стехиометрического состава (Li/Nb=1) [1-4]. Основными дефектами катионной подрешетки конгруэнтных кристаллов, заметно влияющими на качество физических характеристик, являются избыточные катионы Nb^{5+}, находящиеся в положении катионов Li^+ (Nb_{Li}) [1, 3, 5]. Однако, по сравнению со стехиометрическим кристаллом, конгруэнтный кристалл обладает высоким постоянством показателя преломления вдоль оси роста, хорошей структурной и оптической однородностью по объему и более низким эффектом фоторефракции (optical damage) [3, 5]. Кристаллы $LiNbO_3$ разного состава зпметно различаются своей вторичной структурой. Эффект фоторефракции и сопутствующее ему фотоиндуцированное[1] (фоторефрактивное) рассеяние света (ФИРС) обуславливают сильную деструкцию лазерного луча и являются факторами, существенно влияющими на качество характеристик оптических материалов [3-6]. В частности, эффект фоторефракции и ФИРС - мешающие факторы при генерации и преобразовании лазерного излучения, а ФИРС еще и существенно ухудшает качество голограмм [6].

Величину эффекта фоторефракции (и ФИРС) в конгруэнтном кристалле можно эффективно регулировать в очень широких пределах легированием как “фоторефрактивными” катионами (Fe, Rh, Cu и др.), способными под действием света изменять свое зарядовое состояние, так и “нефоторефрактивными” (optical-damage resistant) катионами, не изменяющими под действием света зарядовое состояние [1, 3-6]. Значительно понизить фоторефрактивный эффект в кристаллах $LiNbO_3$ конгруэнтного состава можно путем легирования “нефоторефрактивными” катионами Zn^{2+}, Mg^{2+}, Gd^{3+} и др. [3-5]. Такие катионы вытесняют основные дефекты катионной подрешетки Nb_{Li}, изменяя степень ее упорядочения вдоль полярной оси [3, 5]. Легирование катионами Zn^{2+}, Mg^{2+}, Gd^{3+} и др. смещает УФ-край собственного поглощения в коротковолновую сторону, а так же может улучшить структурную и оптическую однородность, сегнетоэлектрические, нелинейнооптические и фоторефрактивные характеристики конгруэнтного кристалла [3-7].

---

[1] В англоязычной литературе принят термин “fanning”. В русскоязычной литературе, наряду с термином ФРРС, часто используется термин “фотоиндуцированное рассеяние света” (ФИРС).

В данной главе приведены результаты комплексных сравнительных исследований фоторефрактивных свойств, дефектов, структурной и оптической однородности номинально чистых конгруэнтных кристаллов ниобата лития ($LiNbO_3$ конгр.), стехиометрических кристаллов ($LiNbO_3$ стех.), выращенных из расплава с 58,6 мол.% Li_2O, а также конгруэнтных кристаллов, легированных катионами Zn^{2+} в широком диапазоне легирующей добавки, включая пороговые значения ~ 3.0 мол.% ZnO и ~7.0 мол.% ZnO. Были использованы методы лазерной коноскопии, электронной коноскопии, ФИРС и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Лазерная коноскопия использует схемы наблюдения коноскопических картин в сильно расходящихся пучках лазерного излучения и позволяет выявить очень незначительные изменения оптических характеристик кристалла при его легировании и изменении стехиометрии, недоступные исследованиям с помощью поляризационного микроскопа [8, 9]. Спектры КРС обладают высокой чувствительностью к изменению взаимодействий между структурными единицами кристалла а, следовательно - к различным тонким перестройкам его структуры, возникающим при изменении чередования в катионной подрешетке вдоль полярной оси основных (Nb^{5+} и Li^{+}) и примесных (Zn^{+}) катионов, а также вакансий и антиструктурных дефектов Nb_{Li} [3]. Такие процессы разупорядочения приводят к нарушению правил отбора в спектре и к изменению основных параметров спектральных линий: частоты, ширины, интенсивности и состояния поляризации. Анализируя эти изменения можно получить надежные данные о тонких изменениях структуры кристалла, возникающих при легировании и изменении состава номинально чистых кристаллов [3]. Спектроскопия КРС – один из наиболее эффективных методов и пока единственный метод одновременного исследования эффекта фоторефракции и вызванных им изменений в структуре кристалла. Исследуя край фундаментального поглощения кристаллов, можно получить важную информацию об их структурной однородности [3 -5]. Спектры КРС номинально чистых монокристаллов ниобата лития конгруэнтного и стехиометрического составов ранее подробно исследовались в работах [3, 10 - 18], а конгруэнтных кристаллов, легированных Zn^{2+} - в работах [3, 13,14, 19-28]. ФИРС – в работах [6, 7, 12, 20, 29-37]. Конгруэнтные кристаллы $LiNbO_3$, легированные Zn^{2+}, с использованием других методов исследовались в работах [3, 7, 38-62].

6.1. Экспериментальная часть

Кристаллы выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского по единой методике на установке «Кристалл-2». Легирующая примесь вводилась в расплав в виде оксида ZnO квалификации ОсЧ. При выращивании кристаллов $LiNbO_3$ конгруэнтного состава использовалась оригинальная гранулированная шихта ниобата лития, синтезированная в ИХТРЭМС КНЦ РАН, позволяющая получать абсолютно бесцветные (water white) номинально чистые монокристаллы $LiNbO_3$ [63]. Концентрацию цинка в кристалле определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии (ICPS-9000 фирмы Shimadzu). Концентрация посторонних примесей в шихте не превышала $5x10^{-4}$ мас. %, таблица 1. Подробно методика роста кристаллов и приготовления шихты описаны в работах [63 - 67]. Номинально чистые конгруэнтные кристаллы $LiNbO_3$ и кристаллы $LiNbO_3$:Zn выращивались

из расплава конгруэнтного состава (Li/Nb = 0.946). При этом использовался метод прямого легирования - добавление с последующим тщательным перемешиванием ZnO квалификации Ос. ч. в гранулированную шихту ниобата лития перед наплавлением тигля [64, 65, 67]. Выращивание номинально чистого кристалла $LiNbO_3$ стехиометрического состава (R = 1) осуществлялось из расплава с 58.6 мол.% Li_2O. Так как эффект фоторефракции в кристаллах $LiNbO_3$ определяется как собственными дефектами с локализованными на них электронами, так и наличием многозарядных («фоторефрактивных») катионов переходных металлов [3, 5, 6], то в табл. 6.1 указаны следовые концентрации катионных примесей в номинально чистом кристалле ниобата лития конгруэнтного состава, определенные методом спектрального анализа. Из табл. 6.1 видно, что кристалл конгруэнтного состава отличается высокой однородностью вдоль оси роста как по составу примесей, так и основных компонентов, о чем, в частности, свидетельствует и то, что температуры Кюри ($T_к$) верхней и нижней частей були совпадают. Поскольку для выращивания кристаллов $LiNbO_3$, легированных Zn, использовалась аналогичная шихта, то подобные результаты по концентрациям сопутствующих примесей были получены и для кристаллов $LiNbO_3$ (0.03–4.5 мол. % ZnO).

Таблица 6.1

Результаты спектрального анализа пластин, срезанных с верхней и хвостовой части номинально чистого кристалла ниобата лития конгруэнтного состава

Примесь	Содержание примеси, масс.%	
	верх	низ
Zr	$<1\cdot10^{-3}$	$<1\cdot10^{-3}$
Mo	$<1\cdot10^{-3}$	$<1\cdot10^{-3}$
Ca	$<1\cdot10^{-3}$	$<1\cdot10^{-3}$
Fe	$<1\cdot10^{-3}$	$<1\cdot10^{-3}$
Ti	$<1\cdot10^{-3}$	$<1\cdot10^{-3}$
Si	$<1\cdot10^{-3}$	$<1\cdot10^{-3}$
Pb, Ni, Cr, Co	$<1\cdot10^{-3}$	$<1\cdot10^{-3}$
Al	$<5\cdot10^{-4}$	$<5\cdot10^{-4}$
Cu	$<5\cdot10^{-4}$	$<5\cdot10^{-4}$
Mn, V, Mg, Sn	$<5\cdot10^{-4}$	$<5\cdot10^{-4}$
T_K, °C	1142.0	1142.0

Все выращенные монокристаллы были монодоменизированы посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига путем приложения постоянного тока при охлаждении кристаллов со скоростью 20 град/час в температурном интервале ~ 1240÷880 °C в условиях приложения электрического напряжения. Контроль степени монодоменности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля ($d_{33ст}$) кристаллической були.

Кристаллические образцы для исследований имели форму прямоугольных параллелепипедов размерами ~ 7·6·5 мм^3 с ребрами, совпадающими по направлению с кристаллофизическими осями X, Y, Z, где ось Z – полярная ось кристалла. Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Спектры оптического поглощения и пропускания измеряли на спектрофотометре СФ-256 УВИ. ФИРС возбуждалось лазером MLL-100 на Y:Al гранате (λ_o = 530 нм). Экспериментальная установка и методика определения угла раскрытия индикатрисы ФИРС подробно описаны в работах [6, 12]. В условиях нашего эксперимента наблюдалось ФИРС ее-типа [6]. Кристалл устанавливался на пути лазерного луча. При этом волновой вектор световой волны был направлен вдоль оси Y, по нормали к входной грани кристалла, а вектор напряженности ее электрического поля E параллелен оси Z, совпадающий с направлением полярной оси кристалла и, соответственно, вектора спонтанной поляризации P_s. Рассеянное кристаллом излучение падало на полупрозрачный экран, размещенный за кристаллом, и регистрировалось цифровой видеокамерой. Угол рассеяния θ рассчитывался по формуле $\theta = arctg(a/b)$, где a – размер индикатрисы ФИРС в положительном направлении полярной оси, b – расстояние от кристалла до экрана. Поскольку явление ФИРС является многофакторным инерционным процессом [6, 12], а форма индикатрисы рассеянного излучения может быть различной и многослойной [6, 12, 68], то за крайнюю точку на картине ФИРС, по которой определяется угол рассеяния, принимали точку, в которой интенсивность рассеянного излучения падает на порядок. Для оценки степени асимметрии индикатрисы ФИРС применен введенный в работе [12] параметр $\gamma = \theta/b$, где θ – максимальный угол рассеянного излучения в положительном направлении полярной оси кристалла; b – максимальный угол рассеянного излучения в отрицательном направлении полярной оси кристалла. Обработка видеоролика и построение индикатрис ФИРС осуществлялись с использованием компьютерной программы, которая с заданным временным интервалом вырезает кадры ФИРС

Спектры КРС возбуждались линией 514.5 нм аргонового лазера Spectra Physics (модель 2018-RM) и регистрировались спектрографом T64000 производства фирмы Horiba Jobin Yvon с использованием конфокального микроскопа. Чтобы исключить влияние эффекта фоторефракции на спектр КРС, спектры возбуждались излучением малой мощности (P < 3 мВт). Все спектры регистрировались с разрешением 1.0 $см^{-1}$ при комнатной температуре.

Методика коноскопических исследований в сильно расходящихся пучках лазерного излучения, в которой перед кристаллом, расположенным между поляризатором и анализатором, помещен рассеиватель (метод лазерной коноскопии), подробно описана в работах [8, 9, 69]. Лазерная коноскопия особенно информативна для обнаружения и исследования тонких структурных искажений, как собственных, так и наведенных лазерным излучением, в фоторефрактивных нелинейно-оптических кристаллах [69]. Использовалось излучение лазера MLL-100 на Y:Al гранате (λ_o = 532.0 нм, P = 1 и 90 мВт). Образец устанавливался на подвижном двухкоординатном оптическом столике, что позволило получить множество коноскопических картин, соответствующих различным участкам поперечного сечения образца. Коноскопическая картина регистрировалась на полупрозрачном экране цифровой фотокамерой.

6.2. Оптическая однородность, дефекты и фоторефрактивные свойства стехиометрического, конгруэнтного и легированных цинком (0.03÷4.5 мол.% ZnO) монокристаллов $LiNbO_3$

В данном разделе представлены результаты исследований оптической однородности, дефектов и фоторефрактивных свойств сравнительно слабо легированных монокристаллов $LiNbO_3$:Zn(0.03÷4.5 мол.% ZnO) в сравнении с номинально чистыми стехиометрическим и конгруэнтным монокристаллами. Необходимо отметить, что концентрация цинка в исследованных кристаллах захватывает только первый концентрационный порог (~ 3.0 мол.% ZnO в расплаве). Значение второго концентрационного порога составляет ~ 7.0 мол.% ZnO [3, 54, 55].

На рис. 6.1 (1-8) показаны коноскопические картины исследованных кристаллов. Для всех кристаллов получены два вида коноскопических картин. При этом коноскопические картины всех исследованных кристаллов (кроме кристалла $LiNbO_3$:Zn(4.5 мол.% ZnO) при мощности лазерного излучения в 1 мВт соответсвуют картинам одноосного кристалла. Коноскопические картины, наблюдаемые в центральной области входной грани кристаллов $LiNbO_3$стех, имеют стандартный для одноосных кристаллов вид, при котором черный «мальтийский крест» сохраняет целостность в центре поля зрения, а изохромы имеют вид концентрических окружностей, что свидетельствует о высокой оптической однородности образцов (рис. 6.1 (1) а). Однако на периферии входной грани этого же образца зарегистрирована коноскопическая картина, фиксирующая небольшую аномальную двуосность, в центре которой черный «мальтийский крест» разделен на две части на фоне эллипсов-изохром. При этом обе части черного «мальтийского креста» имеют вид непрямых углов, вершины которых не соприкасаются и смещены симметрично в горизонтальном направлении от центра картины. При переходе через ветви «мальтийского креста» интенсивность изохром сохраняется (рис. 6.1(1), б).

Левая картина для кристала $LiNbO_{3конг.}$ (рис.6.1(2), а) соответствует одноосному кристаллу: на фоне концентрических колец-изохром ветви «мальтийского креста», сформированные двумя изогирами минимальной интенсивности, пересекаются в центре поля зрения, перпендикулярны друг другу и совпадают с осями пропускания поляризатора и анализатора. На правой картине (рис. 6.1 (2), б) разрыв черного «мальтийского креста» в центре картины и просветление в области некоторого углового диаметра являются признаком незначительной аномальной двуосности кристалла. При этом изохромы практически сохраняют форму концентрических окружностей. Коноскопический метод при сканировании лазерным лучом входной грани кристаллов $LiNbO_3$:Zn(0,03 мол.%) показывает отсутствие аномальной двуосности в исследуемых образцах (рис. 6.1(3), *а, б*). Вместе с тем отмечаются некоторые искажения в области одной из ветвей-изогир «мальтийского креста». Так, в верхней полуплоскости коноскопической картины наблюдается снижение контраста и отсутствие четких контуров одной из ветвей «мальтийского креста», при этом интенсивность ее отличается от минимальной. Кроме того, в этой же области угол между ветвями «мальтийского креста» отличается от прямого угла.

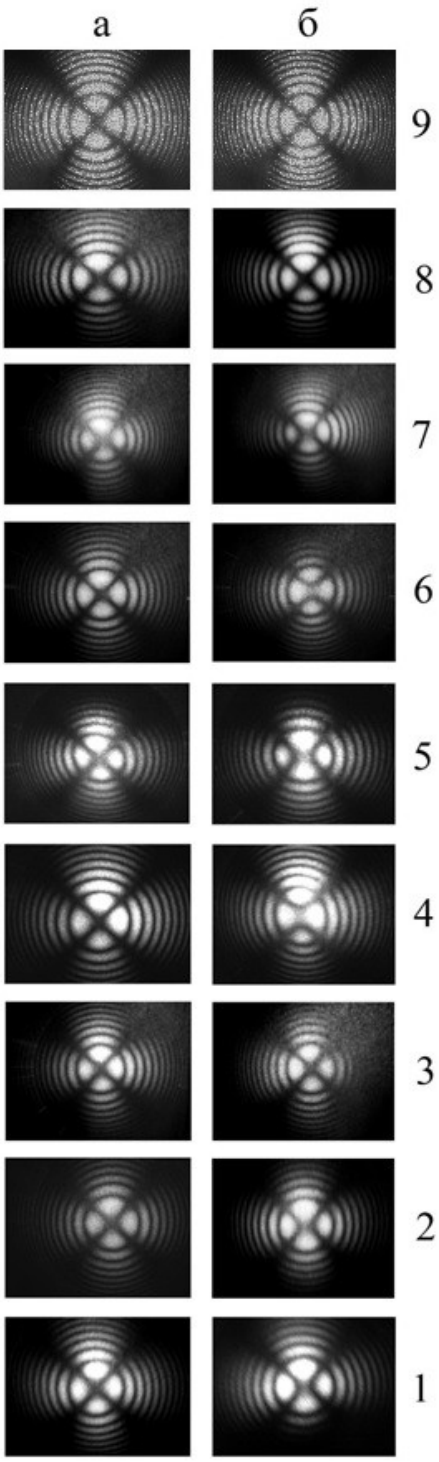


Рисунок 6.1. Коноскопические картины монокристаллов. $LiNbO_3$ стех. (*1*), $LiNbO_3$ конг. (*2*) $LiNbO_3$:Zn, [Zn, мол.%] = 0,03 (3), 0,94 (*4* и *5*), 1,12 (*6* и *7*) и 1,59 (*8*). 4.5 (*9*)

Коноскопический анализ кристаллов $LiNbO_3$ с содержанием катионов Zn [0.94÷1,59 мол.%] (рис. 6.1 (4-8)) показывает для всех образцов наличие коноскопических картин, соответствующих как одноосному кристаллу, так коноскопических картин с признаками аномальной двуосности. При этом бóльшая степень отступлений от одноосности характерна для коноскопических картин образцов с содержанием катионов Zn (0,94 моль% и 1,12 мол.%), рис. 6.1(4-7). Степень искажения коноскопических картин образца с самым высоким процентным содержанием катионов Zn (1,59 мол.%), напротив, заметно снижается, рис. 6.1 (8) .

Для кристалла $LiNbO_3$ с содержанием Zn(0,94 мол.%), помимо коноскопических картин, характерных для одноосных кристаллов и близких к ним по своему виду (с целым «мальтийским крестом», но несколько вытянутыми в направлении одной ветви креста изохромами) (рис. 6.1(4,5) а), зарегистрированы коноскопические картины, характерные для двуосных кристаллов. Так, на рис. 6.1(4), *б* черный «мальтийский крест» деформирован со значительным просветлением и сдвигом его частей в направлении от центра, а изохромы имеют вид эллипсов с большой осью, отклоненной от вертикали на небольшой угол против часовой стрелки. На коноскопической картине (рис. 6.1(5) б разрыв и сдвиг частей «мальтийского креста» происходит в горизонтальном направлении, что свидетельствует о соответствующем направлении деформации оптической индикатрисы.

Для кристалла $LiNbO_3$ с содержанием Zn(1,12 мол.%) получены коноскопические картины, характерные для одноосных кристаллов (рис. 6.1(6,7),а. При этом на коноскопической картине (рис. 6.1(7), а) отмечено снижение в целом контраста и резкости изображения, а также заметное «размытие» ветвей «мальтийского креста». Кроме этого, для этих же образцов наблюдаются коноскопические картины с признаками аномальной двуосности (рис. 6.1(6,7), б) в виде разрыва черного «мальтийского креста» на две части со значительным просветлением в центре поля зрения. На рис. 6.1(6), *б* разрыв и сдвиг частей «мальтийского креста» происходит в направлении, близком к вертикальному, а на рис. 6.1(7), б – близком к горизонтальному направлению, что однозначно характеризует направление деформации индикатрисы. При этом изохромы сохраняют свою интенсивность, но несколько вытягиваются в направлении смещения фрагментов креста и приобретают вид эллипсов.

Для кристалла $LiNbO_3$ с максимальным содержанием Zn (1,59 мол.%) коноскопический анализ показал практически полное отсутствие аномальной двуосности в обоих образцах (рис. 6.1(8), *а, б*). Однако, если на коноскопической картине, характерной для одноосного кристалла (рис. 6.1(8), *б*), «мальтийский крест» выглядит достаточно четко и контрастно, то на коноскопической картине (рис. 6.1(8), а), верхняя правая ветвь «мальтийского креста», начиная со второй изохромы, не имеет четкого контура, размыта и выглядит значительно светлее, чем остальная часть черного «мальтийского креста».

При мощности лазерного излучения в 90 мВт для кристаллов $LiNbO_3$ (0.03, 0.94, 1.12, 1.59 мол. % ZnO наблюдается появление дополнительных искажений коноскопических картин (разрывы колец-изохром, появление дополнительных интерференционных полос на фоне основной коноскопической картины и др.). Особенно сильная деформация при 90 мВт наблюдается для кристалла $LiNbO_3$ (0.94 мол. % ZnO): появляются признаки,

характерные для аномальной оптической двуосности, такие как деформация «мальтийского креста» в центре поля зрения со сдвигом фрагментов в горизонтальном направлении от центра и отличие от 90° углов между его ветвями. Изохромы приобретают слабую эллиптичность, сохраняя правильную геометрическую формую.

Появление аномальной оптической двуосности при малой мошности лазерного излучения, очевидно, обусловлено существованием локальных микрообластей и кластеров в кристалле, обладающих двулучепреломлением. Искажения коноскопических картин, появляющиеся дополнительно при мощности лазерного излучения 90 мВт, могут быть также обусловлены термостимулированным двулучепреломлением, возникающим при действии лазерного излучения [8, 69] и проявлением эффекта фоторефракции, что подтверждается исследованиями ФИРС, рис. 1 (1, 3–5). Подобные аномалии коноскопических картин при 90 мВт, были зафиксированы также при исследовании кристаллов $LiNbO_{3стех.}$; $LiNbO_3:Y^{3+}$(0.46 вес. %); $LiNbO_3:Y^{3+}$(0.24 вес. %):Mg^{2+}(0.63), для которых характерен фоторефрактивный отклик и в которых индикатриса ФИРС раскрывается очень быстро, в первые секунды с момента облучения кристалла лазерным излучением [70-73]. Для кристаллов $LiNbO_3$ (0.05 и 4.5 мол. % ZnO), для которых не наблюдалось фоторефрактивного отклика при увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт не появляются дополнительные искажения коноскопических картин. Для кристалла $LiNbO_3$ (4.5 мол. % ZnO), при 90 мВт наблюдается стандартная коноскопическая картина одноосного кристалла высокого оптического качества, существенно лучшая, чем при мощности в 1 мВт. Такое улучшение оптического качества кристалла может быть вызвано «залечиванием» дефектов лазерным излучением при увеличении его мощности.

Необычное скачкообразное поведение коноскопических картин с увеличением концентрации Zn^{2+} не может быть обусловлено немонотонным (пороговым) вхождением Zn^{2+} в структуру конгруэнтного кристалла, поскольку максимальная концентрация Zn^{2+} (1,59 мол.%) в исследованных нами образцах в полтора раза ниже первой пороговой концентрации (≈3 мол.%) [3, 54, 55]. Особенностью ниобата лития, как фазы переменного состава, является (особенно в условиях неравновесной кристаллизации) неравномерное по объему кристалла вхождение примесного катиона в кристаллическую решетку, например, преимущественная локализация примеси на границах доменов и полос роста, [3, 58, 59, 64, 67, 70]. Это может приводить к возникновению в кристалле локальных изменений его упругих характеристик и к появлению механических напряжений [57, 58, 64, 70], локально искажающих оптическую индикатрису и, соответственно, коноскопическую картину, а также спектр КРС.

Кроме того, даже если предположить, что цинк равномерно распределяется по объему кристалла, характер его вхождения в структуру существенно меняется по мере увеличения его количества в кристалле [3, 54, 55]. Так, при малых концентрациях Zn^{2+} (< 3 мол.%) энергетически выгодно замещение антиструктурных дефектов Nb_{Li} – катионов Nb^{5+}, находящихся в литиевых позициях идеальной структуры [3, 54, 55] и, одновременно - частичное замещение Li^+ [3]. Каждый акт образования дефекта Nb^{5+} сопровождается появлением четырех литиевых вакансий. При замещении антиструктурного дефекта Nb_{Li} катионом Zn^{2+} три литиевые вакансии исчезают. Дефект Nb_{Li} полностью исчезает при ≈8 мол.% Zn^{2+} и при этом наблюдается минимум концентрации литиевых вакансий, а также экстремумы

в концентрационной зависимости некоторых физических характеристик кристалла [3, 54, 55]. Однако и до концентрации ≈3 моль.% Zn^{2+} зависимости физических характеристик носят немонотонный характер [3, 20, 21, 23, 26, 35, 36, 47].

Результаты коноскопического исследования кристаллов $LiNbO_3$ стех., $LiNbO_3$ конгр. и $LiNbO_3$:Zn сравнивались с результатами исследования структурного беспорядка, (собственного и наведенного лазерным излучением) в этих же кристаллах методами спектроскопии КРС и ФИРС. Если спектр КРС и фоторефракция возбуждаются одним и тем же лазерным излучением, то появление вследствие фоторефракции в исследуемом образце излучения, отличающегося от возбуждающего лазерного излучения, падающего на кристалл, и направлением распространения и направлением поляризации, должно привести к появлению в спектре линий, запрещенных правилами отбора для данной геометрии рассеяния. На рис. 6.2. приведены спектры КРС, соответствующие фундаментальным колебаниям кристаллической решетки $LiNbO_3$стех., $LiNbO_3$конгр. и $LiNbO_3$:Zn, в геометрии рассеяния $Y(ZX)\overline{Y}$. Значения частот и ширин экспериментально наблюдаемых линий в спектре КРС, соответствующих фундаментальным колебаниям кристаллической решетки, приведены в табл. 6.2.

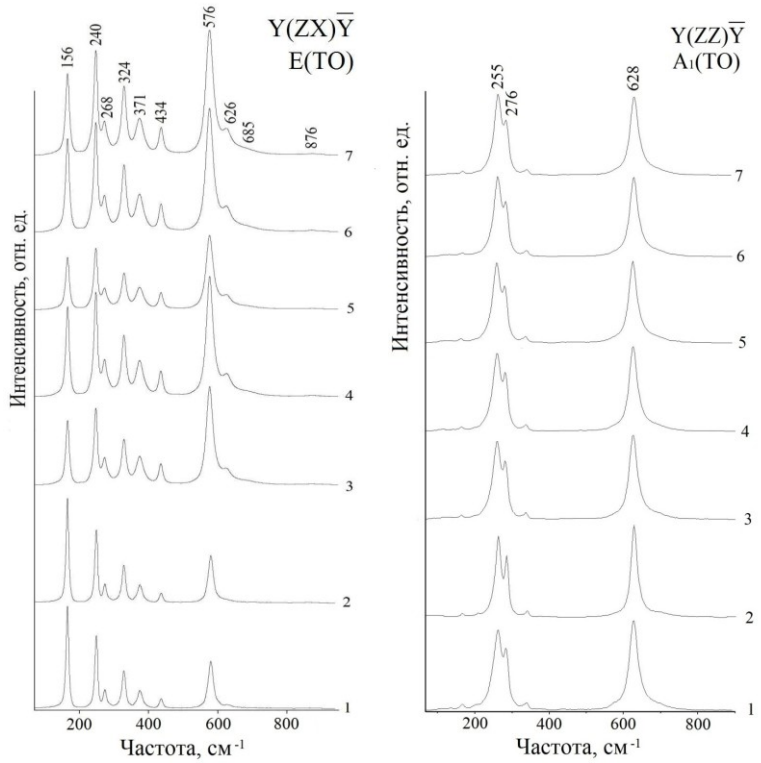


Рисунок 6.2. Спектры КРС кристаллов $LiNbO_3$ стех. (*1*), $LiNbO_3$ конг. (*2*) и $LiNbO_3$:Zn, [Zn, мол.%] = 0,03 (*3*); 0,05 (*4*); 0,94 (*5*); 1,12 (*6*) и 1,59 (*7*) в геометриях рассеяния $Y(ZX)\overline{Y}$ (*а*) и $Y(ZZ)\overline{Y}$ (*б*)

Таблица 6.2

Основные параметры линий, отвечающих колебаниям E(TO) и A_1(TO) типа симметрии, в спектрах КРС монокристаллов $LiNbO_3$стех., $LiNbO_3$конг. и $LiNbO_3$:Zn [0,03 ÷4,5 мол.%]

$LiNbO_3$стех		$LiNbO_3$конг.		$LiNbO_3$: Zn																	
				[Zn] = 0,03			[Zn] = 0,05			[Zn]= 0,94			[Zn] =1,12			[Zn] = 1,59			[Zn] = 4.5		
E(TO)																					
v	*s*	*v*	*s*	*v*	*s*	$I_{отн}$	*v*	*s*	$I_{отн}$	*v*	*s*	$I_{отн}$	*v*	*s*	$I_{отн}$	*v*	*s*	$I_{отн}$	*v*	*S*	$I_{отн}$
156	7	156	12	156	9	71,77	155	9	81,78	155	10	75,75	155	11	80,95	155	11	68,83	154	13	143,92
240	9	240	11	240	10	84,59	240	10	95,83	240	11	90,39	240	11	95,81	240	11	89,94	244	14	141,01
268	10	268	14	268	13	29,03	268	12	32,1	268	13	30,18	268	14	30,23	268	15	28,4	271	12	34,29
280	8	280	12	280	8	11,47	280	8	13,28	279	8	12,89	280	7	12,55	279	6	12,74	280	7	17,17
324	10	324	13	324	14	47,96	324	14	52,85	324	14	50,36	324	15	55,67	324	15	57,18	328	18	87,02
371	17	371	23	371	21	28,9	371	21	30,59	371	23	29,81	371	24	30,74	370	24	29,76	372	29	37,58
393	13	393	14	393	14	9,89	393	14	10,27	394	13	9,46	394	12	10,14	394	12	10,13	394	12	14,09
434	10	434	14	434	12	22,73	434	12	22,66	434	13	23,73	435	13	23,96	435	13	23,36	436	15	23,66
576	16	576	15	576	22	100	576	22	100	576	23	100	576	24	100	576	25	100	573	28	100
-	-	-	-	596	25	26,53	597	35	28,11	598	26	26,63	598	23	27,22	598	24	28,42	624	32	21,12
-	-	-	-	682	73	5,15	682	81	5,5	666	102	6,5	662	104	7,9	668	95	7,64	679	66	6,73
876	20	876	30	876	29	1,35	874	29	1,54	873	32	1,39	876	44	1,7	874	39	1,67	876	34	2,02
A_1(TO)																					
v	*s*	*v*	*s*	*v*	*s*	$I_{отн}$	*v*	*s*	$I_{отн}$	*v*	*s*	$I_{отн}$	*v*	*s*	$I_{отн}$	*v*	*s*	$I_{отн}$	*v*	*s*	*Iотн*
255	18	255	26	255	25	-	255	24	-	255	23	-	255	23	-	255	23	-			
276	11	276	14	276	14	-	276	14	-	276	15	-	276	15	-	276	16	-			
626	20	626	25	626	32	17,07	625	29	19,25	625	28	19,63	625	28	21,1	625	30	21,81			

где *v* ($см^{-1}$) – частота, *s* ($см^{-1}$) – ширина, $I_{отн}$ – интенсивность спектрального пика, отнесенная к интенсивности пика с частотой 580 $см^{-1}$ в процентах, c_{Zn} (мол. %) – концентрация катионов Zn^{2+}.

В геометрии рассеяния $Y(ZX)\overline{Y}$ эффект фоторефракции максимально проявляется в спектре КРС, поскольку он индуцируется лазерным излучением, поляризованным вдоль полярной оси Z [3]. Геометрия рассеяния $Y(ZX)\overline{Y}$ удобна также и тем, что в ней, в отсутствие эффекта фоторефракции, должны проявляться только фундаментальные колебания E(TO) типа симметрии и не должны присутствовать смешанные E(LO+TO) колебания. В этой геометрии рассеяния вследствие преимущественного изменения показателя преломления вдоль оси Z происходит максимальная дефокусировка лазерного луча фоторефрактивным кристаллом [3, 11, 12]. При этом в кристалле наблюдается перекачка энергии от возбуждающего излучения в рассеянный свет [3, 74-76]. Факт перекачки энергии подтверждается также фрактальным анализом картин ФИРС, см. раздел 6.7.

Поскольку спекл-структура ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$ стех., $LiNbO_3$ конгр. и $LiNbO_3$:Zn, характеризующихся малым эффектом фоторефракции, не раскрывается при малых мощностях возбуждающего излучения (при которых зарегистрированы спектры КРС в данной работе), а наблюдается только небольшое круговое рассеяние света [12], нами было исследовано раскрытие ФИРС при мощностях 160 и 600 мВт, рис.6.3 – рис.6.5. При этом, также, как и в экспериментах по КРС, лазерный луч был направлен вдоль оси Y, а вектор напряженности электрического поля $\vec{E}$ параллелен оси Z, совпадающий с направлением полярной оси (P_s) кристалла. Зависимость угла раскрытия θ от времени для кристаллов $LiNbO_3$:Zn приведена на рис. 6.3. Видно, что раскрытие спекл-структуры ФРРС, также как и изменение показателя преломления, происходит преимущественно в направлении полярной оси Z.

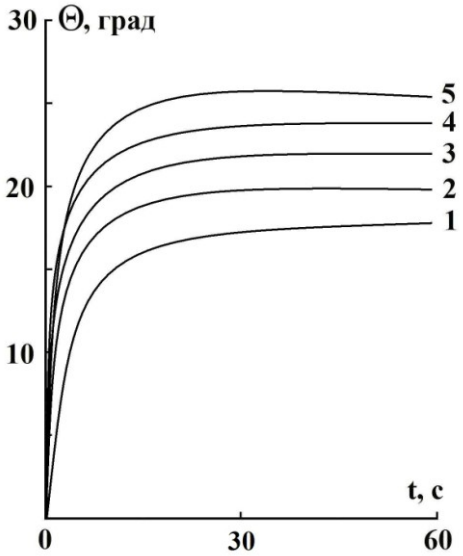


Рисунок 6.3. Зависимость угла ФИРС от времени в кристаллах $LiNbO_3$стех. (*5*), $LiNbO_3$конг. (*4*), $LiNbO_3$:Zn, [Zn, мол.%] = 0,03 (*2*), 0,94 (*3*) и 1,59 (*1*). P= 600 мВт

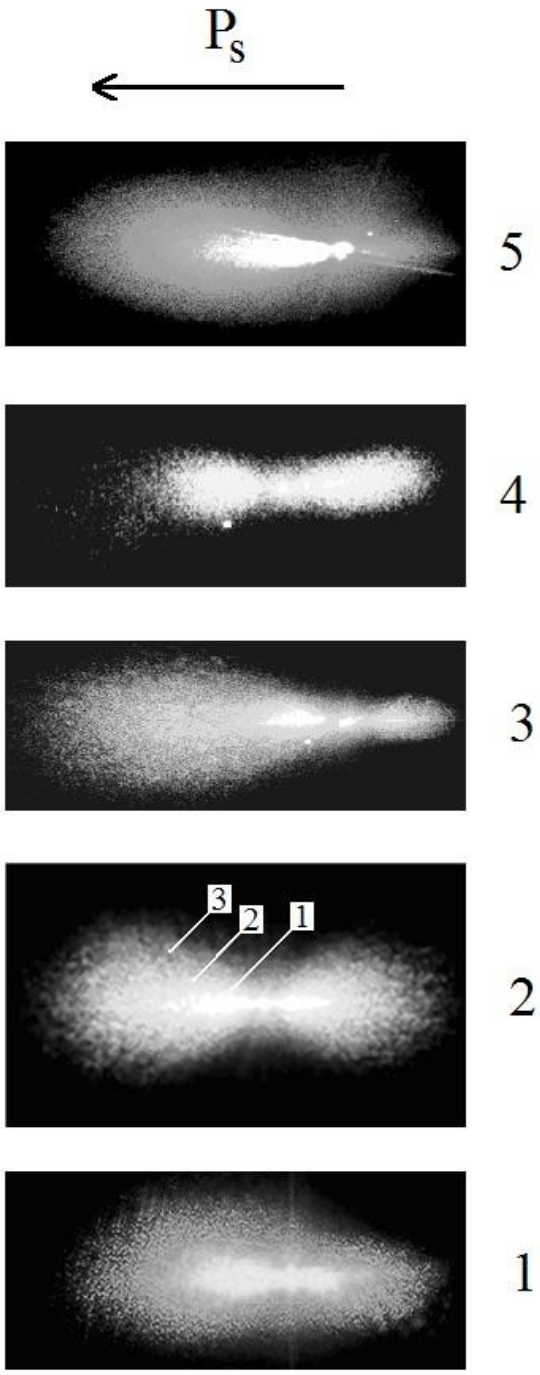


Рисунок 6.4. Спекл-структура ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$стех. (*1*), $LiNbO_3$ конг. (*2*) и $LiNbO_3$:Zn, [Zn, мол.%] = 0,03 (*3*), 0,94 (*4*) и 1,59 (*5*). P=600 мВт

Временные зависимости картин ФИРС кристаллов $LiNbO_3$ (0.03–4.5 мол. % ZnO), полученные при мощности возбуждающего лазерного излучения (λo = 532.0 нм) в 160 мВт, представлены на рис. 6.5. Из рис. 6.5 видно, что динамика изменения картины ФИРС во времени для исследованных кристаллов существенно различается. Так, для кристаллов $LiNbO_3$ (0.05) и $LiNbO_3$ (4.5 мол. % ZnO) вид картины рассеяния практически не изменяется во времени, рис. 6.5 (2, 6). При этом для этих кристаллов даже при мощности излучения 160 мВт фоторефрактивный отклик отсутствует, индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах. Угол рассеяния составляет не более 10°. Картина рассеяния сохраняет форму близкую к кругу на протяжении всего эксперимента. Такое временное поведение картин ФИРС наблюдается только для $LiNbO_{3конгр,}$ обладающим малым эффектом фоторефракции. Полученные данные свидетельствуют о низком значении эффекта фоторефракции в кристаллах $LiNbO_3$ (0.05) и $LiNbO_3$ (4.5 мол. % ZnO). В тоже время картины ФИРС кристаллов $LiNbO_3$ (0.05) и $LiNbO_3$ (4.5 мол. % ZnO) значительно отличаются друг от друга, рис. 6.4. Для кристалла $LiNbO_3$ (4.5 мол. % ZnO, концентрация легирующей добавки Zn выше первого концентрационного порога) характерен гораздо больший размер центрального слоя, соответствующего сечению лазерного луча. Вся картина рассеяния указывает на большую рассеивающую способность кристалла $LiNbO_3$ (4.5 мол. % ZnO) по сравнению с кристаллом $LiNbO_3$ (0.05 мол. % ZnO), рис. 6.5 (2, 6), что указывает на его существенно более высокую дефектность.

Форма индикатрисы рассеяния ФИРС имеет вид восьмерки, заметно зависит от состава кристалла и для всех исследованных кристаллов, независимо от состава, асимметрична, рис. 6.5. Зависимости от времени угла раскрытия θ и параметра асимметрии γ индикатрисы ФИРС в кристаллах, для которых характерно раскрытие индикатрисы ФИРС, представлены на рис. 6.6. Асимметрия возрастает в ряду кристаллов $LiNbO_3$ конгр., $LiNbO_3$ стех., $LiNbO_3$:Zn и особенно ярко проявляется для кристаллов $LiNbO_3$:Zn(4.5 мол.% ZnO), рис.6.6. Увеличение асимметрии может свидетельствовать о возрастании анизотропии в расположении структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси и, соответственно, возрастании поляризации P_s кристалла $LiNbO_3$:Zn. В отличие от кругового рассеяния, ФИРС интерферирует с возбуждающим излучением. При этом формируется сложная картина минимумов и максимумов интенсивности (спекл-структура), вид которой определяется строением кристалла и особенностями его дефектной структуры [6, 12, 68, 70]. При этом форма и особенности спекл-структуры индикатрисы ФИРС зависят не только от особенностей структуры кристалла, но и от поляризации излучения и от геометрии эксперимента. Время и угол раскрытия индикатрисы ФИРС определяются глубиной ловушек и подвижностью электронов, ответственных за величину эффекта фоторефракции, а также особенностями взаимодействия лазерного излучения с кристаллом [6, 12, 68, 70].

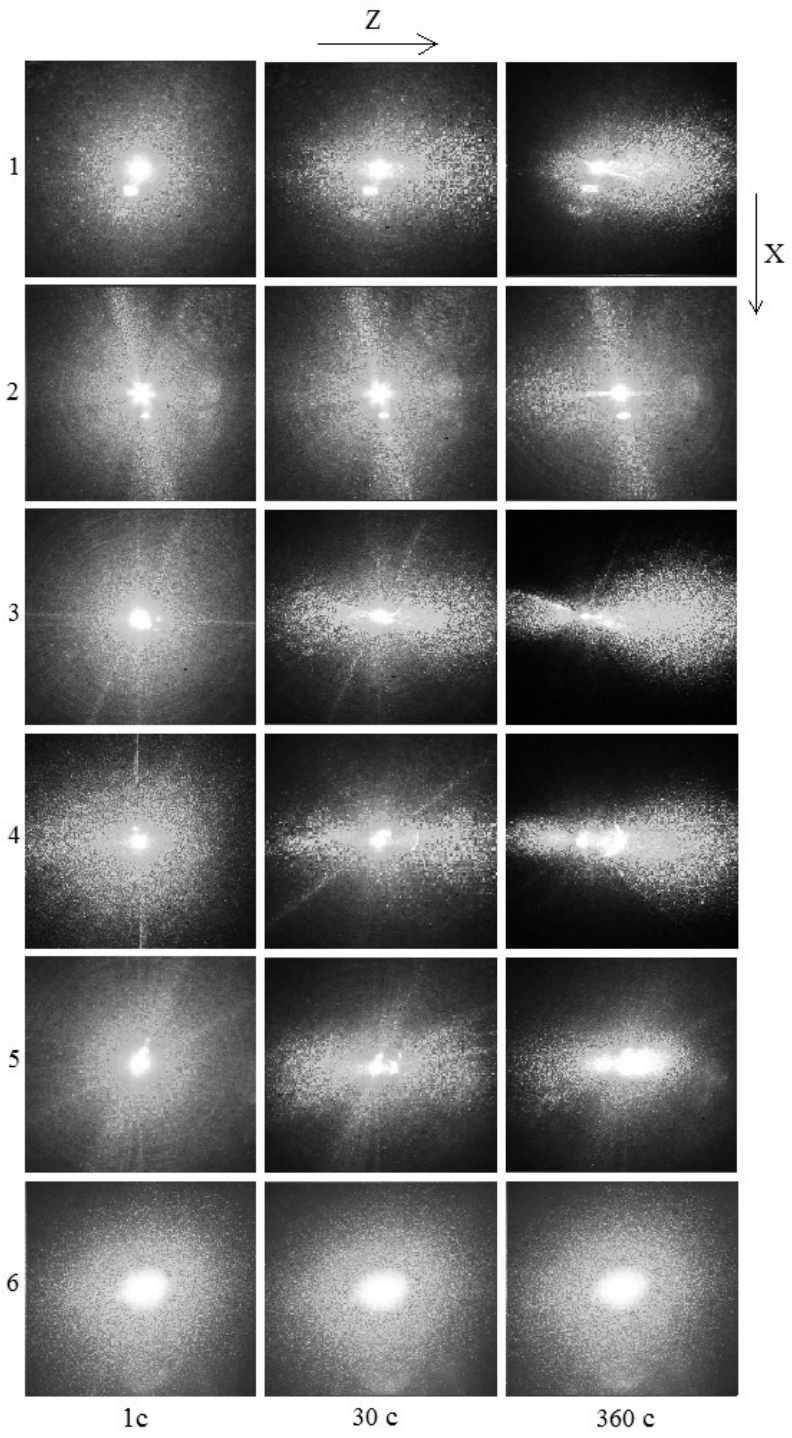


Рисунок 6.5. Картины ФИРС кристаллов $LiNbO_3$: *1*). 0.03; *2*). 0.05; *3*). 0.94; *4*). 1.12; *5*). 1.59; *6*). 4.5 мол. % ZnO. λ_0 =532.0 нм. *P* = 160 мВт

Асимметрия индикатрисы ФИРС обусловлена особенностями формирования полей пространственного заряда, вызывающих эффект фоторефракции [3, 6, 12, 62, 77], а также перераспределением энергии между обыкновенным и необыкновенным лучами [34, 70, 71]. Лазерный луч, испытывая двулучепреломление при распространении перпендикулярно полярной оси, разделяется на два близко расположенных луча меньшей мощности, которые часто не создают трек, поскольку значительная часть энергии луча диссипирует на дефектах в объем кристалла [34, 70, 71].

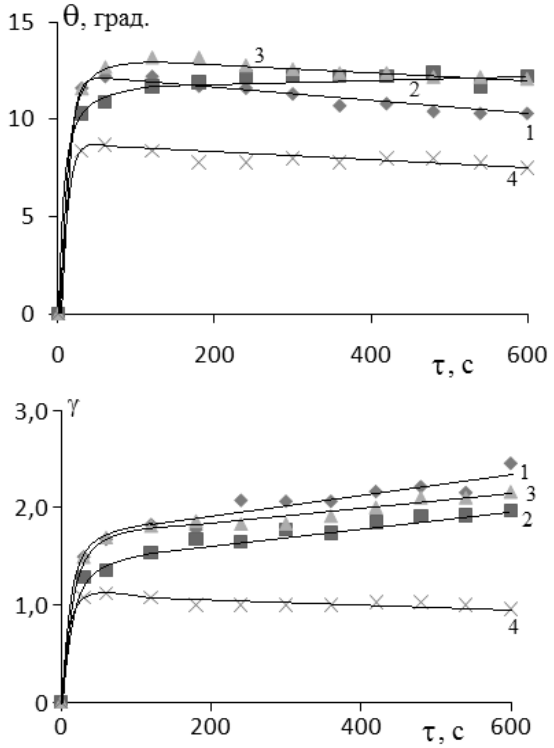


Рисунок 6.6. Зависимости от времени угла θ раскрытия индикатрисы ФИРС и параметра γ асимметрии индикатрисы ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$: *1*). 0.03; *2*). 0.94; *3*). 1.12; *4*). 1.59 мол. % ZnO. λ_0 =532.0 нм. P = 160 мВт

Спекл-структура ФИРС во всех кристаллах является трехслойной [68], причем каждый слой имеет четкие границы, рис.6.4. Третий и второй слои ФИРС имеют явно выраженную точечную структуру. При этом форма второго и третьего слоев общем виде повторяют форму первого слоя. Если со временем второй и третий слои спекл-структуры раскрываются в течение достаточно длительного времени (≈ 60 с, рис 6.3, рис. 6.4), то первый слой (собственно эффект фоторефракции) появляется практически мгновенно, поскольку изменение показателя преломления под действием света происходит со скоростью перемещения электрона в кристалле [75]. С такой же скоростью, очевидно, происходит возрастание интенсивности «запрещенных» линий до максимального значения, синхронно с изменением показателя преломления.

Для проверки этого предположения за время ≈ 0,1 с была зарегистрирована с шагом во времени в 1 с в течение 30 минут серия спектров КРС кристалла $LiNbO_3$ стех., обладающего достаточно большим эффектом фоторефракции по сравнению с кристаллом $LiNbO_3$конгр. Это позволило подробно исследовать динамику развития во времени изменений в спектре в течение получаса от начала одновременного возбуждения эффекта фоторефракции и спектра КРС. Полученные спектры представлены на рис.6.7.

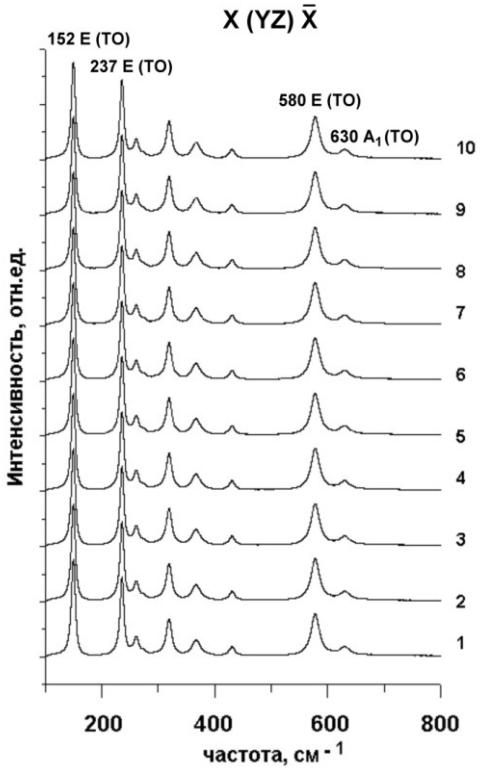


Рисунок 6.7. Спектры КРС кристалла $LiNbO_{3стех}$, зарегистрированные с шагом в одну секунду. *1* - через 3 с. после начала облучения кристалла лазерным излучением.; *2* – 6 с.; *3* – 9с.; *4* – 12 с.; *5* – 15 с.; *6* – 18 с.; *7* – 21 с.; *8* – 24 с.; *9* – 27 с.; *10* – 30 с.

Из рис. 6.7 видно, что спектры не отличаются друг от друга в течение всего времени облучения кристалла $LiNbO_3$ стех. лазерным излучением. С первой секунды возбуждения эффекта фоторефракции в кристалле в спектре КРС присутствуют линии (в частности, линия с частотой 626 $см^{-1}$), запрещенные правилами отбора для исследованной геометрии рассеяния, но проявляющиеся в этой геометрии вследствие наличия эффекта фоторефракции. Полученные результаты убедительно свидетельствуют о том, что для кристалла ниобата лития интенсивности «запрещенных» линий в спектре КРС полностью определяются видом первого слоя спекл-структуры и дальнейшее раскрытие второго третьего слоев индикатрисы ФИРС, происходящее за десятки секунд (рис. 6.7), не влияет на спектр КРС.

Все последующие более тонкие изменения в спектрах КРС и в ФИРС могут быть вызваны дефектами, наведенными лазерным излучением, обуславливающими динамику раскрытия второго и третьего слоя спекл-структуры индикатрисы ФРРС [6, 12, 68, 70]. При этом происходит перекачка энергии из слоя в слой [6, 12, 68, 70]. Эти структуры обладают свойствами самоподобия и на разных масштабных уровнях могут быть идентифицированы как фракталы (см. разделы 6.7 и 6.8). Таким образом, спекл-структура ФИРС имеет свои особенности, зависящие от состава кристалла ниобата лития, а также тонкие особенности в каждом слое, анализируя которые, можно исследовать структуру, микро- и макрооднородность кристаллов, а также чувствительность к повреждению лазерным излучением.

Из рис. 6.2 и табл. 6.2. видно, что общий вид спектров КРС кристаллов $LiNbO_3$стех., $LiNbO_3$конгр. и слаболегированных цинков кристаллов $LiNbO_3$ практически не отличается друг от друга. Однако все линии в спектре кристалла $LiNbO_3$стех, характеризующемся наиболее упорядоченной катионной подрешеткой [3], имеют меньшую ширину, чем в спектре кристаллов $LiNbO_3$ конгр. и $LiNbO_3$:Zn (0.03-1.59 мол.% ZnO), табл. 6.2. Причем, ширины практически всех спектральных линий больше при высоких концентрациях Zn^{2+} в кристалле, чем при низких концентрациях. Особенно это заметно для ширин линий с частотами соответствующих полносимметричным колебаниям катионов в октаэдрах, а также колебаниям кислородных октаэдров, что свидетельствует как об увеличении разупорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристалла вдоль полярной оси, так о незначительном искажении кислородных октаэдров при высоких концентрациях Zn^{2+}.

В отсутствие эффекта фоторефракции, согласно правилам отбора, в геометрии рассеяния $\overline{Y(ZX)Y}$ в области 550÷900 $см^{-1}$ должна наблюдаться только одна линия с частотой 576 $см^{-1}$, соответствующая дважды вырожденным колебаниям кислородных октаэдров E(TO) типа симметрии [3]. Линии с частотами 626, 685, 876 $см^{-1}$ (A_1(TO)), уверенно наблюдаемые в спектрах КРС (рис. 6.2), запрещены правилами отбора для этой геометрии рассеяния и присутствуют в спектре вследствие наличия в кристалле эффекта фоторефракции [3]. Причем линия с частотой 626 $см^{-1}$, соответствующая колебаниям кислородных октаэдров A_1(TO)-типа симметрии, обычно используется в литературе в качестве аналитической линии для оценки величины эффекта фоторефракции [3]. Ее интенсивность пропорциональна величине эффекта фоторефракции. В то же время фоторефрактивный эффект практически не оказывает влияния на интенсивность линии с частотой 576 $см^{-1}$, разрешенной правилами отбора в спектре КРС для геометрии рассеяния $\overline{Y(ZX)Y}$ [3]. Поэтому для оценки величины эффекта фоторефракции удобнее использовать не абсолютную интенсивность линии с частотой 626 $см^{-1}$, а относительную интенсивность $I_{отн}=I_{626}/I_{576}$. В этом случае можно считать также, что $I_{отн}$ пропорциональна степени деполяризации линии с частотой 626 $см^{-1}$.

Из рис. 6.8 видно, что интенсивность ($I_{отн}$) линии с частотой 626 $см^{-1}$ A_1(TO) заметно и монотонно возрастает с увеличением концентрации Zn^{2+} в кристалле, в то время как относительные интенсивности других “запрещенных” линий с частотами 685 A_1(TO) и 876 $см^{-1}$ (E(LO), остаются постоянными в пределах ошибки эксперимента. Увеличение интенсивности линии с частотой 626 $см^{-1}$ не может быть обусловлено увеличением эффективного сечения рассеяния света на колебаниях A_1(TO) типа симметрии вследствие увеличения концентрации Zn^{2+} в кристалле. Как известно [3, 12, 78],

в сегнетоэлектрических кристаллах под действием электрического поля возбуждающего лазерного излучения возможно изменение интенсивности рассеяния света вследствие изменения эффективного заряда только продольных (LO) фундаментальных колебаний. Эффективное сечение рассеяния света на поперечных (TO) колебаниях явно не зависит от величины эффективного заряда на LO колебаниях и поэтому оно не должно изменяться при изменении концентрации легирующих примесей [3,12, 78].

Увеличение интенсивности линии с частотой 626 $см^{-1}$ может свидетельствовать о незначительном увеличении фоторефрактивного эффекта с повышением концентрации Zn^{2+} в кристалле. Однако это противоречит данным многих работ (обзор приведен в [3-5, 62]), в которых показано, что катионы Zn^{2+} существенно подавляют фоторефрактивный эффект в конгруэнтном кристалле ниобата лития. Незначительное увеличение интенсивности линии с частотой 626 $см^{-1}$ с увеличением концентрации Zn^{2+} в кристалле $LiNbO_3$:Zn, на наш взгляд, может быть обусловлено увеличением беспорядка в расположении структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси и искажением вследствие этого кислородных октаэдров структуры. Увеличение беспорядка в катионной подрешетке подтверждается увеличением ширины линии с частотой 876 $см^{-1}$, соответствующей валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода вдоль полярной оси (табл. 6.2) и чувствительной к кластеризации катионов [79]. Наблюдаемое при этом незначительное уменьшение интенсивности линии с частотой 120 $см^{-1}$, соответствующей двухчастичным состояниям акустических фононов A_1(TO) типа симметрии (рис.6.6) может быть обусловлено уменьшением количества дефектов Nb_{Li} при увеличении концентрации Zn^{2+} [3, 5, 54, 55].

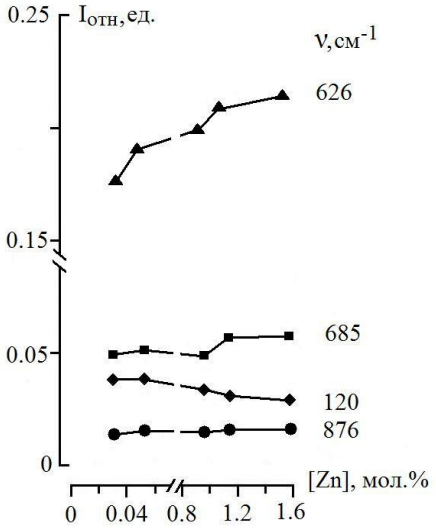


Рисунок 6.8. Концентрационные зависимости интенсивностей некоторых линий в спектрах КРС монокристаллов $LiNbO_3$:Zn(0.03-1.59 мол.% ZnO). Интенсивности линий с частотами 626 (A_1(TO)), 685 и 876 (E(TO)) измерены относительно интенсивности линии с частотой 576 $см^{-1}$ (E(TO)) в геометрии рассеяния $Y(ZX)\overline{Y}$. Интенсивность линии с частотой 120 $см^{-1}$ (A_1(TO)) измерена относительно интенсивности линии с частотой 630 $см^{-1}$ (A_1(TO)) в геометрии рассеяния $Y(ZZ)\overline{Y}$.

Линия с частотой 120 $см^{-1}$ $A_1(TO)$ относится к спектру второго порядка, ее интенсивность более чем на два порядка меньше интенсивности наиболее интенсивных линий в спектре КРС ниобата лития, соответствующих фундаментальным колебаниям кристаллической решетки [3, 11, 17, 18]. По интенсивности линии с частотой 120 $см^{-1}$ можно с высокой точностью определять соответствие кристаллической структуры кристалла ниобата лития стехиометрическому составу [3], а также акустическую добротность номинально чистых и легированных конгруэнтных кристаллов [80, 81]. Интенсивность этой линии равна нулю в спектре кристалла строго стехиометрического состава, как кристалла с наиболее упорядоченной катионной подрешеткой, практически свободной от дефектов Nb_{Li}, и отлична от нуля в спектрах кристаллов с составом, отличным от стехиометрического [3, 17, 18].

Согласно данным [3, 54, 55, 62] легирование конгруэнтного кристалла $LiNbO_3$ катионами Zn^{2+} при концентрациях выше пороговых должно приводить к подавлению эффекта фоторефракции не менее чем на два порядка, вследствие практически полного вытеснения катионами Zn^{2+} структурных дефектов Nb_{Li}, являющихся наиболее глубокими ловушками электронов. При концентрации ZnO в 5.2 мол. % в кристалле $LiNbO_3$ практически нет дефектов Nb_{Li} [3. 5. 54, 55, 62]. Таким образом можно объяснить наблюдаемое нами значительное уменьшение эффекта фоторефракции в кристалле $LiNbO_3$ (4.5 мол. % ZnO). Однако в кристалле $LiNbO_3$ (0.05 мол. % ZnO), где концентрация дефектов Nb_{Li} велика (в чистом конгруэнтном кристалле ≈ 6% [3]) снижение фоторефрактивного эффекта, рис. 6.1 (2) должно быть обусловлено другими причинами.

Необходимо отметить, 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. 6.9 (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^{4+}) и образования локальных нарушений в кислородной подрешетке кристалла, приводящих к образованию заряженных центров, изменяющих характер оптического поглощения кристалла [3, 62]. Для всех остальных кристаллов $LiNbO_3$:Zn край пропускания смещен в более длинноволновую область, при этом подъем является более плавным, рис. 6.9.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют об уменьшении количества дефектов Nb_{Li}, увеличении разупорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси с повышением концентрации Zn^{2+} в кристаллах $LiNbO_3$:Zn(0.03-4.5мол.% ZnO), а также о незначительном искажении кислородных октаэдров, проявляющемся в уширении линий, соответствующих полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров. Однако для надежного установления зависимости интенсивности линии с частотой 120 $см^{-1}$ от количества дефектов Nb_{Li} необходимы дальнейшие исследования спектров КРС кристаллов $LiNbO_3$:Zn при высоких концентрациях Zn^{2+}, вплоть до 8 моль.%. При столь высоких концентрациях Zn^{2+} дефекты Nb_{Li} практически отсутствуют [3, 54, 55] и, казалось бы, интенсивность линии с частотой 120 $см^{-1}$ должна быть близкой к нулю.

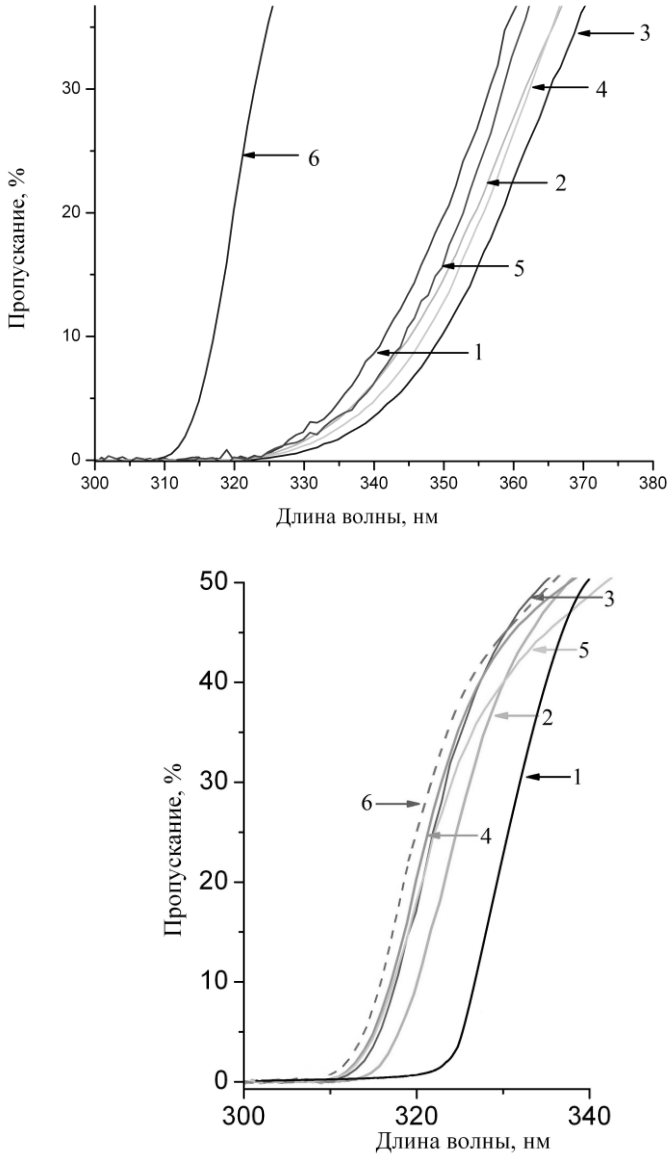


Рисунок. 6.9. Электронные спектры пропускания кристаллов6 *а*): $LiNbO_3$: *1*). 0.03; *2*). 0.05; *3*). 0.94; *4*). 1.12; *5*). 1.59; *6*). 4.5 мол. % ZnO. *б*) $LiNbO_{3конг}$ (*1*), $LiNbO_3$:ZnO (3.43 (*2*), 3.95 (*3*), 4.54(*4*) 5.19 (*5*), 5.84 (*6*) мол. %)

Таким образом, коноскопические картины, спектры КРС и край фундаментального поглощения кристаллов $LiNbO_3$стех., $LiNbO_3$ конгр., слабо легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn (до первого концентрационного порога ~ 3.0 мол./% ZnO) и ФИРС в них заметно отличаются друг от друга. При этом спекл-структура ФИРС во всех кристаллах является трехслойной и форма второго и третьего слоев общем виде повторяют форму первого слоя. Если со временем второй и третий слои спекл-структуры раскрываются в течение достаточно длительного времени (≈ 60 с), то первый слой

(собственно эффект фоторефракции) появляется практически мгновенно, поскольку изменение показателя преломления под действием света происходит со скоростью перемещения электрона в кристалле. С такой же скоростью до максимального значения, синхронно с изменением показателя преломления, очевидно, происходит возрастание интенсивности линий в спектре КРС, «запрещенных» правилами отбора для данной геометрии рассеяния в отсутствие эффекта фоторефракции. Обнаруженные отличия в коноскопических картинах кристаллов можно объяснить особенностью кристаллов ниобата лития (номинально чистых и легированных), как фаз переменного состава. Следствием этого является неравномерное распределение дефектов в объеме кристалла и неравномерное вхождение примесного катиона в решетку, что приводит к появлению в кристалле локальных изменений его упругих характеристик и к появлению механических напряжений, локально искажающих оптическую индикатрису и, соответственно, коноскопическую картину. Причем максимальное искажение коноскопических картин должно наблюдаться на границах полос роста, где концентрации структурных дефектов и градиенты концентраций легирующей добавки максимальны.

6.3. Эффекты упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристалла $LiNbO_3$:Zn при концентрациях цинка до первого концентрационного порога

Многочисленные экспериментальные и расчетные данные показывают, что при легировании «нефоторефрактивными» катионами (Zn^{2+}, Mg^{2+}, Gd^{3+}, In^{3+} и др.) происходит немонотонное изменение упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси, деформации кислородных октаэдров NbO_6, а также изменение состояния дефектности кристалла в целом, в том числе и в электронной подсистеме [3-14]. При этом на концентрационных зависимостях физических характеристик при некоторых концентрациях наблюдаются явно выраженные аномалии, свидетельствующие о «пороговом» характере вхождения в структуру легирующих катионов [3, 6-8, 54, 55, 62]. В самом общем случае наблюдается следующая закономерность: увеличение упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси (уменьшение потенциальной энергии кристалла) в номинально чистых кристаллах $LiNbO_3$ приводит к увеличению дефектности структуры в целом за счет возрастания количества дефектов в виде мелких ловушек электронов. Это приводит , к повышению проводимости и возрастанию вклада электронной подсистемы в общую энергию кристалла, т.е. - к увеличению энтропийного фактора и повышению эффекта фоторефрации. При этом особую роль в формировании эффекта фоторефракции играют собственные и примесные дефекты с локализованными на них электронами [3].

Легирование конгруэнтного кристалла ниобата лития катионами Zn^{2+} приводит к изменению поляризуемости кислородных октаэдров NbO_6, параметров кристаллической решетки кристалла и электрооптических характеристик [3, 6-14, 62]. Механизм вхождения примеси имеет «пороговый» характер и определяется концентрацией Zn^{2+} [3, 54, 55]. Для легированных цинком кристаллов ниобата лития, выращенных из конгруэнтного расплава, первое пороговое значение концентрации Zn^{2+} соответствует ~ 3.0 мол.% ZnO, а второе ~7.0 мол.% ZnO [3, 54, 55]. Коэффициенты линейного электрооптического

эффекта в монокристалле $LiNbO_3$:Zn меньше, чем в конгруэнтном кристалле и обнаруживают минимум при концентрациях ~ 2-3 мол.% Zn^{2+} и максимум при ≈ 7 мол.% [3]. При концентрации Zn^{2+} выше 7 мол. % ZnO эффект фоторефракции мал и при дальнейшем увеличении концентрации цинка практически не изменяется [3,62]. При этом в кристалле $LiNbO_3$:Zn при концентрации Zn^{2+} выше 7 мол. % ZnO полностью отсутствуют дефекты Nb_{Li}, а катионы Zn^{2+} в определенных пропорциях занимают основные позиции катионов Li^+ и Nb^{5+} [3, 54, 55].

Представляют существенный интерес исследования тонких особенностей концентрационных перестроек структурных единиц в катионной подрешетке кристалла $LiNbO_3$:Zn до первой пороговой концентрации Zn^{2+}, т.е. в области концентраций 0÷3 мол. % Zn^2 [3, 54, 55], где происходит наибольшее изменение (уменьшение) эффекта фоторефракции [3]. В области концентраций 0÷3 мол. % Zn^{2+} эффект фоторефракции уменьшается с $3{,}1\cdot10^2$ до $6{,}6\cdot10^2$ Вт/см^2, а в области концентраций 5÷7 мол. % Zn^{2+} - с $7{,}1\cdot10^2$ до $9{,}8\cdot10^2$ Вт/см^2 [3]. Таким образом, наибольшее изменение эффекта фоторефракции наблюдается в области до первого концентрационного порога, а наименьший эффект фоторефракции - в области второго концентрационного порога. Получение оптически совершенных кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции путем легирования конгруэнтного кристалла малыми концентрациями Zn^{2+} (до 2 мол %) интересно также с экономической точки зрения, поскольку технологические режимы выращивания кристаллов в данном случае практически не отличаются от режимов выращивания номинально чистых конгруэнтных кристаллов, которые в промышленности хорошо отработаны.

На рис. 6.2 приведены спектры КРС монокристаллов $LiNbO_3$стех., $LiNbO_3$конг., $LiNbO_3$:Zn([Zn]= 0÷4,5 мол. %.) в геометриях рассеяния $Y(ZX)\bar{Y}$ и $Y(ZZ)\bar{Y}$ (активны, соответственно, фундаментальные фононы E(TO) и A_1(TO) типа симметрии [3]). Изменения основных параметров линий (частот, ширин и интенсивностей) в зависимости от состава кристалла представлены в табл. 6.2. Из табл. 6.2 видно, что частоты большинства линий практически не изменяются при изменении состава кристалла, что свидетельствует о неизменности квазиупругих постоянных колебаний. Однако ширины линий заметно изменяются. Ширины всех линий минимальны в спектре кристалла стехиометрического состава, как обладающего наиболее упорядоченной катионной подрешеткой.

Существенно отметить, что концентрационные зависимости ширин многих линий в спектре кристалла $LiNbO_3$:Zn имеют минимум в области концентрации 0,05÷1,12 мол.% ZnO, рис. 6.10. Из рис. 6.10 видно, что с увеличением концентрации Zn^{2+} в кристалле $LiNbO_3$:Zn ширины некоторых линий изменяются нелинейно: области концентраций Zn^{2+} 0÷0,94 мол.% они уменьшаются, а затем, в области концентраций Zn^{2+} 0.94÷1,59 мол.% - возрастают. Минимум особенно явно выражен для концентрационных зависимостей ширин линий с частотами 156, 240, 268, 371, 434, 576 и 876 см$^{-1}$ (E(TO)) и 254 и 274 см$^{-1}$ (A_1(TO)), соответствующих колебаниям катионов Nb^{5+} и Li^+ в кислородных октаэдрах и внутренним колебаниям кислородных октаэдров. Уменьшение ширин линий с частотами 254 и 274 см$^{-1}$ (A_1(TO)), соответствующих полносимметричным колебаниям ионов Nb^{5+} и Li^+ вдоль полярной оси, однозначно свидетельствует об упорядочении катионной подрешетки кристалла ниобата лития вдоль полярной оси в области концентраций Zn^{2+} 0,05÷1,12 мол.%. При этом

кислородные октаэдры становятся более совершенными, о чем свидетельствует уменьшение ширины линии с частотой 626 $см^{-1}$, соответствующей полносимметричным (A_1(TO)) колебаниям кислородных октаэдров.

Таким образом, в кристаллах $LiNbO_3$:Zn ([Zn]≈ 0,05÷0,94 мол.%.) существует область повышенного упорядочения структуры. В этой области, в катионной подрешетке кристалла повышен порядок чередования основных, легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси, а кислородные октаэдры близки к идеальным. Максимум упорядочения структуры кристалла $LiNbO_3$:Zn наблюдается при концентрации ≈ 0,6 мол.% ZnO. При этом ширины линий в спектре КРС кристалла $LiNbO_3$:Zn([Zn]≈ 0,05÷0,94 мол.%.) меньше, чем в спектре кристалла $LiNbO_3$ конг. и приближаются к ширинам линий в спектре кристалла $LiNbO_3$ стех., рис. 6.10. Это свидетельствует о высокой степени упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристалла $LiNbO_3$:Zn ([Zn]≈ 0,05÷0,94 мол.%.) и приближении ее к степени упорядочения кристалла стехиометрического состава. Похожие результаты были получены нами ранее по спектрам КРС для кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава, легированных Mg^{2+} и Gd^{3+} [3, 82-88].

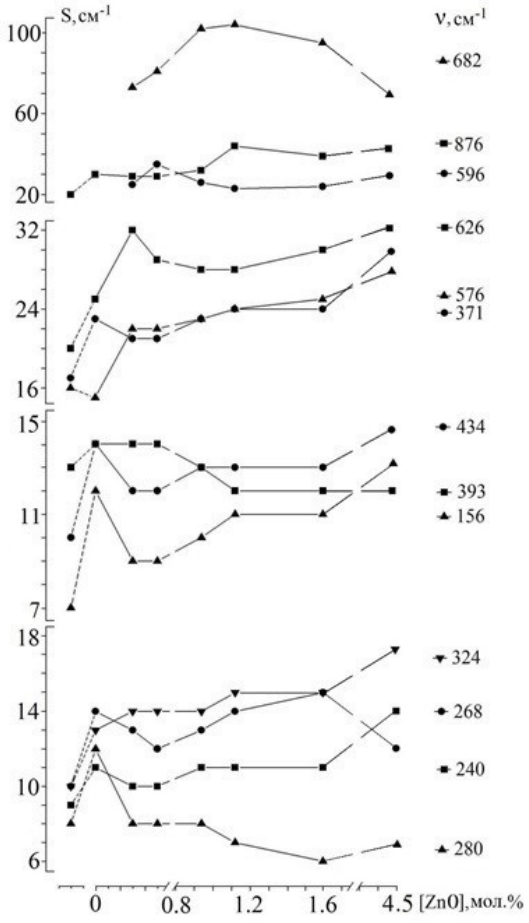


Рисунок 6.10. Зависимость ширин линий в спектрах КРС кристаллов $LiNbO_3$:Zn от концентрации Zn^{2+}. Пунктиром обозначено изменение ширин линий при переходе от кристалла $LiNbO_3$ стех. (*1*) к кристаллу $LiNbO_3$ конг.(*0*)

При концентрациях более 0.94 мол.%. ZnO ширины большинства линий в спектре КРС увеличиваются (рис.6.10), что указывает на увеличение разупорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристаллов $LiNbO_3$:Zn и деформирование кислородных октаэдров BO_6 (B= Li^+, Nb^{5+}, Zn^{2+}, □) с возрастанием содержания ZnO до 4.5 мол. %,. Однако интенсивности некоторых линий с изменением концентрации Zn^{2+} ведут себя не так неоднозначно. А именно: на концентрационных зависимостях интенсивностей линий с частотами 156, 240, 268 $см^{-1}$, соответствующих колебаниям катионов Li^+, Nb^{5+} E(TO) типа симметрии [6], имеются максимумы, соответствующие содержанию ZnO 0.05 и 4.5 мол. %, табл. 6.2. Именно для этих концентраций ZnO наблюдается снижение эффекта фоторефракции. В концентрационных зависимостях величин угла раскрытия (θ) индикатрисы ФИРС, ширин (*S*) и относительных интенсивностей ($I_{отн.}$) линий с частотами 268 и 628 $см^{-1}$ в спектре КРС наблюдается корреляция. Из рис. 6.11 видно, что угол θ и ширина *S* линии с частотой 268 $см^{-1}$ минимальны, а ширина *S* линии с частотой 628 $см^{-1}$ и $I_{отн}$ линий с частотами 268 и 628 $см^{-1}$, наоборот, максимальны для концентрации ZnO в 0.05 мол. %. Таким образом, между упорядочением структурных единиц и дефектами с локализованными на них электронами (состоянием электронной подсистемы кристалла), ответственными за эффект фоторефракции, наблюдается прямая связь. Поскольку электроны в структуре кристалла $LiNbO_3$ локализуются на дефектах, то уменьшение общей дефектности кристалла неизбежно уменьшит эффект фоторефракции.

При определенных малых концентрациях «нефоторефрактивные» примеси в $LiNbO_3$ могут образовывать большое количество мелких электронных ловушек вблизи дна зоны проводимости, названные в работе [89] «уровнями прилипания». Например, при легировании магнием образуется «комплекс Mg^+», который представляет собой ион Mg^+ на месте Li^+ с делокализованным на ряде окружающих ионов электроном [3]. При этом заметно снижается фоторефрактивный эффект за счет повышения эффективности излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей без их захвата на глубокие уровни (типа Nb_{Li} или Fe^{3+}). Таким образом, при освещении лазерным излучением кристаллов $LiNbO_3$ с малым содержанием Zn^{2+} (0.05 мол. % ZnO) могут иметь место два конкурирующих процесса. С одной стороны при значительном количестве глубоких уровней захвата в запрещенной зоне - структурных дефектов Nb_{Li} образуются нескомпенсированные внутренние электрические поля, влияющие на показатель преломления и определяющие фоторефрактивные свойства кристалла. С другой стороны при увеличении степени структурного совершенства кристалла существенно возрастает количество мелких электронных ловушек («уровней прилипания») и, соответственно, сильно повышается вероятность излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей без их захвата имеющимися глубокими ловушками. Этим, на наш взгляд, можно объяснить существенное ослабление эффекта фоторефракции в кристалле $LiNbO_3$ (0.05 мол. % ZnO) даже при наличии значительного количества глубоких уровней захвата - структурных дефектов Nb_{Li}.

Кроме того, необходимо учитывать также наличие в исследуемых кристаллах неконтролируемых следовых количеств «фоторефрактивных» примесей (табл. 6.1), которые могут оказывыть существенное влияние на эффект фоторефракции. Так, ионы Fe^{3+} в конгруэнтном кристалле $LiNbO_3$ входят в литиевые позиции [3]. При внедрении в структуру кристалла ионов Zn^{2+},

которые при малых концентрациях замещают не только дефекты Nb_{Li} и $Li\square$, но и одновременно катионы Li^+ в собственных положениях [3, 54, 55], непременно, будет происходить изменение локализации части ионов Fe и изменение типа ловушки, что также окажет влияние на величину эффекта фоторефракции.

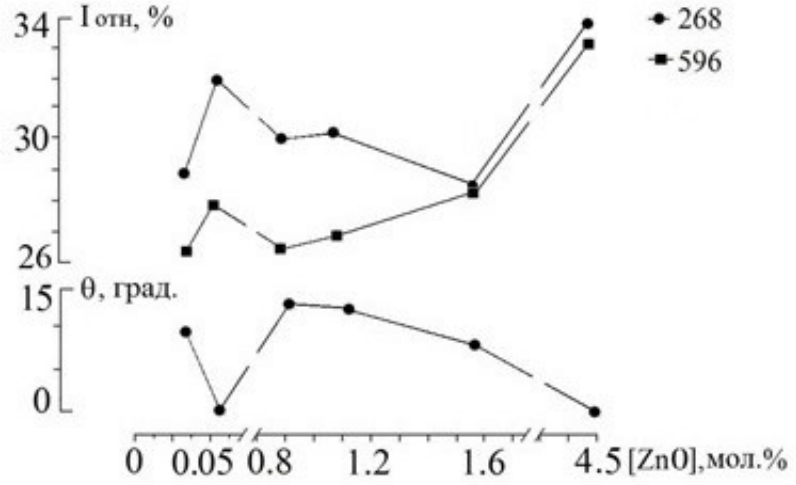


Рисунок 6.11. Зависимость угла θ раскрытия индикатрисы ФИРС и относительных интенсивностей ($I_{отн.}$, %) линий с частотами 268 и 596 $см^{-1}$ в спектре КРС кристаллов $LiNbO_3$:Zn от концентрации Zn

Полученные спектроскопические данные для кристаллов $LiNbO_3$:Zn ([Zn]=0÷4.5 мол. % .ZnO) хорошо коррелируют с концентрационной зависимостью параметров элементарной ячейки, определенных методом рентгеноструктурного анализа [3]. В области концентраций Zn^{2+} 1÷2 мол.% в концентрационной зависимости параметра **c** элементарной ячейки наблюдается минимум [3]. В то время как, в соответствие с законом Вегарда, должно быть увеличение параметра **c** при увеличении ионного радиуса примесного катиона по сравнению с замещаемым катионом матрицы. Ионные радиусы Zn^{2+}, Li^+ и Nb^{5+} равны, соответственно, 0,74, 0,68 и 0,68 Å [3].

В спектрах кристаллов $LiNbO_3$конг. и $LiNbO_3$:Zn присутствует малоинтенсивная линия с частотой 682 $см^{-1}$ (рис. 6.2), проявление которой в КРС, согласно данным работы [10], обусловлено активностью бифононов. Однако, согласно данным работ [90, 91], эта линия относится к фундаментальным фононам A_1(TO) типа симметрии. В спектре КРС монокристалла $LiNbO_3$ стех. линия с частотой 682 $см^{-1}$, также как и линия с частотой 120 $см^{-1}$, соответствующая двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором равным нулю, нами не обнаружена.

Из рис. 6.8, рис. 6.10, рис. 6.12 видно, что в области 0÷1,12 мол. % ZnO ширина и интенсивность линии с частотой 682 $см^{-1}$ монотонно возрастают с увеличением концентрации Zn^{2+}, а частота, наоборот, уменьшается. Однако, при дальнейшем увеличении концентрации Zn^{2+} до 1,59 мол. % наблюдается существенное уменьшение ширины линии (на 9 $см^{-1}$, рис. 6.8, табл. 6.2), что свидетельствует о проявлении эффектов упорядочения. При этом частота

и интенсивность линии, наоборот, увеличиваются. Увеличение интенсивности линии с частотой 682 см$^{-1}$ можетсвидетельствовать об увеличении концентрации дефектов Nb_{Li}. Однако, это противоречит результатам работ [3, 54, 55, 92] в которых однозначно показано, что в кристаллах $LiNbO_3$:Zn с увеличением концентрации Zn^{2+} количество дефектов Nb_{Li} уменьшается. При этом при концентрациях Zn^{2+} от 0 до 5 мол. % приоритетным является механизм вытеснения антиструктурных дефектов Nb_{Li} катионами Zn^{2+}. Таким образом, линия с частотой 682 см$^{-1}$, проявляющаяся в спектрах кристаллов $LiNbO_3$:Zn и отсутствующая в спектре $LiNbO_3$стех., обладает высокой чувствительностью к концентрации катионов Zn^{2+} в структуре кристалла, а поведение ее основных параметров может свидетельствовать о пороговом вхождении Zn^{2+} в структуру кристалла при концентрациях ≈ 0,94÷1,12 мол. %.

Аналогично ширине линии с частотой 682 см$^{-1}$ ведет себя ширина линии с частотой 876 см$^{-1}$ E(TO), соответствующей валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода вдоль полярной оси. Эта линия запрещена правилами отбора в спектре центросимметричной параэлектрической фазы кристалла ниобата лития [3]. При этом изменение характера поведения линии с частотой 876 см$^{-1}$ (как и линии с частотой 682 см$^{-1}$) наблюдается при концентрации 1,12 мол. %, рис. 6.12. В литературе интенсивность линии с частотой 876 см$^{-1}$ используется для оценки качества кристаллов и керамик с кислородно-октаэдрической структурой, как сегнетоэлектриков [93]. Чем больше интенсивность этой линии, тем более упорядочена катионная подрешетка вдоль полярной оси, тем больше спонтанная поляризация кристалла [93].

На рис. 6.12 представлена также зависимость относительной интенсивности линии с частотой 626 см$^{-1}$ A_1(TO) от концентрации Zn^{2+} в кристаллах $LiNbO_3$:Zn. Эта линия соответствует полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров и правилами отбора запрещена в спектре КРС для геометрии рассеяния $Y(ZX)\overline{Y}$. С наибольшей интенсивностью эта линия проявляется в спектре в геометрии $Y(ZZ)\overline{Y}$ [3, 10, 11], рис 6.2. Однако эта линия всегда присутствует в геометрии рассеяния $Y(ZX)\overline{Y}$ вследствие наличия эффекта фоторефракции, рис. 6.2 [3]. Причем ее интенсивность пропорциональна величине эффекта фоторефракциии и обычно используется для оценки фоторефрактивных свойств кристалла ниобата лития [3]. Из рис. 6.12 видно, что относительная интенсивность линии с частотой 626 см$^{-1}$ монотонно возрастает с увеличением концентрации Zn^{2+}, что противоречит данным работ [3, 54, 55, 92], в которых показано, что эффект фоторефракции уменьшается при увеличении концентрации Zn^{2+}. Уширение и увеличение интенсивности линии с частотой 626 см$^{-1}$ может свидетельствовать о том, что при внедрении Zn^{2+} в структуру ниобата лития кислородные октаэдры незначительно анизотропно расширяются. Этому способствует то, что ионный радиус Zn^{2+} больше, чем ионные радиусы Li^+ и Nb^{5+}. Анизотропное расширение кислородных октаэдров подтверждают также несинхронное увеличение параметров ***a*** и **c** элементарной ячейки при увеличении содержания Zn^{2+} [3, 91] и увеличение ширины линии с частотой 876 см$^{-1}$ (рис. 6.12), чувствительной к кластеризации катионов [3, 79].

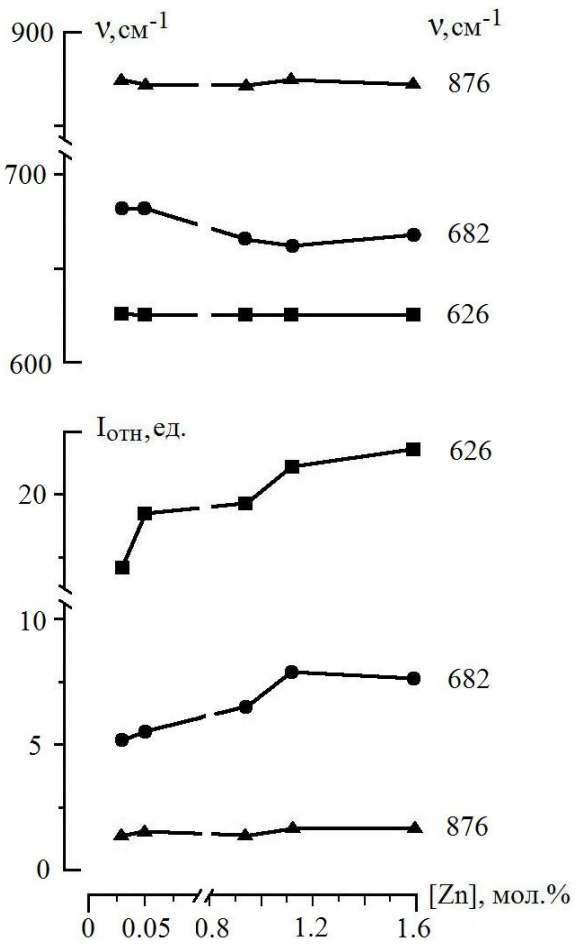


Рисунок 6.12. Зависимости частот (ν, $см^{-1}$), ширин (S, $см^{-1}$) и интенсивностей линий с частотами 626 (A_1(TO)), 682, 876 $см^{-1}$, соответствующих колебаниям кислородных октаэдров, в спектре КРС кристаллов $LiNbO_3$:Zn от концентрации цинка

Наличие области повышенного упорядочения структурных единиц катионной подрешетки в кристалле $LiNbO_3$:Zn можно объяснить следующим образом [19, 26, 84]. Как известно, для кристалла ниобата лития конгруэнтного состава (Li/Nb=0,946) основными дефектами являются Nb_{Li} – катионы Nb^{5+}, находящиеся в положении катионов Li^+ идеальной структуры стехиометрического состава [3, 5]. По соображениям электронейтральности образование дефекта Nb_{Li} приводит к появлению четырех дефектов в виде вакантных кислородных октаэдров. Внедрение в структуру конгруэнтного кристалла примесных катионов Zn^{2+} приводит, в первую очередь, к вытеснению катионами Zn^{2+} дефектов Nb_{Li}. Это выгодно энергетически [3]. Малые количества катионов Zn^{2+}, занимая литиевые кислородные октаэдры (в которых находились дефекты Nb_{Li}) упорядочивают чередование катионов и вакансий вдоль полярной оси и уменьшают дефектность кристалла по отношению к вакансиям Li^+. Попадание же примесного катиона Zn^{2+} в вакантный

кислородный октаэдр идеальной структуры, наряду с уменьшением вакансий Li^+, приводит к дополнительному увеличению дефектности структуры вследствие нарушения существующего порядка чередования катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла.

Таким образом, при внедрении малых количеств примесных катионов Zn^{2+} в катионную подрешетку конгруэнтного кристалла ниобата лития, как и в случае кристаллов, легированных Mg^{2+} Gd^{3+} [82-86], работают два механизма, конкурирующие между собой. Один (упорядочивающий) приводит к упорядочению катионов вдоль полярной оси и уменьшению вакансий катионов. Другой (разупорядочивающий) – к нарушению порядка следования катионов вдоль полярной оси собственно примесными катионами Zn^{2+}. При малых концентрациях катионов цинка преобладает упорядочивающий механизм, приводящий к уменьшению ширин линий в спектре КРС и параметра **c** элементарной ячейки. С увеличением концентрации примесных катионов цинка механизм разупорядочения начинает преобладать, а ширины линий и параметр **c** возрастают.

Полученные данные позволяют утверждать, что имеет место достаточно плавное изменение упорядочения структурных единиц катионной подрешетки и свойств при вхождении катиона Zn^{2+} в структуру конгруэнтного кристалла ниобата лития, поскольку с увеличением концентрации Zn^{2+} происходят одновременно два взаимосвязанных процесса – вытеснение дефектов Nb_{Li} и попадание катионов Zn^{2+} в вакантные октаэдры идеальной структуры. Согласно данным работ [54, 55] даже при 3 мол.% Zn^{2+} в кристалле присутствуют дефекты Nb_{Li}. И окончательное их вытеснение происходит только при концентрации $Zn^{2+} \geq 8$ мол. % Zn^{2+}. Таким образом, катионы Zn^{2+} могут быть достаточно тонкими и эффективными регуляторами количества дефектов Nb_{Li} в структуре кристалла ниобата лития, что важно для целенаправленного создания оптических материалов с заданными характеристиками [3, 64].

На рис. 6.13 приведен фрагмент спектра КРС монокристаллов $LiNbO_3$ стех., $LiNbO_3$ конг., $LiNbO_3$:Zn в низкочастотной области (50÷140 $см^{-1}$). В этой области в спектре кристалла ниобата лития отсутствуют линии, соответствующие фундаментальным фононам [3, 10, 11]. В тоже время в спектре нестехиометрических кристаллов $LiNbO_3$ в геометрии рассеяния $Y(ZZ)\overline{Y}$ (активны фононы $A_1(TO)$ типа симметрии) наблюдается малоинтенсивная широкая линия с частотой ≈ 120 $см^{-1}$, соответствующая колебаниям квазичастицы - двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю[2] [3, 10, 17, 18]. При этом в спектре КРС высокоупорядоченного монокристалла $LiNbO_3$стех. данная линия не наблюдается, рис. 6.10 [3, 17, 18]. Необходимо отметить, что интенсивность этой линии чувствительна к изменению акустической добротности (Q) кристалла ниобата лития [80, 81]. Чем выше интенсивность этой линии, тем ниже акустическая добротность. Наибольшей акустической добротностью обладает монокристалл стехиометрического состава, в спектре которого линия с частотой 120 $см^{-1}$ не проявляется.

[2] Согласно данным работы [96], линия с частотой 120 $см^{-1}$ соответствует фундаментальным фононам.

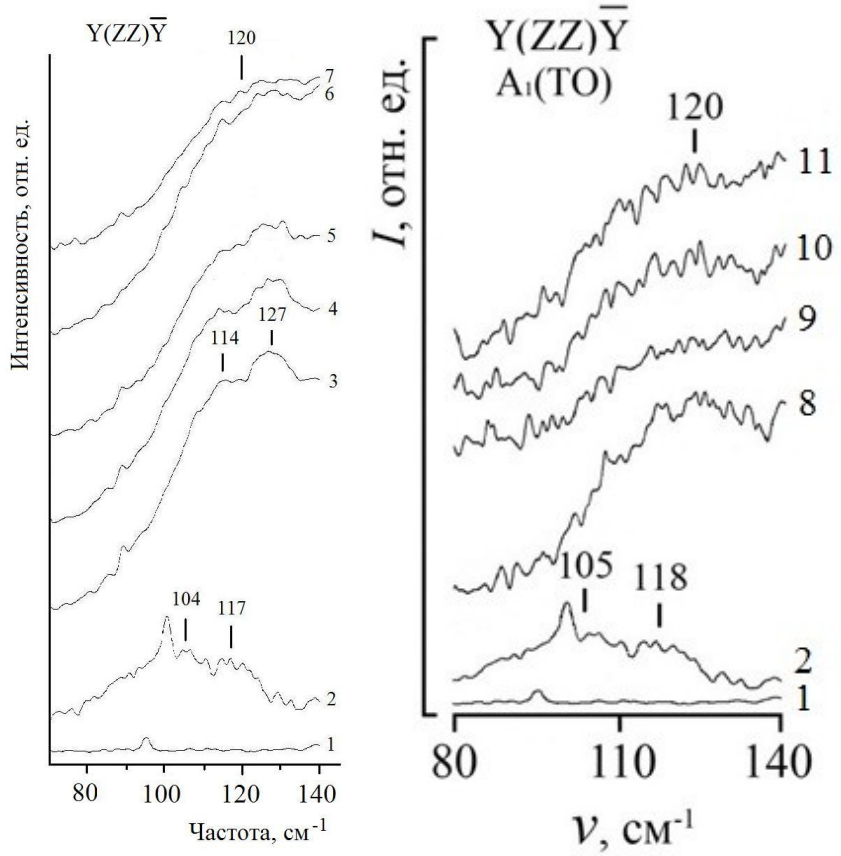


Рисунок 6.13. Фрагменты спектров КРС кристаллов $LiNbO_3$ стех. (*1*), $LiNbO_3$ конг. (*2*) и $LiNbO_3$:Zn, [Zn, мол.%] = 0,03 (*3*); 0,05 (*4*); 0,94 (*5*); 1,12 (*6*); 1,59 (*7*); 3.43 (*8*), 3.95 (*9*), 5.19 (*10*), 5.84 (*11*) в области двухчастичных состояний акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю

Обработка спектров программами разделения контуров спектральных линий показывает, что линия с частотой ≈120 $см^{-1}$ в спектре кристалла $LiNbO_3$конг. имеет структуру и является суперпозицией двух линий с частотами ≈ 104 и 117 $см^{-1}$, рис 6.13. Наличие компонентов подтверждают также расчеты плотности фононных состояний, выполненные в работах [94, 95]. Из рис. 6.13 видно, что интенсивность линии с частотой ≈ 120 $см^{-1}$ изменяется с изменением концентрации примеси Zn^{2+} в кристалле $LiNbO_3$:Zn. При этом с увеличением концентрации Zn^{2+} структура линии с частотой ≈120 $см^{-1}$ постепенно исчезает, рис.6.13. При концентрации 1,59 мол. % проявляется только один максимум с частотой 120 $см^{-1}$. Необходимо отметить, что для кристаллов $LiNbO_3$:Mg и $LiNbO_3$:Gd, для которых вхождение легирующего катиона в решетку происходит поэтапно и более резко, чем для кристалла $LiNbO_3$:Zn [3], уширение линий с частотами 254 и 274 $см^{-1}$ (A_1 (TO)), а также исчезновение структуры и увеличение интенсивности линии с частотой 120 $см^{-1}$ происходят в более узком диапазоне концентраций легирующей добавки [19, 26, 27, 82-88].

Наблюдаемые эффекты для линии с частотой 120 $см^{-1}$, на наш взгляд, можно объяснить резонансным взаимодействием фундаментальных колебаний с частотами 254 и 274 $см^{-1}$ A_1(TO) между собой и с двухчастичными состояниями акустических фононов в области 120 $см^{-1}$ с суммарным волновым вектором, равным нулю. Некоторые особенности проявления такого взаимодействия в колебательном спектре ангармоничного кристалла теоретически рассмотрены в работах [94, 95]. Исходя из общих соображений, можно предположить, что для высокоупорядоченной катионной подрешетки кристалла ниобата лития (в частности, для кристаллов близких к стехиометрическому составу) взаимодействие охватывает сравнительно узкий участок спектра. Для таких высокоупорядоченных структур фундаментальные колебания с частотами 254 и 274 $см^{-1}$ (A_1 (TO)) взаимодействуют с двухчастичными состояниями акустических фононов (A_1 (TO)) практически независимо друг от друга. Это выражается в появлении двух максимумов 104 и 117 $см^{-1}$ в спектре в области двухчастичных возбуждений акустических фононов. С увеличением беспорядка в катионной подрешетке (также как и с увеличением ангармонизма при увеличении температуры кристалла) фундаментальные колебания с частотами 254 и 274 $см^{-1}$ начинают взаимодействовать друг с другом. При этом величина участка спектра, где происходит резонансное взаимодействие фундаментальных колебаний и двухчастичных состояний акустических фононов расширяется, что выражается в увеличении интенсивности и ширины линий, соответствующих двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю. При достаточно сильном взаимодействии максимумы 104 и 117 $см^{-1}$ сливаются в широкий максимум с частотой 120 $см^{-1}$, рис. 6.13.

Таким образом, появление линии с частотой 120 $см^{-1}$ в спектре КРС может быть обусловлено отклонением порядка расположения катионов вдоль полярной оси в катионной подрешетке нестехиометрических кристаллов $LiNbO_3$ от порядка расположения катионов в идеальной структуре стехиометрического состава (Li^+, Nb^{5+}, вакантный октаэдр). При этом происходит увеличение количества дефектов Nb_{Li}. Можно предположить, что интенсивность линии с частотой 120 $см^{-1}$ возрастает с увеличением количества дефектов (в том числе дефектов Nb_{Li}), связанных с нарушением порядка чередования катионов Li^+, Nb^{5+} и вакантных октаэдров вдоль полярной оси. Расщепление линии на два компонента тогда может быть обусловлено улучшением правил отбора по волновому вектору двухчастичных состояний акустических фононов A_1(TO) типа симметрии вследствие уменьшения неопределенности волнового вектора квазичастицы при упорядочении чередования катионов и пустот вдоль полярной оси [94, 95]. Увеличение беспорядка в катионной подрешетке, наоборот, должно приводить к увеличению неопределенности по волновому вектору двухчастичных состояний акустических фононов A_1 (TO) типа симметрии и вероятности двухфоннонных переходов [94, 95]. В спектре КРС при этом будут проявляться колебания во все возрастающей области зоны Бриллюэна. Все это должно приводить к размытию структуры линии с частотой 120 $см^{-1}$, возрастанию ее интенсивности и уширению линий, соответствующих полносимметричным фундаментальным колебаниям катионов, находящихся в октаэдрических пустотах структуры. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют также об уменьшении

количества дефектов Nb_{Li}, с повышением концентрации Zn^{2+} в кристалле $LiNbO_3$:Zn. Однако для надежного установления зависимости интенсивности линии с частотой 120 $см^{-1}$ от количества дефектов Nb_{Li} необходимы дальнейшие исследования спектров КРС кристаллов $LiNbO_3$:Zn при высоких концентрациях Zn^{2+}, вплоть до 8 моль.%. При столь высоких концентрациях Zn^{2+} дефекты Nb_{Li} практически отсутствуют [3, 54, 55] и интенсивность линии с частотой 120 $см^{-1}$ может быть близкой к нулю.

Таким образом, по спектрам КРС в кристалле $LiNbO_3$:Zn обнаружена область повышенного упорядочения структуры, когда в катионной подрешетке повышен порядок чередования основных, легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси, а кислородные октаэдры близки к идеальным. При этом кристаллы имеют более высокое оптическое качество и большую стойкость к оптическому повреждению. Максимум упорядочения структуры наблюдается при концентрациях Zn^{2+} ~ 0,05÷0,94 мол.%. При этом ширины линий в спектре КРС кристалла $LiNbO_3$:Zn([Zn]≈0,05÷0,94 мол.%.) меньше, чем в спектре кристалла $LiNbO_3$ конг. и приближаются к ширинам линий в спектре кристалла $LiNbO_3$ стех. Область повышенного упорядочения структуры может реализоваться вследствие того, что малые количества катионов Zn^{2+}, вытесняя дефекты Nb_{Li}, упорядочивает чередование катионов и вакансий вдоль полярной оси и уменьшают дефектность кристалла по отношению к вакансиям Li^+. Полученные результаты имеют значение для промышленного выращивания оптически совершенных кристаллов ниобата лития при легировании кристаллов конгруэнтного состава малыми концентрациями Zn^{2+}. Технологические режимы выращивания таких кристаллов практически не отличаются от режимов выращивания номинально чистых конгруэнтных кристаллов, которые в промышленности хорошо отработаны.

Интересные результаты получены для кристаллов $LiNbO_3$:ZnO (3.43÷5.84 мол. %). В табл. 6.3 приведены значения частот и ширин линий, проявляющихся в спектре КРС кристаллов $LiNbO_3$:ZnO (3.43÷5.84 мол. %) в геометриях рассеяния $Y(ZZ)\overline{Y}$ и $Y(ZX)\overline{Y}$ (активны фундаментальные колебания A_1(TO) и E(TO) типа симметрии, соответственно). Там же (для сравнения) приведены данные для конгруэнтного ($LiNbO_{3конг}$) и стехиометрического ($LiNbO_{3стех}$) кристаллов. Из табл. 6.3 видно, что наиболее узкие линии наблюдаются в спектре стехиометрического кристалла, как обладающего наиболее упорядоченной катионной подрешеткой [3, 17, 18]. Обращает на себя внимание тот факт, что в спектрах кристаллов $LiNbO_3$:ZnO с увеличением концентрации цинка частоты линий, соответствующие фундаментальным колебаниям A_1(TO) и E(TO) типа симметрии остаются постоянными, что указывает на постоянство при изменении концентрации ZnO в диапазоне 3.43÷5.84 мол. % квазиупругих постоянных кристаллической решетки. В тоже время ширины большинства линий незначительно увеличиваются с увеличением концентрации ZnO, что указывает на увеличение структурного беспорядка катионной подрешетки и «возмущение» кислородных октаэдров BO_6 (B = Li, Nb, Zn, вакансия). Особенно сильно (на 14 $см^{-1}$) для диапазона концентраций 3.43÷5.84 мол. % ZnO увеличивается ширина линии с частотой 878 $см^{-1}$, соответствующей валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода в мостике B-O-B (B = Nb, Li, Zn, вакансия) A_1(TO) типа симметрии, табл. 6.3.

Согласно данным работ [3, 54, 55], концентрации Zn ~ 3 мол. % в кристалле $LiNbO_3$:ZnO соответствует первый концентрационный порог, при котором обнаруживаются структурные аномалии и аномалии ряда физических свойств. В частности, при данной концентрации ZnO имеется минимум на концентрационной зависимости коэффициентов линейного электрооптического эффекта [3, 54, 55, 92]. Согласно данным рентгеноструктурного анализа [3, 54, 55, 92] (см. также главу 4), при ~ 3 мол. % ZnO в кристаллах $LiNbO_3$:ZnO происходит наиболее существенное замещение катионами Zn дефектов Nb_{Li} (ионов Nb^{5+}, находящихся в позициях ионов Li^+ идеальной структуры стехиометрического состава). При этом наблюдается минимум концентрации Li-вакансий и минимум на концентрационной зависимости параметра *c* элементарной ячейки. Уменьшение концентрации Li-вакансий в структуре кристаллов $LiNbO_3$:ZnO приводит к уменьшению способности кислородных октаэдров к деформации, благодаря увеличению жесткости решетки из-за ее сжатия вдоль полярной оси, вследствие уменьшения параметра *c* элементарной ячейки [13, 54, 55, 92]. Электрооптические свойства кристаллов $LiNbO_3$ определяются деформацией и поляризуемостью октаэдров BO_6 [1, 92, 97]. Логично предположить, что постепенное увеличение электрооптических коэффициентов в диапазоне между концентрационными порогами ~ 3.0÷7.6 мол. % ZnO в расплаве, обнаруженное в работе [55], обусловлено анизотропным расширением и уменьшением жесткости структуры вдоль полярной оси, вследствие возрастания беспорядка в расположении структурных единиц катионной подрешетки кристаллов $LiNbO_3$:ZnO из-за увеличения числа Li-вакансий. Однако при таком подходе не учитывается изменение характера ионного вклада в связь в мостике B-O-B (B=Li, Nb, Zn, вакансия) при легировании кристаллов $LiNbO_3$.

Анизотропный беспорядок в расположении катионов и вакансий вдоль полярной оси заметно проявляется в существенном уширении линии в спектре КРС, соответствующей валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода в мостике B-O-B A_1(TO) типа симметрии, происходящим вдоль полярной оси, табл. 6.3. Резкое уменьшение электрооптических коэффициентов при концентрации ZnO > 7.0 мол. % (после второго концентрационного порога), обнаруженное в работе [55], можно связать тогда с уменьшением числа Li-вакансий. Однако при втором концентрационном пороге не наблюдается уменьшение параметра *c* элементарной ячейки [3, 55, 92].

На рис. 6.13 представлены фрагменты спектров КРС кристаллов $LiNbO_{3стех}$, $LiNbO_{3конг}$, $LiNbO_3$:ZnO (3.43÷5.84 мол. % в кристалле) в области. двухчастичных состояний акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю. В спектре стехиометрического кристалла, отличающегося наиболее упорядоченной катионной подрешеткой, отсутствием основных структурных дефектов Nb_{Li} и максимально низким по сравнению с кристаллами других составов резонансным взаимодействием двухчастичных состояний акустических фононов A_1(TO) типа симметрии с суммарным волновым вектором равным нулю с наиболее низкочастотными фундаментальными фононами A_1(TO) типа симметрии, линия в области 120 $см^{-1}$ отсутствует, рис. 6.13. В спектре конгруэнтного кристалла высокой степени структурного совершенства, вследствие улучшения правил отбора по волновому вектору

суммарных акустических фононов A_1(TO) типа симметрии, линия с частотой 120 $см^{-1}$ расщеплена на две линии с частотами 105 и 118 $см^{-1}$, рис. 6.13. Из рис.6.13 видно также, что в ряду кристаллов $LiNbO_3$:ZnO (3.43÷5.84 мол. % в кристалле) интенсивность линии с частотой 120 $см^{-1}$ ведет себя неоднозначно: наибольшая интенсивность характерна для кристалла $LiNbO_3$:ZnO (3.43 мол. % в кристалле), практически равна нулю в спектре кристалла $LiNbO_3$:ZnO (3.95 мол. % в кристалле) и затем она увеличивается при увеличении концентрации цинка до 5.84 мол. % ZnO.

Таблица 6.3

Значения частот (ν) и ширин (*S*) линий, соответствующих фундаментальным колебаниям, наблюдаемым в спектрах КРС монокристаллов $LiNbO_{3стех}$, $LiNbO_{3конг}$ и $LiNbO_3$:ZnO (3.43÷5.84 мол. % в кристалле) в геометриях рассеяния $Y(ZZ)\overline{Y}$ и $Y(ZX)\overline{Y}$

$LiNbO_{3стех}$		$LiNbO_{3конг}$		$LiNbO_3$:ZnO							
				[Zn]=3.43		[Zn]=3.95		[Zn]=5.19		[Zn]=5.84	
□	*S*	□	*S*	□	*S*	□	*S*	□	*S*	□	*S*
A_1(TO)											
□□□	14	□□□	29.7	□□□	27.6	□□□	28.2	□□□	29.3	□□□	29.4
□□□	9.4	□□□	12.1	□□□	15.5	□□□	15.6	□□□	16.2	□□□	16.4
□□□	7.7	□□□	11	□□□	12.5	□□□	12.9	□□□	12.2	□□□	12.8
□□□	19.7	□□□	26.2	□□□	30	□□□	31.1	□□□	33.6	□□□	33.8
E(TO)											
156	7	156	12	154	14	154	15	155	18	155	16
240	9	240	11	239	14	239	15	239	16	238	17
268	10	268	14	267	24	267	30	266	27	267	30
324	10	324	13	325	17	326	18	326	18	326	18
371	17	371	23	371	28	371	29	371	28	371	28
434	10	434	14	436	15	437	15	438	16	437	15
578	16	578	15	580	28	580	30	579	31	579	33
630*	20	629	25	632	30	632	38	631	39	632	34
876	20	876	30	878	25	879	26	878	39	878	48

* Линия с частотой 630 $см^{-1}$ соответствует колебаниям кислородных октаэдров BO_6 A_1(TO) типа симметрии, запрещенным в геометрии рассеяния $Y(ZX)\overline{Y}$ и проявляется в спектре в этой геометрии рассеяния вследствие эффекта фоторефракции.

Интересно отметить и то, что для кристалла $LiNbO_3$:ZnO (3.43 мол. % ZnO) наблюдается сдвиг края оптического пропускания в длинноволновую область спектра примерно на 5 нм, что указывает на его более низкое структурное совершенство в ряду кристаллов $LiNbO_3$:ZnO (3.43÷5.84 мол. % в кристалле), рис. 6.9. Факт уменьшения интенсивности линии с частотой 120 $см^{-1}$ в спектре КРС кристаллов $LiNbO_3$:ZnO (3.95 мол. %) свидетельствует об увеличении степени упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси в этом кристалле и приближении ее к степени упорядочения в стехиометрическом кристалле. Это может быть обусловлено тем, что в структуре кристалла $LiNbO_3$:ZnO (3.95 мол. %) существенно снижено по сравнению с кристаллом $LiNbO_3$:ZnO (3.43 мол. %) количество дефектов Nb_{Li}. Интересно

отметить и то, что для кристаллов $LiNbO_3$:ZnO(3.95÷5.84 мол. %) наблюдается сдвиг края оптического пропускания в коротковолновую область, по сравнению с кристаллом $LiNbO_3$:ZnO (3.43 мол. %), рис. 6.9. Таким образом, согласно спектроскопическим данным, кристаллы $LiNbO_3$:ZnO (3.95÷5.84 мол. %) содержат меньше антиструктурнных дефектов Nb_{Li} по сравнению с кристаллом $LiNbO_3$:ZnO (3.43 мол. %). В тоже время из рис. 6.9 видно также, что угол наклона кривой пропускания максимален для кристаллов $LiNbO_3$:ZnO (3.43 и 3.95 мол. %) и далее угол уменьшается с увеличением концентрации ZnO, что свидетельствует об ухудшении оптического качества кристаллов с более высоким содержанием ZnO. Об ухудшении качества кристаллов свидетельствует также плавное увеличение фотопроводимости при увеличении концентрации цинка в кристалле от ~ 3 до ~7 мол. % ZnO [1].

Более высокую общую дефектность кристаллов $LiNbO_3$:ZnO с высоким содержанием ZnO при одновременном существенном снижении в них (по сравнению с конгруэнтным кристаллом) антиструктурных дефектов Nb_{Li} подтверждают исследования структуры кристаллов методом полнопрофильного рентгеноструктурного анализа (см. главу 4). Согласно данным РСА (глава 4) в кристалле $LiNbO_3$:ZnO (4.54 мол. %) практически нет антиструктурных дефектов Nb_{Li},. Однако при дальнейшем увеличении концентрации цинка, в кристаллах $LiNbO_3$:ZnO появляются дефекты Nb_{Li}. При этом в структуре кристаллов $LiNbO_3$:ZnO (4.76÷5.19 мол. % в кристалле) не обнаружено Li-вакансий

6.4. Особенности получения и строения кристаллов $LiNbO_3$:Zn в области концентрационного порога 6.78 мол.% ZnO

Конгруэнтные монокристаллы $LiNbO_3$, сильно легированные катионами Zn^{2+}, Mg^{2+}, Gd^{3+} и др. перспепктивны в качестве оптических материалов с низкими эффектом фоторефракции и величиной коэрцитивного поля [1-5]. Однако существенным недостатком сильного легирования является то, что оно приводит к высокой структурной неоднородности монокристаллов, особенно заметной при концентрациях легирующих добавок вблизи пороговых [3, 20, 22, 25, 36, 40, 42, 66, 67]. Известно, что влияние легирующего катиона с увеличением его концентрации на свойства монокристаллов не монотонно, а носит скачкообразный (пороговый) характер [3, 22- 26, 54, 55]. Причины появления концентрационных порогов в настоящее время не вполне ясны. Однако априори понятно, что эти причины связаны, в том числе, с конкретными условиями (механизмами) неравновесной кристаллизации легированного расплава. Необходимо отметить, что структурная однородность самого расплава, состав существующих в нем ионных комплексов, обладающих, к тому же, различной и переменной электрохимической активностью, чрезвычайно сложны даже при выращивании номинально чистого конгруэнтного кристалла $LiNbO_3$ [98, 99]. По этим причинам влияние структуры и свойств расплава на структуру монокристалла, как правило, неоднозначно и часто экспериментально невоспроизводимо, а немногочисленные научные результаты, полученные разными авторами, как правило, противоречивы. Влияние строения расплава на структуру и свойства номинально чистых и легированных цинком, конгруэнтных монокристаллов $LiNbO_3$ ранее исследовалось в работах [66, 67, 98-104].

Наиболее сильное снижение эффекта фоторефракции наблюдается при превышении “пороговых” значений концентрации легирующих добавок в кристалле $LiNbO_3$ [3, 20, 55]. Исследования показывают, что в области пороговых концентраций кардинально изменяются структурированность расплава и механизм вхождения легирующих катионов в структуру кристалла $LiNbO_3$ [3, 55, 66, 67, 99, 100]. Однако, пространственная группа симметрии элементарной ячейки кристалла $LiNbO_3$ при этом не изменяется [3, 54, 55], что свидетельствует об изменении только его вторичной структуры, связанной с формированием в основной структуре кластеров, точечных микродефектов, микроколичеств других фаз и т.п. Состояние вторичной структуры в значительной степени определяет особенности практически важных характеристик (особенно оптических и нелинейно-оптических) кристалла $LiNbO_3$ [50, 104]. В этой связи для получения нелинейно-оптических материалов с заданными характеристиками важны исследования изменений вторичной структуры при легировании кристаллов $LiNbO_3$ во взаимосвязи с изменением структурированности расплава и условий его кристаллизации.

В данном разделе приведены результаты исследований условий кристаллизации серии кристаллов $LiNbO_3$:Zn в диапазоне концентраций ZnO в расплаве ~ 0.02 ÷ 8.91 мол. %, выполненных с малым концентрационным шагом (~ 0.1÷ 1 мол.% ZnO). При этом особое внимание обращено на окрестность «пороговой» концентрации 6.76 мол. % ZnO в расплаве, выше которой наблюдается существенное изменение условий кристаллизации и заметное снижение эффекта фоторефракции в кристалле $LiNbO_3$:Zn. Методом спектроскопии КРС, дающем информацию о собственных частотах колебаний кристаллической решетки, чувствительных к изменению взаимодействий структурных единиц кристалла, исследовано изменение вторичной структуры кристалла $LiNbO_3$ при изменении концентрации цинка.

Для численной оценки поведения системы расплав-кристалл был использован оценочный эффективный коэффициент распределения ($К_{оэф}$), равный отношению концентрации примеси в кристалле в начальный момент кристаллизации ($С_{кр}$) к ее концентрации в расплаве ($С_р$) [66, 67, 99-102], табл. 6.4. Нами было использовано определение концентрации цинка в начальный момент кристаллизации, поскольку в этом случае при $К_{оэф} \neq 1$ концентрация цинка в объеме расплава максимально приближена к заданной [66, 67, 101].

Таблица 6.4

Концентрация цинка в расплаве ($С_{р)}$, концентрация цинка в верхней части кристалла $LiNbO_3$:Zn ($С_{в)}$, параметр $\Delta С = С_в - С_н$ и величина оценочного эффективного коэффициента распределения $К_{оэф}$

Кристалл $LiNbO_3$:Zn(мол.%)	$С_р$, мол.%	$С_в$, мол.%	$\Delta С = С_в - С_н$	$К_{оэф}$
(0.04)	4.02	3.43	0.1	0.87
(0.07)	5.38	3.95	-0.03	0.74
(1.19)	6.12	4.54	0.1	0.75
(1.39)	6.67	5.07	0.04	0,76
(2.01)	6.76	5.19	0.1	0.77
(3.43)	6.88	4.68	-0.5	0,68
(3.95)	6.99	4.76	-0.4	0.68
(4.54)	7.8	5.19	-0.3	0.67
(5.19)	8.91	5.84	-1.0	0.66

Схема расчета концентрации легирующего элемента цинка в кристалле состоит в следующем. Шихта с минимальной концентрацией легирующего элемента загружается в тигель и это минимальное значение в шихте принимается за концентрацию легирующей добавки в расплаве для выращивания первого кристалла ($C_{р1}$). Первый кристалл взвешивают, отрезают тонкую пластину от верхней и нижней частей кристалла и определяют в них концентрацию примеси $C_{в1}$ и $C_{н1}$. Для расчета $K_{оэф}$ в качестве $C_{кр}$ берут концентрацию цинка в верхней части були, т.е. $C_{кр} = C_{в1}$. Оценочный эффективный коэффициент распределения: $K_{оэф1} = C_{кр}/C_{р}=C_{в1}/C_{р1}$. Догрузка шихты и легирующей добавки рассчитывается с использованием средней концентрации цинка кристалле: $C_{крср} =(C_{н1}+ C_{в1})/2$. После догрузки, расплав имеет заданную концентрацию ($C_{р2}$). Далее повторяется та же последовательность действий для других концентраций легирующих цинка. Более подробно технология выращивания кристаллов и расчетов численных параметров системы расплав кристалл описана в работах [66, 67, 99, 101].

На рис.6.14 показаны зависимости концентрации ZnO в кристалле $LiNbO_3$:Zn и величины оценочного коэффициента распределения ($K_{оэф}$) от концентрации ZnO в расплаве. Отчетливо видна явно выраженная резкая аномалия в области концентраций ~ 5.2÷7.0 мол. % ZnO в расплаве, т.е. вблизи концентрационного порога ~ 6.76 мол. % ZnO в расплаве. При этом в «послепороговых» (концентрация ZnO в расплаве > 6.76 мол. %) кристаллах $LiNbO_3$:Zn наблюдается неравномерное распределение цинка вдоль оси выращивания. В то же время концентрация цинка вдоль оси выращивания в «допороговых» (концентрация ZnO в расплаве ≤ 6.76 мол. %) кристаллов $LiNbO_3$:Zn практически неизменна [24, 66, 67]. Постоянство концентрации легирующей добавки по длине кристаллов $LiNbO_3$:ZnO означает их высокую концентрационную однородность, характерную для систем кристалл-расплав с коэффициентом распределения, близким к единице [105]. Из рис. 6.14 видно, что $K_{оэф}$ заметно немонотонно изменяется с увеличением концентрации ZnO в расплаве. При этом концентрационная зависимость $K_{оэф}$ имеет три (I, II, III) явно выраженных участка, рис.6.14. На участке II, в концентрационном интервале ~ 5.2÷7.0 мол. % ZnO мол. %, $K_{оэф}$ возрастает и составляет 0.75-0.77. Казалось бы, кристаллы, отличающиеся $K_{оэф}$ = 0.75÷0.77 (т.е. существенно меньше единицы) должны обладать высокой концентрационной и структурной неоднородностью. Однако полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют об обратном.

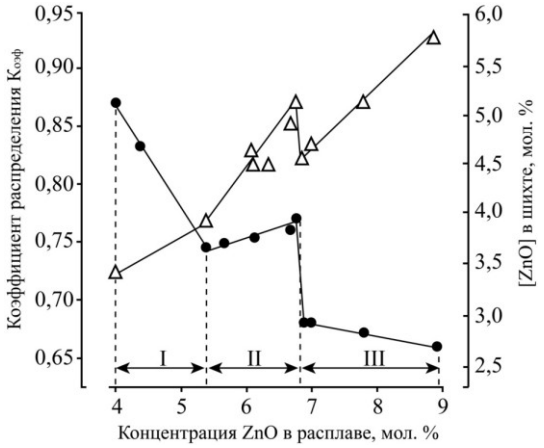


Рисунок 6.14. Зависимости концентрации ZnO (Δ) и оценочного коэффициента распределения $K_{оэф}$ (●) в кристалле $LiNbO_3$:Zn от концентрации ZnO в расплаве

Из рис. 6.15 видно, что край оптического пропускания кристаллов $LiNbO_3$:Zn(4.02÷6.76 мол. % ZnO) заметно сдвинут в коротковолновую область, а кривая пропускания обладает более крутым подъемом по сравнению с кристаллами $LiNbO_3$:Zn, в которых концентрация цинка меньше 4.0 мол. % ZnO, что свидетельствует о более высокой структурной однородности кристаллов $LiNbO_3$:Zn(4.02÷6.76 мол. % ZnO) по сравнению с кристаллами $LiNbO_3$:Zn(0.03÷1.59 мол. % ZnO). Необычным является и то, что кристаллы $LiNbO_3$:Zn, выращенные нами из расплавов, относящихся к концентрационным участкам I и II (~ 4.02÷6.76 мол. % ZnO, рис. 6.14) помимо высокой концентрационной однородности, характерной для расплавов с $K_{оэф}$ = 1, отличаются достаточно высокой стойкостью к оптическому повреждению [36, 66, 67]. Данный факт предположительно можно объяснить следующим. По-видимому, в соответствии с представлениями развитыми в работе [98], на концентрационных участках I и II в расплаве максимальна электрохимическая активность только определенных ионных комплексов, обеспечивающих при отличном от единицы коэффициенте $K_{оэф}$ постоянство состава кристалла вдоль оси выращивания при закристаллизовавшейся доле расплава ≤ 20 %. Вероятно, при дальнейшем увеличении концентрации ZnO в расплаве концентрация таких комплексов уменьшается и становится меньше критической. При этом в расплаве возникают другие типы комплексов, приводящие к резкому изменению его физико-химических свойств, что и отражается в резком уменьшении $K_{оэф}$ на концентрационном участке III и в появлении аномалии в виде концентрационного порога при концентрации ~ 6.76 мол. % ZnO в расплаве. Кристаллы $LiNbO_3$:Zn, выращенные из расплавов с концентрациями ZnO больше 6.76 мол. %, имеют $K_{оэф}$ существенно меньше единицы ($K_{оэф}$ = 0.68 – 0.66, участок III на рис. 6.14) и характеризуются классически неоднородным распределением примеси вдоль оси роста, т.е. увеличением ее концентрации от конуса к торцу кристалла [66, 67].

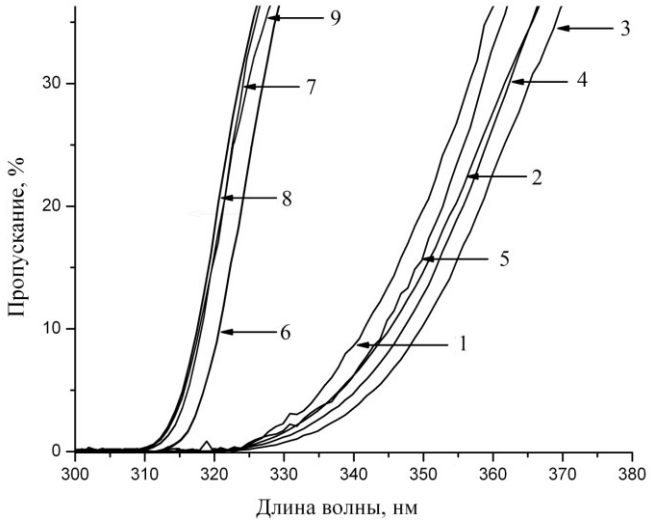


Рисунок 6.15. Край оптического пропускания кристаллов $LiNbO_3$: *1*). 0.04; *2*). 0.07; *3*). 1.19; *4*). 1.39; *5*). 2.01; *6*). 3.43; *7*) 3.95; *8*) 4.54; *9*) 5.19 мол. % ZnO в кристалле

Необходимо отметить следующее обстоятельство. Из рис. 6.14 видно, что в связи с резким уменьшением коэффициента распределения $K_{оэф}$ с увеличением концентрации ZnO в расплаве на участке III возможно получение кристаллов $LiNbO_3$:Zn, имеющих существенно разную дефектную (вторичную) структуру, но одинаковую концентрацию цинка. Это означает, что из расплавов разного состава могут быть получены кристаллы $LiNbO_3$:Zn с одинаковой концентрацией легирующей добавки. Действительно, эксперименты показывают, что кристаллы $LiNbO_3$:Zn, выращенные из расплавов с концентрацией ZnO ~ 6.76 и 7.8 мол. %, имеют одинаковую концентрацию ZnO (5.19 мол. %), по крайней мере, в верхней части кристалла [24, 66, 67]. Поскольку первый кристалл принадлежит к участку II (рис. 1) и характеризуется высокой оптической и концентрационной однородностью, а концентрация примеси во втором кристалле, принадлежащему к участку III, существенно изменяется от конуса к торцу [66, 67], их внутренне строение должно иметь заметные отличия. Возможно, именно по этой причине в работах [3, 35, 36, 54, 55, 60-62, 104-107] рассмотрение свойств кристаллов $LiNbO_3$:Zn без строгой привязки к предыстории их выращивания приводит к заметным расхождениям в результатах.

Представляет интерес выяснить, как описанная выше аномалия в области концентрационного порога ~ 6.76 мол. % ZnO в расплаве, проявляется в структуре выращенных кристаллов. Спектры КРС, дающие информацию о собственных частотах колебаний кристаллической решетки, чрезвычайно чувствительны к изменению взаимодействий между структурными единицами кристалла, к процессам перестройки структуры кристалла, к процессам порядок-беспорядок. Особой чувствительностью параметры спектральных линий обладают к процессам разупорядочения катионной подрешетки кристалла $LiNbO_3$, происходящим при изменении его состава [3, 17, 18, 82-88]. Спектр КРС кристалла $LiNbO_3$ в литературе хорошо изучен экспериментально (обзор дан в работах [3, 10, 11, 108-109]) и надежно интерпретирован (расчеты ab initio и методом валентно-силового поля [110-112]). На рис. 6.13 и рис. 6.16 приведены фрагменты спектров КРС исследованных кристаллов $LiNbO_3$:Zn в геометриях рассеяния $Y(ZZ)\overline{Y}$ (активны A_1(TO) фононы) и $Y(ZX)\overline{Y}$ (активны E(TO) фононы), где обнаружены наиболее сильные изменения при изменении концентрации цинка. Для сравнения на рис. 6.16 и рис. 6.13 приведены также спектры номинально чистых стехиометрических и конгруэнтных кристаллов $LiNbO_3$.

Из рисунков 6.16 и рис. 6.13 видно, что с изменением концентрации Zn в кристалле $LiNbO_3$ наблюдаются изменения во всем спектре: в области двухчастичных состояний акустических фононов (100-150 $см^{-1}$), в области колебаний катионов, находящихся в кислородных октаэдрах BO_6 (B - Nb, Li, легирующий катион) (200÷300 $см^{-1}$), в области колебаний атомов кислорода кислородных октаэдров (500÷900 $см^{-1}$). При этом изменяются только ширины и интенсивности спектральных линий, а их частоты остаются постоянными, что свидетельствует о малости влияния эффектов изменения вторичной структуры, возникающих при изменении концентрации легирующих катионов Zn^{2+}, на квазиупругие постоянные решетки кристалла $LiNbO_3$. Каких-либо явно выраженных аномалий в концентрационном поведении ширин и интенсивностей линий в области концентрационного порога ~ 6.76 мол. % ZnO нами не обнаружено. Для диапазона (~ 4.02÷8.91 мол. % ZnO) в пределах ошибок эксперимента ширины большинства линий увеличиваются практически линейно, а интенсивности линий остаются практически постоянными.

Исключение составляет аномальное и скачкообразное поведение с увеличением концентрации цинка в кристалле интенсивности и ширины линии с частотой 630 $см^{-1}$, соответствующей колебаниям атомов кислорода $A_1(TO)$ типа симметрии кислородных октаэдров O_6, и интенсивности линии с частотой 120 $см^{-1}$ $A_1(TO)$, соответствующей двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю [3][3], рис. 6.16 и рис. 6.13. Полученные данные свидетельствуют о том, что при увеличении концентрации цинка в кристалле $LiNbO_3$ в области выше концентрационного порога ~ 6.76 мол. % ZnO в целом происходит увеличение беспорядка в чередовании основных, легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла и «возмущение» октаэдров BO_6.

Необычным является существенное возрастание в спектре, в геометрии рассеяния $Y(ZX)\overline{Y}$, интенсивности линии с частотой 630 $см^{-1}$ при увеличении концентрации цинка в кристалле, рис. 6.16. В тоже время интенсивность и ширина этой линии в спектре в геометрии рассеяния $Y(ZZ)\overline{Y}$ в своем поведении не испытывают аномалий, рис 6.16. Линия с частотой 630 $см^{-1}$ $A_1(TO)$, согласно правилам отбора [3, 10, 11], запрещена в геометрии рассеяния $Y(ZX)\overline{Y}$. В геометрии $Y(ZX)\overline{Y}$ должны проявляться колебания только E(TO) типа симметрии, а в геометрии рассеяния $Y(ZZ)\overline{Y}$ - колебания только $A_1(TO)$ типа симметрии. Однако, вследствие наличия эффекта фоторефракции, в геометрии $Y(ZX)\overline{Y}$ в спектре фоторефрактивного кристалла $LiNbO_3$, с интенсивностью пропорциональной величине эффекта фоторефракции, дополнительно проявляются колебания $A_1(TO)$ типа симметрии, запрещенные правилами отбора для геометрии рассеяния $Y(ZX)\overline{Y}$ [3]. Из рис. 6.16 и рис. 6.13 видно, что интенсивность линии с частотой 630 $см^{-1}$ существенно и скачкообразно возрастает при увеличении концентрации цинка в кристалле $LiNbO_3$.

Обнаруженное нами увеличение интенсивности «запрещенной» линии с частотой 630 $см^{-1}$ $A_1(TO)$ не может быть обусловлено увеличением эффекта фоторефракции в кристаллах $LiNbO_3$:Zn с увеличением концентрации Zn^{2+}. Чтобы максимально исключить влияние эффекта фоторефракции на спектр КРС в наших экспериментах специально использовалось излучение малой мощности (3 мВт). Кроме того, надежно установлено, что при увеличении концентрации ZnO в кристалле $LiNbO_3$:Zn до пороговых значений эффект фоторефракции существенно уменьшается [3, 21, 22, 36, 54, 55, 61, 62, 105, 107]. Об уменьшении эффекта фоторефракции в исследованных нами кристаллах свидетельствует также уменьшение угла θ раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС с увеличением концентрации ZnO в кристалле $LiNbO_3$:Zn, рис.6.17.

---

[3] Согласно данным работы [109], малоинтенсивная линия с частотой 120 $см^{-1}$ может соответствовать также моде псевдоскалярного типа A_2, запрещенной правилами отбора для точечной группы C_{3v}. Это колебание может проявляться в спектре КРС вследствие понижения локальной точечной симметрии кристаллов ниобата лития от C_{3v} до C_3 из-за разворота треугольников O_3 вследствие присутствия легирующих добавок реальных кристаллах [27].

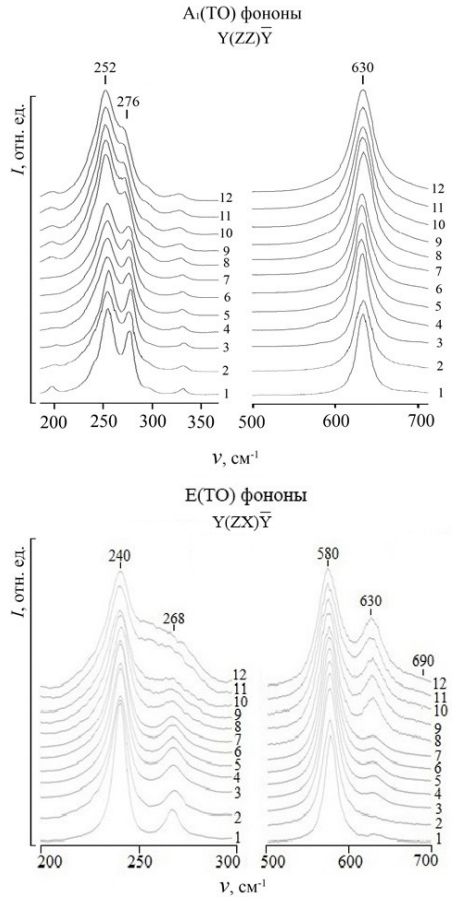


Рисунок 6.16. Спектры КРС кристаллов: $LiNbO_{3стех}$ (*1*), $LiNbO_{3конг}$ (*2*), $LiNbO_3$:Zn (0.04 (*3*), 0.07 (*4*), 1.19 (*5*), 1.39 (*6*), 2.01 (*7*), 3.43 (*8*), 3.95 (*9*), 5.19 (*10*, *11*), 5.84 (*12*) мол. % ZnO в кристалле) в геометриях рассеяния $Y(ZX)\bar{Y}$ и $Y(ZZ)\bar{Y}$

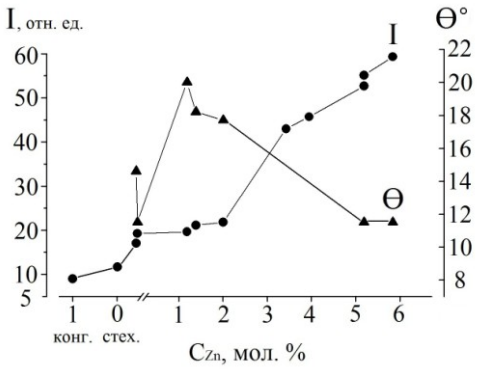


Рисунок 6.17. Концентрационные зависимости интенсивности (I) линии с частотой 630 $см^{-1}$ в спектре КРС и угла раскрытия θ спекл-структуры индикатрисы ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$:Zn (0.04÷5.84 мол. % в кристалле). *0* – стехиометрический кристалл. *1*- конгруэнтный кристалл

Таким образом, только процессы разупорядочения структуры кристалла $LiNbO_3$:Zn с увеличением концентрации ZnO приводят к увеличению интенсивности «запрещенной» линии с частотой 630 $см^{-1}$ $A_1(TO)$. При этом наиболее вероятным процессом разупорядочения является анизотропное расширение вдоль полярной оси кислородных октаэдров O_6 при легировании вследствие нарушения легирующими катионами цинка существующего порядка в расположении структурных единиц катионной подрешетки. Причем этот процесс носит скачкообразный характер, о чем свидетельствует скачкообразное поведение ширины линии с частотой 630 $см^{-1}$, соответствующей полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров O_6, рис. 6.17. Наличие в области концентрационного порога ~ 6.76 мол. % ZnO значительного разупорядочения катионной подрешетки вдоль полярной оси при легировании подтверждает также заметное уширение линий с частотами 252 и 276 $см^{-1}$, отвечающих полносимметричным ($A_1(TO)$) колебаниям катионов Li^+ и Nb^{5+} вдоль полярной оси, рис. 6.16.

В тоже время поведение интенсивности линии с частотой 120 $см^{-1}$, соответствующей двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором равным нулю, при изменении концентрации цинка в кристалле (рис. 6.13) может указывать на явное проявление эффектов упорядочения структурных единиц катионной подрешетки при некоторых концентрациях цинка. Надежно установлено [3, 17, 18], что в спектре стехиометрического кристалла (Li/Nb=1), отличающегося наиболее упорядоченной катионной подрешеткой, отсутствием основных структурных дефектов Nb_{Li} (ионов Nb^{5+}, находящихся в позициях ионов Li^+) и максимально низким по сравнению с кристаллами других составов резонансным взаимодействием двухчастичных состояний акустических фононов $A_1(TO)$ типа симметрии с суммарным волновым вектором равным нулю с наиболее низкочастотными фундаментальными фононами $A_1(TO)$ типа симметрии, линия в области 120 $см^{-1}$ отсутствует, рис. 6.13. В спектре конгруэнтного кристалла высокой степени структурного совершенства, вследствие улучшения правил отбора по волновому вектору суммарных акустических фононов $A_1(TO)$ типа симметрии [3, 17, 18], линия с частотой 120 $см^{-1}$ расщеплена на две линии с частотами 105 и 118 $см^{-1}$, рис. 6.13. Из рис. 6.13 видно также, что частоты компонент расщепления в спектре кристаллов $LiNbO_3$:Zn существенно повышены и составляют 115 и 128 $см^{-1}$. При этом интенсивность этой линии в спектре кристаллов $LiNbO_3$:Zn скачкообразно ведет себя с увеличением концентрации катионов Zn^{2+} в кристалле, рис.6.13. Интенсивность линии уменьшается в ряду кристаллов $LiNbO_3$:Zn(0.04÷2.01 мол. % ZnO), увеличивается в спектре кристалла $LiNbO_3$:Zn(3.43 мол. % ZnO), практически равна нулю в спектре кристалла $LiNbO_3$:Zn(3.95 мол. % ZnO) и затем увеличивается в ряду кристаллов $LiNbO_3$:Zn(3.95÷5.84 мол. % ZnO), рис.6.13. Т.е. скачкообразно и синхронно изменяется с изменением интенсивности линии 630 $см^{-1}$, рис. 6.17.

Факт уменьшения интенсивности линии с частотой 120 $см^{-1}$ в спектре КРС кристаллов $LiNbO_3$:Zn(2.01 мол. % ZnO) и $LiNbO_3$:Zn(3.95 мол. % ZnO) свидетельствует об увеличении степени упорядочения структурных единиц катионной подрешетки в этих кристаллах, и приближении ее к степени упорядочения в стехиометрическом кристалле. Уменьшение интенсивности линии с частотой 120 $см^{-1}$ свидетельствует также и об уменьшении количества дефектов Nb_{Li} в кристалле при его легировании катионами Zn^{2+} и уменьшении вследствие этого резонансного ангармонического взаимодействия наиболее низкочастотных фундаментальных колебаний A_1(TO) типа симметрии (252 и 276 $см^{-1}$) с двухчастичными акустическими возбуждениями A_1(TO) типа симметрии, механизм которого подробно обсуждается в обзоре [95]. При этом в зависимости от величины этого взаимодействия можно изменять степень смешивания однофононных (оптических) и многофононных (акустических) состояний A_1(TO) типа симметрии, а с ней и характер спектра в области 120 $см^{-1}$. Из рис. 6.14 и рис 6.17 следует также, что наиболее благоприятные возможности для выращивания оптически и композиционно однородных, обладающих минимальной концентрацией дефектов Nb_{Li}, отличающихся низким эффектом фоторефракции сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn, находятся в диапазоне концентраций ZnO в расплаве 4.0÷ 6.76 мол. %.

Таким образом, по спектрам КРС показано, что с увеличением концентрации Zn в кристалле уменьшается количество дефектов Nb_{Li} и эффект фоторефракции. Показано, что наиболее благоприятные возможности для выращивания оптически и композиционно однородных бездефектных сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn, отличающихся низким эффектом фоторефракции, находятся в диапазоне концентраций ZnO в расплаве 4.0÷ 6.76 мол. %. Установлено, что ввиду существенного различия в окрестности концентрационного порога 6.76 мол. % ZnO физико-химических характеристик расплавов разного состава и резкого изменения $К_{оэф}$ с изменением концентрации цинка возможно получение кристаллов $LiNbO_3$:Zn, имеющих существенно разную дефектную структуру, но одинаковую концентрацию легирующей добавки. Установлено, что с изменением концентрации Zn в кристалле $LiNbO_3$ изменения наблюдаются 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 скачкообразном (пороговом) характере изменении порядка чередования основных (L^{i+} и Nb^{5+}), легирующих Zn^{2+} и вакансий вдоль полярной оси кристалла и о скачкообразном анизотропном расширении (возмущении) кислородных октаэдров вдоль полярной оси с изменением концентрации цинка в кристалле. Такое возможно вследствие скачкообразного изменения механизма вхождения легирующих добавок цинка в структуру кристалла. При этом количество изломов в концентрационном поведении ширин линий (для линий с частотами 630 A_1(TO) и 876 $см^{-1}$ A_1(LO) – пять изломов) существенно превышает количество порогов (2), известных из литературных данных.

6.5. Спектры КРС сильно легированных цинком и магнием кристаллов $LiNbO_3$

Ромбоэдрическая элементарная ячейка сегнетоэлектрической фазы кристалла $LiNbO_3$ характеризуется пространственной группой симметрии C_{3V}^6 (R3c) и содержит две формульные единицы [1-3, 5]. Согласно данным теоретико-группового анализа фононная дисперсионная кривая имеет 30 колебательных ветвей, из которых 27 оптические и 3 акустические [10, 11, 18, 109]. Оптическое колебательное представление имеет вид: $\Gamma = 4A_1 + 5A_2 + 9E$ [10, 11, 18, 109]. Поскольку альтернативный запрет не имеет места из-за отсутствия центра инверсии, то оптические колебания, активные в комбинационном рассеянии света (КРС), должны проявляться и в ИК-поглощении. В КРС и ИК-поглощении при к=0 (в центре зоны Бриллюэна) активны $4A_1$+9E дипольно активных фундаментальных колебаний [10, 11, 18, 109]. Вследствие полярной природы всех оптических колебаний (кроме A_2 [10, 11, 18, 109]) в кристалле происходит их расщепление на продольные (LO) и поперечные (TO). Колебания ионов A_1 типа симметрии происходят вдоль полярной оси, а полярные колебания E типа симметрии – перпендикулярно полярной оси. Колебания A_2, относящиеся к псевдоскалярному типу симметрии, запрещены в колебательном спектре при k=0, кроме того они не являются дипольно-активными и не испытывают LO-TO расщепление [10, 109]. Однако колебания A_2 типа симметрии разрешены для процессов гиперкомбинационного рассеяния света [109]. Таким образом, в КРС согласно правилам отбора для пространственной группы симметрии C_{3V}^6 (R3c) с учетом LO-TO расщепления при 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.

Важной особенностью ниобата лития является то, что он принадлежит к нестехиометрическим фазам переменного состава и отличается широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме (от 44,5 до 50,5 мол. % Li_2O при 1460 К) [1-3, 113]. Фактически при интерпретации экспериментальных результатов кристалл ниобата лития необходимо рассматривать как твердый раствор Me:Nb:$LiNbO_3$, где Me – легирующий металл. Причем пределы растворимости многих металлов, способных входить в октаэдрические пустоты структуры, являются достаточно большими. Концентрации легирующих металлов в структуре кристалла $LiNbO_3$ могут достигать нескольких массовых процентов [3, 60-62, 64, 66, 64, 113]. При этом октаэдрическая координация катионов ионами кислорода допускает значительные геометрические искажения октаэдров LiO_6, NbO_6, MeO_6, VO_6, где V – вакантный октаэдр (без изменения их симметрии), что приводит к образованию кроме основной (первичной) структуры кристалла[4] сложных комплексов и микроструктур (кластеров), т.е широко развитой вторичной структуры [22, 50, 104, 117, 118].

[4] Под первичной (основной) структурой кристалла подразумевается структура, экспериментально определенная дифракционными методами: рассеянием нейтронов и рентгеноструктурным анализом. Основная структура кристалла описывается в рамках теорий, основанных на федоровских пространственных группах симметрии. Однако для реальных кристаллов экспериментальные данные можно согласовать с теорией лишь, приняв, что кристаллы дефектны, состоят из микроструктур (кластеров) и других микрообразований, размерами обычно $<10^{-6}$ м, т.е. имеют еще и вторичную структуру.

Таким образом, помимо точечных дефектов катионной подрешетки [3, 5, 11, 114-116], для кристалла $LiNbO_3$ характерно образование пространственных дефектов в виде кластеров. В номинально чистых нестехиометрических кристаллах (R = Li/Nb <1) кластеры возникают, обычно вблизи дефектов Nb_{Li}, а в легированных кристаллах, кроме того - вблизи легирующих катионов [3, 113-118]. Чем выше концентрация легирующего катиона, тем больше кластеров в структуре кристалла $LiNbO_3$. Существенным является то, что состав кластера и его структура, отличаются от состава и структуры и кристаллической матрицы [3, 117, 118]. Как правило, структура кластера обладает более низкой симметрией, чем структура основной матрицы [117, 118]. При этом ионы Li^+ и Nb^{5+} в кластере оказываются в низкоэнергетических положениях, а кислородные октаэдры слегка искажаются, что приводит к изменению спонтанной поляризации. Таким образом, при легировании существенно изменяется состояние дефектности катионной подрешетки и микроструктурированности кристалла в целом. Особенно сильное влияние легирующих металлов на вторичную структуру кристалла может наблюдаться при превышении ими пороговых концентраций, когда происходит изменение механизма вхождения легирующего катиона в решетку и существенно понижается эффект фоторефракции [3, 5, 54, 55]. Величины пороговых концентраций для различных легирующих катионов заметно отличаются [3]. Так, для легирующих ионов Mg^{2+} и Zn^{+2} значения первых порогов составляют, соответственно ~ 5,5 и 7,5 мол.% в расплаве [3, 21, 22, 28, 36, 54, 55, 64, 66]. При этом при легировании кристалла высокими (выше пороговых) концентрациями Mg^{2+} и Zn^{2+} пространственная группа кристалла $LiNbO_3$, несмотря на значительное изменение состояния его дефектности в целом, не изменяется, однако ее параметры колеблются в небольших пределах [3, 5, 11 54, 55].

Особенности структуры кристалла $LiNbO_3$, как фазы переменного состава, определяют особенности его колебательного спектра. В спектре КРС номинально чистого стехиометрического кристалла $LiNbO_3$ (R=Li/Nb=1) наблюдаются только линии, соответствующие фундаментальным колебаниям решетки [3, 11, 17, 18]. Никаких «лишних» линий не наблюдается. При этом в спектре КРС стехиометрического кристалла экспериментально обнаружены и надежно интерпретированы все 26 линий, соответствующие фундаментальным A_1 (TO, LO) и E (TO, LO) фононам [3, 11, 17, 18, 119]. При отклонении состава кристалла от стехиометрического, например, для конгруэнтного кристалла (R=Li/Nb=0,946), а также для легированных кристаллов, в спектре КРС наблюдается ряд малоинтенсивных «лишних линий, не соответствующих фундаментальным колебаниям [3, 10, 11,15-18, 34, 108, 120-129]. Частоты малоинтенсивных «лишних линий» не совпадают с частотами фундаментальных колебаний, а их интенсивность почти на два порядка меньше. Необходимо отметить, что интенсивность «лишний» линий возрастает с увеличением отклонения состава кристалла от стехиометрического [3, 15, 108]. Природа «лишних» линий в настоящее время не установлена. Есть основание полагать, что проявление «лишних» линий в спектре КРС сегнетоэлектрического кристалла $LiNbO_3$ обусловлено отклонением его состава от стехиометрического, особенностями его вторичной структуры.

Представляет интерес выяснить могут ли в спектре КРС реальных сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$ (при концентрациях легирующих катионов, близких к пороговым и выше), когда максимален беспорядок в катионной подрешетке, а структура кластеров наиболее сильно отличается от структуры основной кристаллической матрицы, проявиться оптически неактивные колебания A_2 типа симметрии, запрещенные правилами отбора для пространственной группы C_{3V}^6 (R3c). Такое может быть возможным потому, что при определенных условиях локализации легирующего металла в кристаллической решетке структура внутри кластеров может уже не соответствовать пространственной группе C_{3V}^6 (R3c).

В данном разделе приведены результаты исследований спектров КРС сильно легированных Mg^{2+} и Zn^{2+} конгруэнтных кристаллов $LiNbO_3$:$LiNbO_3$:Zn(4,5 мол.% ZnO), $LiNbO_3$:Mg(5.01):Fe(0.005), $LiNbO_3$:Mg(5.1), $LiNbO_3$:Mg(5.3 мол.% MgO). Для сравнения исследованы также спектры номинально чистых кристаллов конгруэнтного ($LiNbO_{3конг}$) и стехиометрического ($LiNbO_{3стех}$) составов. Спектры КРС номинально чистых кристаллов $LiNbO_{3стех}$, $LiNbO_{3конг.}$, а также конгруэнтных кристаллов, легированными более низкими концентрациями Zn^{2+} и Mg^{2+} исследовались ранее в работах [3, 10-23, 26, 27, 34, 41, 79, 82-92, 119-129].

На рис. 6.18 и рис.6.19 представлены фрагменты спектров КРС кристаллов $LiNbO_{3конг.}$ $LiNbO_3$:Zn(4,5 мол.% ZnO), $LiNbO_3$:Mg(5.01):Fe(0.005), $LiNbO_3$:Mg(5.1), $LiNbO_3$:Mg(5.3 мол.% MgO) в геометриях рассеяния $Y(ZZ)\overline{Y}$ и $Y(ZX)\overline{Y}$ (активны, соответственно, колебания A_1(TO) и E(TO) типа симметрии). В таблице 6.5 приведены частоты экспериментально наблюдаемых линий, а также расчетные данные для кристалла $LiNbO_3$, полученные в работах [47-49] первопринципными методами (ab initio) и в приближении валентно-силового поля. Из таблицы 6.5 видно, что частоты линий, соответствующих фундаментальным колебаниям, в спектрах КРС кристаллов $LiNbO_{3стех}$ и $LiNbO_{3конг.}$ хорошо совпадают в пределах ошибок эксперимента. При этом линии в спектре КРС кристалла $LiNbO_{3стех}$ существенно уже, чем в спектре остальных кристаллов [3, 11, 15, 108].

Необходимо отметить, что в спектре КРС кристалла $LiNbO_{3стех.}$ нами наблюдались только линии, соответствующие фундаментальным колебаниям решетки, разрешенным правилами отбора для пространственной группы C_{3V}^6 (R3c). Малоинтенсивных «лишних» линий, характерных для спектров нестехиометрических кристаллов [3, 10, 11, 15, 119-129], обнаружено не было, рис. 6.18, таблица 6.5. В геометрии рассеяния $Y(ZX)\overline{Y}$ для всех исследованных кристаллов нами наблюдались только линии, соответствующие фундаментальным колебаниям E(TO) типа симметрии, таблица 6.5. «Лишних» линий обнаружено не было. Линия с частотой 630 $см^{-1}$, отчетливо проявляющаяся в геометрии $Y(ZX)\overline{Y}$ на крыле интенсивной линии с частотой 580 $см^{-1}$ (8E(TO), рис. 1), соответствует колебанию $4A_1$(TO) и проявляется вследствие эффекта фоторефракции [3 41]. Кроме того, линии с частотами 180 и 610 $см^{-1}$, соответствующие фундаментальным колебаниям решетки E(TO) типа симметрии (таблица), характеризующиеся малой интенсивностью и расположенные на крыле высокоинтенсивных линий, наблюдаются только в спектре кристалла $LiNbO_{3стех.}$ высокой степени структурного совершенства. Для нестехиометрических кристаллов линии с частотами 180 и 610 $см^{-1}$ «замазаны» эффектами структурного разупорядочения и в спектре в явном виде не наблюдаемы.

Таблица 6.5

Экспериментально наблюдаемые линии (T=100 K) в спектре КРС кристаллов: 1.- $LiNbO_{3стех}$, 2. - $LiNbO_{3\ конг.}$, 3. - $LiNbO_3$:Zn(4,5 мол.% ZnO), 4. - $LiNbO_3$:Mg(5.1). 5.-$LiNbO_3$:Mg(5.3 мол.% MgO) и рассчитанные частоты, соответствующие фундаментальным колебаниям решетки A_2, A_1(TO) и E(TO) типов симметрии

Кристалл	A фононы, ν, $см^{-1}$, эксперимент										
			$1A_2$	$2A_2$	$1A_1$(TO)	$2A_1$(TO)	$3A_1$(TO)	$3A_2$	$4A_2$	$4A_1$(TO)	$5A_2$
1					254	275	335			**630**	
2	104[1]	119[1]			254	276	333		694	632	880
3		120[1]	209	230	258	280	335	298	694	624	880
4		120[1]	209	230	265	282	338	298	694	625	880
5		120[1]	209	230	265	281	337	298	694	636	880
Расчет											
[48]			220[2]	321[2]	239	320	381	432[2]	462[2]	607	893[2]
[47]			153[2]	287[2]	208	279	344	417[2]	439[2]	583	883[2]
[49]					239	271	328			633	
Кристалл	E(TO) фононы, ν, $см^{-1}$, эксперимент										
	1E(TO)	2E(TO)	3E(TO)	4E(TO)	5E(TO)		6E(TO)		7E(TO)	8E(TO)	9E(TO)
1	152	180	237	262	322		368		435	579	610
2	151		235	264	320		370		430	581	
3	154		244	271	328		372		436	573	
4	157		249	274	330		375		439	576	
5	157		249	274	331		375		439	576	
Расчет											
[48]	157	214	269	349	419		423		446	605	690
[47]	151	167	236	307	334		352		432	526	617
[49]	163	200	249	267	324		372		424	572	619

Примечание. Экспериментально наблюдаемые частоты «лишних» линий, соответствующих двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором равным нулю, помечены цифрой 1. Рассчитанные в работах [43, 44] частоты «запрещенных» колебаний A_2 типа симметрии помечены цифрой 2.

В тоже время в спектре кристаллов нестехиометрического состава ($LiNbO_{3конг.}$, $LiNbO_3$:Zn(4,5 мол.% ZnO), $LiNbO_3$:Mg(5.01):Fe(0.005), $LiNbO_3$:Mg(5.1), $LiNbO_3$:Mg(5.3 мол.% MgO) в поляризационной геометрии рассеяния $Y(ZZ)\overline{Y}$, в которой должны проявляться только фундаментальные колебания $A_1(TO)$ типа симметрии, нами обнаружено существенно больше линий, чем разрешено правилами отбора для фундаментальных колебаний элементарной ячейки, характеризуемой пространственной группой C_{3V}^6 (R3c), Z=2, с учетом LO-TO расщепления, рис. 6.18, рис.6.19, таблица 6.5. Помимо линий, соответствующих фундаментальным колебаниям, для исследованных кристаллов при 100 К наблюдались «лишние» линии с частотами 104, 120, 209, 230, 298, 337, 694, 880 $см^{-1}$. Их интенсивность намного меньше интенсивности линий, соответствующих фундаментальным колебаниям. При этом линии с частотами 209, 230, 298 $см^{-1}$ наблюдаются только в спектре КРС сильно легированных кристаллов, причем когда концентрация легирующего элемента близка к пороговому значению. Ранее о проявлении малоинтенсивных «лишних» линий в разных поляризационных геометриях рассеяния в спектре КРС кристалла $LiNbO_{3конг.}$ подробно сообщалось в работах [3, 10, 11, 15-18, 119-129]. Обзор исследований дан в [3]. Поскольку частоты этих «лишних» линий (85, 92, 103, 117, 187, 305, 331, 412, 477, 535, 605, 668, 690, 739, 743, 825 $см^{-1}$, T=293 K) для номинально чистых конгруэнтных кристаллов разного происхождения хорошо известны в литературе [3, 11, 12, 15-18], то в таблице 6.5 они не приведены. Из полученных нами экспериментальных данных следует также, что катионы Zn^{2+} менее жестко, чем катионы Mg^{2+} воздействуют на структуру кристалла $LiNbO_3$: они вызывают существенные локальные искажения структуры, которые проявляются в спектре КРС, при более высоких концентрациях, чем катионы Mg^{2+}, рис. 6.18.

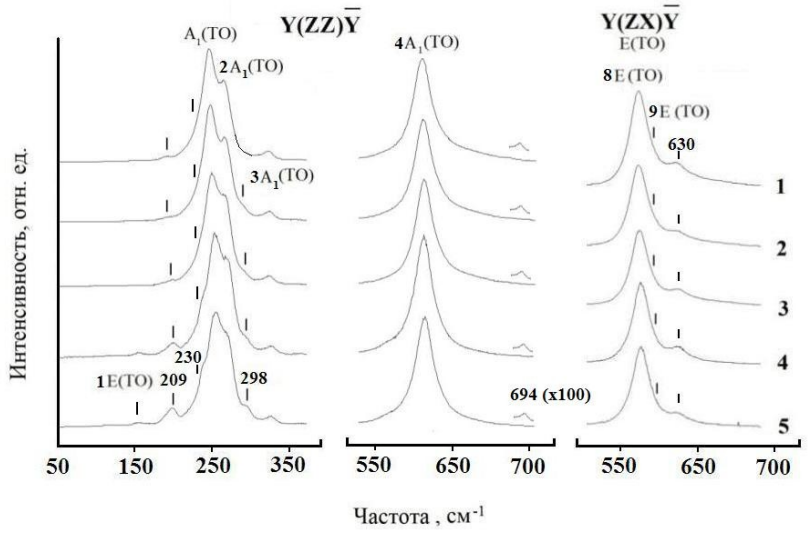


Рисунок 6.18. Фрагменты спектров КРС легированных монокристаллов ниобата лития в геометриях рассеяния Y(ZX)Y и Y(ZZ)Y. *1*. $LiNbO_{3конгр}$, *2*. $LiNbO_3$:Zn(4,5 мол. %), *3*. $LiNbO_3$:Mg:Fe(5,01; 0,005 мол. %); *4*. $LiNbO_3$:Mg(5,1 мол. %); *5*. $LiNbO_3$:Mg(5,3 мол.%). T = 100K

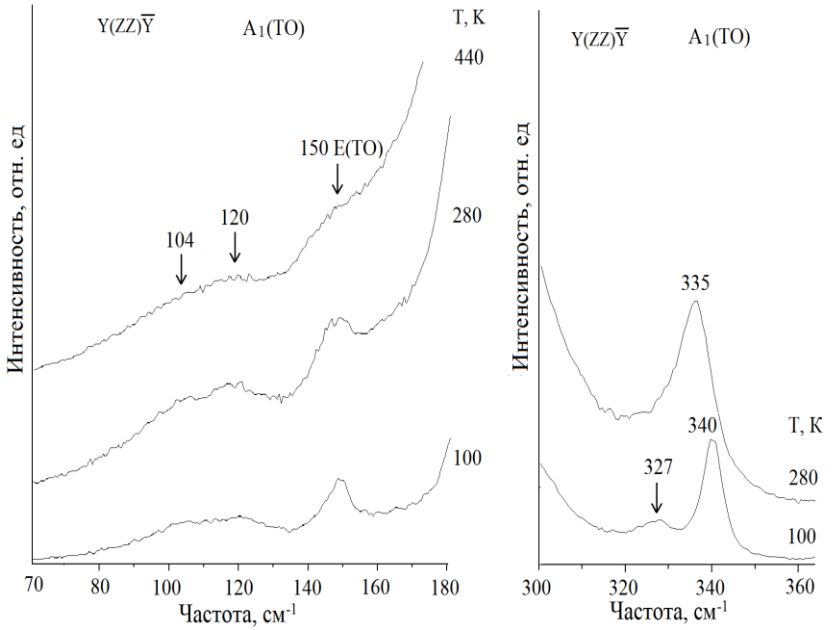


Рисунок 6.19. Фрагменты спектра КРС кристалла $LiNbO_{3конгр.}$ в области 70÷180 и 300÷360 $см^{-1}$. «Лишние» линии отмечены стрелками. Т=100 К

Проще всего можно попытаться объяснить появление «лишних» линий ошибками поляризационных измерений и эффектом фоторефракции, вследствие которых в геометрии рассеяния $Y(ZZ)\overline{Y}$, где активны только A_1(TO) колебания, могут проявиться запрещенные фундаментальные колебания A_1(LO) и E(TO, LO) типов симметрии. Вследствие эффекта фоторефракции могут проявиться еще и смешанные фононы [3, 11, 78]. Однако эффект фоторефракции в сильно легированных кристаллах, перечисленных выше, существенно меньше, чем в номинально чистых кристаллах [3, 5, 22, 23, 24, 27, 28, 34-37, 40, 41]. Таким образом, здесь не все так просто. Конечно, к запрещенным фундаментальным колебаниям E(TO) типа симметрии, проявляющимся в геометрии $Y(ZZ)\overline{Y}$, можно попытаться отнести линию частотой 230 $см^{-1}$. К запрещенным фундаментальным колебаниям A_1(LO) и E(LO) типов симметрии - линии с частотами 298 и 880 $см^{-1}$. Линии с частотами вблизи 235, 298 и 880 $см^{-1}$ интенсивны в спектре номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$ в геометриях рассеяния, в которых должны проявляться колебания E(TO), E(LO) и A_1(LO) типа симметрии. Эти линии наблюдались во многих работах и надежно отнесены к фундаментальным колебаниям E(TO), E(LO) и A_1(LO) типа симметрии [3, 10, 11, 15-18, 90, 91, 109, 119-129]. Причем, есть две линии с частотой вблизи 880 $см^{-1}$, соответствующие A_1(LO) и E(LO) фононам [3, 10, 11, 17, 18]. Малоинтенсивная линия с частотой 694 $см^{-1}$ ранее уверенно наблюдалась в спектре КРС номинально чистого кристалла $LiNbO_{3конг.}$ [3, 12, 15, 90, 91, 122, 129]. Ее интерпретация является предметом дискуссий [3, 90, 91]. Кроме того, при 100 К в спектре КРС

кристалла $LiNbO_{3конг.}$ рядом с линией с частотой 340 $см^{-1}$ ($3A_1(TO)$ нами обнаружена малоинтенсивная «лишняя» линия с частотой 327 $см^{-1}$ (не относящаяся к фундаментальному колебанию), которая при более высоких температурах, а также для легированных кристаллов, «замазана» эффектами структурного разупорядочения и не наблюдаема в спектре, рис. 6.19. В низкочастотной области в спектре КРС наблюдается малоинтенсивная линия с частотой 120 $см^{-1}$ (рис.6.13, рис. 6.19), интенсивность которой растет с температурой [3, 10, 15]. Эта линия соответствует колебаниям квазичастицы – двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю[5] [3]. В спектре высокоупорядоченных кристаллов $LiNbO_3$ эта линия расщеплена на две линии с частотами 104 и 119 $см^{-1}$, рис.6.13, рис. 6.19. Природа линии с частотой 120 $см^{-1}$ обсуждается также в работе [96].

Важно отметить, что лишние линии с частотами 209, 230, 298 $см^{-1}$ наблюдаются только в спектре КРС сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn(4,5 мол.% ZnO), $LiNbO_3$:Mg(5.01):Fe(0.005), $LiNbO_3$:Mg(5.1), $LiNbO_3$:Mg(5.3 мол.% MgO), рис. 6.18 [22]. Причем их интенсивность зависит от состава кристалла и возрастает при приближении концентрации легирующих элементов в кристалле к пороговому значению. В спектре номинально чистых кристаллов эти линии не наблюдаются.

Однако причин проявления «лишних» линий в спектре КРС нестехиометрических (номинально чистых и легированных) кристаллов $LiNbO_3$ может быть несколько. Это не только ошибки поляризационных измерений. Прежде всего, для дефектных и ангармоничных кристаллов, каким является кристалл $LiNbO_3$, характерно сильное фонон-фононное взаимодействие [3, 10, 11, 15, 96, 110, 111]. Это может привести не только к уширению линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, но и к появлению в спектре новых линий вследствие образования квазичастиц из взаимодействующих фононов (оптических и акустических) и смешивания однофононных состояний с двухфононными вследствие резонанса Ферми [3, 10, 11,130]. В процессах КРС и ИК-поглощения должны проявляться, прежде всего, квазичастицы с суммарным волновым вектором равным нулю [3, 10, 11, 109]. Регулирование условий ангармонического взаимодействия при этом можно осуществлять либо варьированием порядка расположения катионов в катионной подрешетке, либо изменением температуры [3, 10, 11, 15]. С повышением температуры максимумы 104 и 119 $см^{-1}$ сливаются в широкий максимум с частотой 120 $см^{-1}$, рис. 6.20, интенсивность которого возрастает как с увеличением беспорядка катионной подрешетки [3, 15], так и с увеличением температуры, рис. 6.19, что является подтверждением ангармонической природы проявления этих линий в спектре КРС.

Можно предположить, что в сильно легированных кристаллах происходит сокристаллизация фаз других ниобатов лития в виде микроструктур и кристаллы являются многофазными. Однако ни одна из возможных фаз других

---

[5] Наблюдаемая в спектре на рис. 6.19 малоинтенсивная линия с частотой 152 $см^{-1}$ соответствует фундаментальному колебанию 1E(TO) типа симметрии (таблица), запрещенному правилами отбора в геометрии рассеяния $Y(ZZ)\bar{Y}$, но проявляющемуся в этой геометрии вследствие эффекта ошибок поляризационных измерений.

ниобатов лития ($LiNb_3O_8$ или Li_3NbO_4), которые могут выпадать при кристаллизации метаниобата лития $LiNbO_3$ [3], не имеет в своем спектре КРС линий с частотами 209, 230, 298 или близких к ним [17, 18]. В тоже время, согласно данным работы [42], в виде микровключений возможно выпадение фазы $Li_6ZnNb_4O_{14}$.

Появление "лишних" линий в спектре КРС может быть обусловлено хаотическими нарушениями многочисленными точечными дефектами типа Nb_{Li}, Li_V и другими идеального упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси. Такие хаотические нарушения должны приводить, прежде всего, к дефазировке колебаний в кристалле [3, 10, 131-133]. При этом соответствующие атомы каждой элементарной ячейки кристалла перестают колебаться в фазе. При высоких концентрациях в структуре хаотически расположенных точечных дефектов Nb_{Li}, Li_V и других возможно «раскрытие» зоны Бриллюэна [131, 132]. Тогда наблюдению в спектре КРС с интенсивностью, пропорциональной концентрации дефектов, становятся доступными не только предельные (k_p=0) частоты оптических ветвей, но и другие частоты в зоне Бриллюэна, определяемые разбросом волнового вектора $|\Delta k| \sim 2\pi/l$ [131, 132]. Учитывая малую дисперсию оптических ветвей [3], это может привести к возникновению в спектре кристалла $LiNbO_3$ достаточно узких дополнительных ("лишних") линий, не предусмотренных правилами отбора для данной пространственной группы кристалла. Так, при уменьшении величины R=Li/Nb, как свидетельствуют многочисленные литературные данные (обзор дан в [3]), ширины линий спектра КРС номинально чистых кристаллов, отвечающие фундаментальным колебаниям решетки, а также ширины «лишних» линий в области 120 $см^{-1}$, соответствующих двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю, увеличиваются достаточно существенно, но спектр в целом полностью сохраняет свою индивидуальность [3, 10, 15].

Перечисленные выше факторы, а также увеличение количества пространственных дефектов в виде кластеров и микроструктур с искаженной по сравнению с кристаллической матрицей структурой (т.е. увеличение микронеоднородности кристалла), могут привести к существенным локальным изменениям симметрии кристалла. При этом в спектре КРС могут проявиться линии, соответствующих запрещенным акустическим (A_1 и E) и оптическим колебаниям A_2 типа симметрии. Искажения идеальной структуры кристалла $LiNbO_3$ особенно значительны при высоких концентрациях легирующих металлов, близких к пороговым значениям. Для таких сильно деформированных структур весь спектр фундаментальных колебаний кристалла должен кардинально уширяться и существенно деформироваться, что и наблюдается экспериментально, рис. 6.18. В этой связи интересно сравнить частоты 104, 119, 209, 230, 298, 694, 880 $см^{-1}$ (экспериментально наблюдаемых нами линий в спектре КРС нестехиометрических кристаллов $LiNbO_3$) с расчетными данными.

Динамика решетки кристалла $LiNbO_3$ анализировалась как первопринципными методами (ab initio) [110, 111], так и в приближении валентно-силового поля [112]. Наиболее приближенными к эксперименту получились результаты расчетов частот, форм колебаний, координат атомов и параметров элементарной ячейки, выполненные из первых принципов [110, 111]. Расчеты из первых принципов дают параметры элементарной ячейки

a=5,1378 A и c=13,4984 A, что всего на 2-3% меньше экспериментальных значений. Расхождение между вычисленными в работах [110, 111] и экспериментально наблюдаемыми нами частотами, соответствующими фундаментальным колебаниям A_1(TO) и E(TO) типов симметрии, не превышает 5%, что свидетельствует о высокой точности расчетов. Рассчитанные в работах [110, 111] из первых принципов частоты фундаментальных колебаний A_2 типа симметрии в центре зоны Бриллюэна (k=0), запрещенные правилами отбора для пространственной группы C_{3V}^6 (R3c) приведены в таблице 6.5 и помечены цифрой 2. Из таблицы 6.5 видно, что наблюдается удовлетворительное совпадение частот экспериментально наблюдаемых малоинтенсивных «лишних» линий с частотами 209, 230 и 880 $см^{-1}$ и рассчитанных из первых принципов частот колебаний $1A_2$, $2A_2$, $5A_2$ типа симметрии, соответственно. В тоже время между рассчитанными частотами $3A_2$ и $4A_2$ и экспериментально наблюдаемыми линиям с частотами 298 и 694 $см^{-1}$, соответственно, наблюдается серьезное расхождение, таблица 6.5. К сожалению, в приближении валентно-силового поля [112] невозможно вычислить запрещенные правилами отбора частоты колебаний A_2 типа симметрии.

Таким образом, в спектрах КРС сильно легированных кристаллов ниобата лития: $LiNbO_3$:Zn(4,5 мол.% ZnO), $LiNbO_3$:Mg(5.01):Fe(0.005), $LiNbO_3$:Mg(5.1), $LiNbO_3$:Mg(5.3 мол.% MgO) в геометрии рассеяния $Y(ZZ)\bar{Y}$ обнаружены малоинтенсивные «лишние» линии с частотами 209, 230, 298, 694, 880 $см^{-1}$, которые возможно соответствуют псевдоскалярным колебаниям кристаллической решетки A_2 типа симметрии. Однако расчеты из первых принципов, выполненные в работах [110, 112], не позволяют однозначно утверждать, что эти «лишние» линии могут соответствовать фундаментальным колебаниям A_2 типа симметрии, запрещенным правилами отбора для пространственной группы C_{3V}^6 (R3c). Тем не менее, их проявление в спектре, по нашему мнению, возможно при существенном искажении легирующими катионами (в области пороговых концентраций) локальной структуры кристаллов $LiNbO_3$, когда в структуре кристалла присутствуют кластеры со структурой, существенно отличающейся от структуры кристаллической матрицы и таких кластеров много. Из полученных экспериментальных данных следует также, что катионы Zn^{2+} вызывают более существенные локальные искажения структуры при более высоких концентрациях, чем катионы Mg^{2+}. В тоже время 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 имеют совсем иную природу. Наиболее вероятно, что они соответствуют двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю [3].

6.6. Преобразование широкополосного теплового излучения кристаллами $LiNbO_3$ разного состава

В данном разделе приведены результаты сравнительных исследований преобразования широкополосного теплового излучения монокристаллами ниобата лития стехиометрического состава (R=1), выращенными из расплава с 58,6 моль% Li_2O и из расплава конгруэнтного состава (R=Li/Nb=0,946) с добавлением флюса - 4,5 и 6,0 вес. % K_2O, из расплава конгруэнтного состава, а также монокристаллами конгруэнтного состава, легированными «нефоторефрактивными» катионами Zn^{2+}, Gd^{3+}, Er^{3+} [38]. Проблема преобразования широкополосного теплового излучения нелинейными оптическими кристаллами рассматривалась неоднократно, но до сих пор не потеряла своей актуальности. Несомненным преимуществом данного способа при преобразовании ИК излучения является отсутствие существенных искажений. При этом возможно достаточно эффективное преобразование теплового излучения при использовании не лазерной накачки [134-136]. Высокую эффективность преобразования широкополосного ИК излучения и отсутствие искажений авторы [135, 136] связывают с существованием перекрестных частотных и векторных взаимодействий при преобразовании излучения.

В экспериментах в качестве источника ИК излучения использовалась лампа накаливания с вольфрамовой нитью небольшого размера. Схема экспериментальной установки для преобразования широкополосного излучения показана на рис. 6.20. Изображение теплового объекта формировалось ИК объективом непосредственно в нелинейном оптическом кристалле, который преобразует изображение по спектру в видимую область. Изображение мнимое, что требует применения ИК-окуляра для создания действительного изображения [135]. Преобразованное в тепловизоре излучение через монохроматор МСД-2 попадает на фотоэлектронный умножитель ФЭУ-29. Сигнал с ФЭУ усиливается селективным усилителем У2-8, настроенным на частоту модуляции ИК излучения. Тепловизор, монохроматор и ФЭУ расположены в светонепроницаемой камере. Усиленный сигнал оцифровывается и вводится в компьютер. Для нормировки разработано специальное программное обеспечение [137]. ИК излучение распространялось в плоскости XY кристалла. При помощи пакета программ Mathcad проводилась нелинейная аппроксимация экспериментальных данных функцией Вейбула:

$$f(t) = \alpha_0 t_{\alpha 1} \exp(\alpha_2 t \alpha_3),$$

где α_i - числовые коэффициенты, определяемые при помощи нелинейной аппроксимации.

При этом из массива экспериментальных данных исключались горизонтальные участки. Система координат вводилась так, чтобы крайняя левая точка находилась в начале этой системы. В результате чего были определены четыре параметра $\alpha_{i,j}$ этой функции. Был выполнен расчет среднеквадратического отклонения экспериментальных точек от полученной функциональной зависимости. При помощи определенного интеграла от полученной функции определялась площадь под кривой (эффективность преобразования).

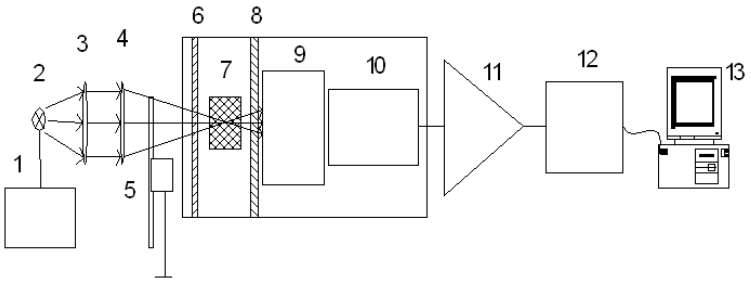


Рисунок 6.20. Схема экспериментальной установки. *1* – ЛАТР; *2* – источник ИК излучения; *3*, *4* – линзы (F=94 мм и F=220 мм); *5* – модулятор (150 Гц); *6* – светофильтр (КС-17); *7* – нелинейно-оптический кристалл; *8* – светофильтр (СЗС-21); *9* – дифракционный монохроматор МСД-2; *10* – ФЭУ-29; *11* – селективный усилитель У2-8; *12* – АЦП; *13* –компьютер

Преобразование широкополосного теплового излучения нелинейно-оптическими кристаллами характеризуется следующими параметрами: длиной волны, соответствующей максимуму интенсивности преобразованного излучения; площадью под кривой, преобразованного излучения (эффективность преобразования); шириной преобразованного спектра; формой преобразованного спектра [138]. Спектры преобразованного широкополосного излучения номинально чистыми монокристаллами ниобата лития конгруэнтного и стехиометрического составов, а также кристаллами конгруэнтного состава, легированными Zn^{2+}, Gd^{3+}, Er^{3+}, представлены на рис. 6.21. Из рис. 6.21 видно, что для всех монокристаллов форма преобразованного спектра практически одинакова, но при R=[Li]/[Nb]→1, а также при легировании, наблюдается смещение максимума интенсивности преобразованного излучения в более коротковолновую область. Так, для конгруэнтного кристалла максимум преобразованного излучения приходится на 520 нм, а для стехиометрического, выращенного из расплава с 58,6 мол.% Li_2O и отличающегося более упорядоченной катионной подрешеткой, более высокими эффектом фоторефракции и неоднородным показателем преломления вдоль полярной оси – на 495 нм. В тоже время при R→1 наблюдается уменьшение ширины преобразованного спектра, что можно объяснить более упорядоченным расположением структурных единиц катионной подрешетки в кристаллах стехиометрического состава по сравнению с кристаллами конгруэнтного состава.

Полученные результаты хорошо коррелируют с данными спектроскопии КРС. Соответствие кристаллической структуры кристалла ниобата лития стехиометрическому составу можно с высокой точностью определять по спектрам КРС [3, 16-18]. На рис.6.22 приведены спектры КРС монокристаллов $LiNbO_3$стех. и $LiNbO_3$стех.K_2O в низкочастотной области. Из рис.6.22 видно, что в спектре кристаллов с составом, отличным от стехиометрического, в геометрии рассеяния X(ZZ)Y (активны фононы A_1(TO) типа симметрии), наблюдается широкая линия с частотой ~120 $см^{-1}$, интенсивность которой почти на два порядка меньше интенсивности дублета, соответствующего полносимметричным фундаментальным колебаниям катионов Nb^{5+} и Li^{+} (254-274 $см^{-1}$), находящихся в кислородных октаэдрах структуры, вдоль полярной оси кристалла. В спектре КРС высокоупорядоченных кристаллов стехиометрического состава линия в области 120 $см^{-1}$ вообще не наблюдается [3, 16-18].

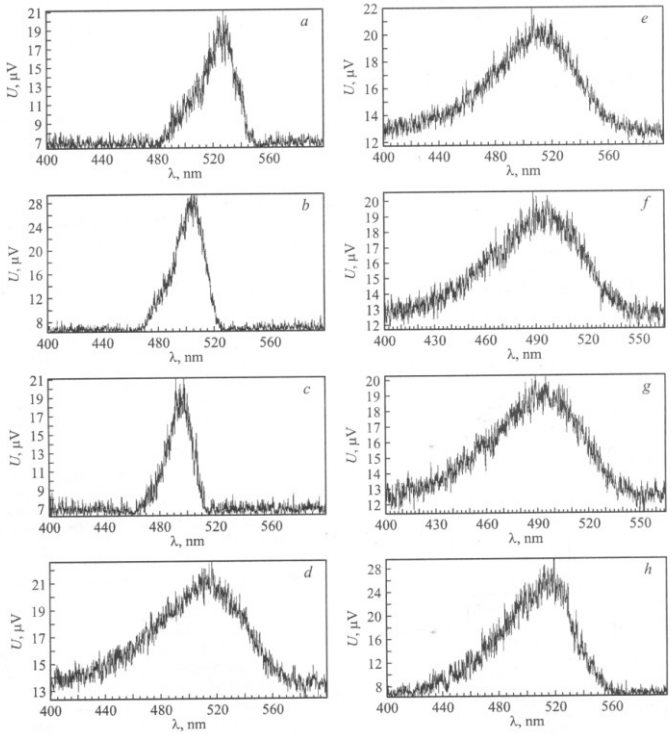


Рисунок 6.21. Спектр преобразованного излучения в кристаллах ниобата лития разного состава: *a* — $LiNbO_3$конг., *b* —$LiNbO_3$ стех. 6 мол. % K_2O, *c* —$LiNbO_3$ стех. 58.6 мол..% Li_2O), *d* — Er (5.6 мол. % Er_2O_3.), *e* — Gd (0.5), *f* — Zn (0.94), *g* — Zn (0.03, *h* — Zn (1.59 мол.% ZnO)

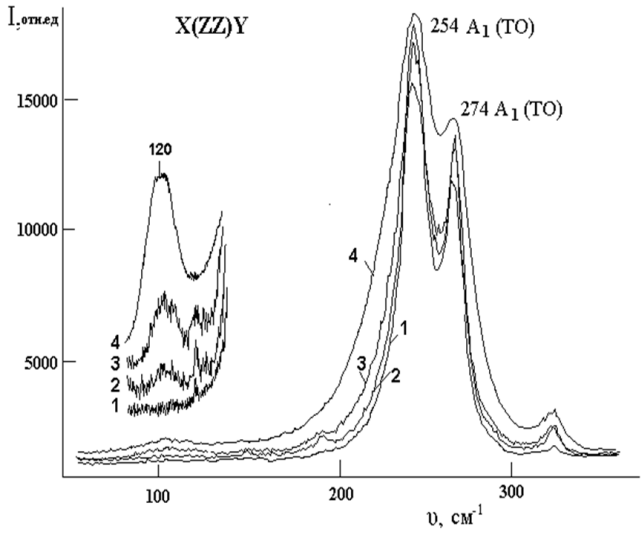


Рисунок 6.22. Фрагменты спектра КРС монокристаллов ниобата лития разного состава в низкочастотной области: *1* - $LiNbO_3$стех.; *2* - $LiNbO_3$стех. (6 мас. % K_2O); *3* - $LiNbO_3$стех.(4.5 мас. % K_2O); *4* - $LiNbO_3$конгр

Из рис. 6.22 (вставка) видно, что интенсивность линии с частотой 120 $см^{-1}$ равна нулю в спектре кристалла $LiNbO_3$стех. и отлична от нуля в спектре кристалла $LiNbO_3$стех.K_2O, что свидетельствует о незначительном отклонении состава этого кристалла от стехиометрического. Причем интенсивность этой линии возрастает при увеличении отклонении состава от стехиометрического с уменьшением содержания K_2O (рис.6.22), что свидетельствует о возрастании разупорядочения катионной подрешетки кристалла. При этом ширины линий с частотами 254 и 274 $см^{-1}$, соответствующие полносимметричным (A_1) колебаниям ионов Li^+ и Nb^{5+} в октаэдрах (рис.6.22), а также ширины линий, соответствующих колебаниям кислородных октаэдров NbO_6, больше в спектре кристалла $LiNbO_3$стех.K_2O [16], что надежно свидетельствует о меньшем порядке в расположении катионов Li^+, Nb^{5+} и вакансий вдоль полярной оси и более сильной деформации кислородных октаэдров в кристалле $LiNbO_3$стех.K_2O по сравнению с кристаллом $LiNbO_3$стех.

Внедрение в кристаллическую решетку монокристаллов конгруэнтного состава легирующих катионов Zn^{2+}, Gd^{3+}, Er^{3+} также дает смещение максимума интенсивности преобразованного излучения на 5-35 нм в более коротковолновую область спектра по сравнению с номинально чистым кристаллом, рис. 6.21. При этом с увеличением концентрации примеси Zn^{2+} величина смещения сначала увеличивается, а затем уменьшается. Это может быть, на наш взгляд, обусловлено наличием в кристаллах $LiNbO_3$:Zn области повышенного структурного упорядочения катионной подрешетки (см. раздел 6.2) при концентрациях Zn^{2+} 0,05÷0,94 мол.%. [19, 26]. При этом эффективность преобразования становится выше, чем для номинально чистых монокристаллов конгруэнтного состава и наблюдается концентрационная зависимость эффективности преобразования. Так, при увеличении содержания Zn^{2+} в кристалле конгруэнтного состава от 0.05 до 1.12 мол.% ZnO наблюдается линейная зависимость коэффициента преобразования от концентрации цинка. Результаты эффективности преобразования представлены в табл. 6.6. Для данных, представленных в табл. 6.6, погрешность аппроксимации не превышает 7 %. При этом угол и форма индикатрисы ФИРС, которые могут оказывать влияние на особенности преобразования, существенно зависят от концентрации легирующих катионов Zn^{2+}, Gd^{3+}, Er^{3+} в кристалле [12, 30, 38, 73].

Таким образом, легирование кристалла конгруэнтного состава «нефоторефрактивными» катионами Zn^{2+}, Gd^{3+}, Er^{3+} приводит к увеличению полуширины преобразованного широкополосного спектра и, как следствие - к увеличению коэффициента преобразования. Однако увеличение полуширины неизбежно должно приводить к искажениям при преобразовании излучения. Стехиометрические кристаллы в сравнении с конгруэнтными обладают меньшим коэффициентом преобразования и меньшей полушириной спектральной линии (табл. 6.6). На наш взгляд, это может быть обусловлено более высоким порядком в расположении структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси в стехиометрическом кристалле и состоянием электронной подсистемы кристаллов.

Таким образом, особенности спектра преобразованного ИК излучения определенно зависят от состава и упорядочения структурных единиц катионной подрешетки, от величины эффекта фоторефракции, а также от точности ориентации нелинейнооптического монокристалла ниобата лития. Параметры спектра преобразованного широкополосного излучения чувствительны к тонким изменениям структуры кристалла, в частности - к упорядочению структурных

единиц катионной подрешетки и наличию дефектов с локализованными электронами, определяющими величину эффекта фоторефракции. При этом наблюдается смещение максимума интенсивности преобразованного излучения в более коротковолновую область для кристаллов стехиометрического и близкого к стехиометрическому составов по сравнению с конгруэнтным кристаллом, а также для кристаллов конгруэнтного состава, легированных «нефоторефрактивными» катионами Zn^{2+}, Gd^{3+}, Er^{3+}. Наибольшее смещение характерно для стехиометрического кристалла $LiNbO_3$стех., выращенного из расплава с 58,5 мол.% Li_2O, обладающего наиболее упорядоченной катионной подрешеткой и повышенным содержанием дефектов с локализованными электронами по сравнению с другими исследованными кристаллами. В конгруэнтных кристаллах максимум преобразованного излучения приходится на 520 нм, а в стехиометрических – 495 нм. При этом наблюдается сужение спектра. Наименьшая ширина спектра (22 нм) наблюдается для строго стехиометрического кристалла $LiNbO_3$стех, обладающего наиболее упорядоченной катионной подрешеткой.

Таблица 6.6

Эффективность преобразования теплового широкополосного излученият в кристаллах ниобата лития разного состава

Образец	Площадь под кривой	Среднеквадратичное отклонение	Полуширина спектра, нм
$LiNbO_3$ конгр.	432.729	29.413	31
$LiNbO_{3стех.}$ (6 мол % K_2O)	591.095	26.503	24
$LiNbO_{3стех}$	306,663	22,366	22
$LiNbO_3$:Er (5.6 мол.%)	651.04	22.692	32
$LiNbO_3$:Gd (0,83 мол.%)	496.178	18.771	68
$LiNbO_3$:Zn (0,03мол.%)	358.68	19.165	60
$LiNbO_3$:Zn (0,05 мол.%)	423.731	19.29	59
$LiNbO_3$:Zn (0,94 мол.%)	502.375	22.232	64
$LiNbO_3$:Zn (1.12 мол.%)	503.347	23.072	63

6.7. Лазерно-индуцированные дефекты в стехиометрическом и легированном цинком кристаллах $LiNbO_3$.

Прямым следствием эффекта фоторефракции является ФИРС, которое, в отличие от других видов рассеяния света, является инерционным процессом [6, 12, 74, 75, 134-136]. Для кристаллов, отличающихся высоким эффектом фоторефракции, интегральная интенсивность ФИРС может достигать десятков процентов от интенсивности накачки [6, 74, 134, 136]. Прохождение лазерного излучения и картины ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$ с низким эффектом фоторефракции и высоким эффектом фоторефракции заметно различаются [12, 74, 75, 134-136]. В монокристаллах $LiNbO_3$ под действием лазерного излучения в освещенной области, вблизи лазерного трека, возникают статические и динамические (флуктуирующие) дефекты в виде микроструктур с показателем преломления, отличным от показателя преломления кристалла в отсутствие эффекта фоторефракции [70, 75]. На дефектах, наведенных лазерным излучением, происходит ФИРС. Рассеянный свет интерферирует с излучением накачки, образуя сложную картину минимумов и максимумов интенсивности – спекл-картину ФИРС [6, 68, 74, 75]. При этом наблюдается сильная деструкция лазерного луча в кристалле [6, 34, 41, 73, 74, 135, 136].

Актуальной задачей является разработка методов анализа картины ФИРС, отражающих характер и распределение в кристалле дефектов, наведенных лазерным излучением. Попытки анализа спекл-структуры картины ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$ с высоким фоторефрактивным эффектом в литературе предпринимались многократно [6, 74, 136]. Однако ввиду сложности картины анализ носил качественный характер. Характерной особенностью спекл-картины ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$ с низким эффектом фоторефракции является то, что картина является многослойной, с отчетливо выраженными границами между слоями [34, 68, 75], а ее общий вид и вид отдельных слоев носит явно выраженный фрактальный характер: она обладает самоподобием и, вследствие своей конечности, дробной размерностью, отличающейся от топологической [137]. Фрактальный (синергетический) метод в настоящее время широко применяется для анализа картин распределения кластерных дефектов в структуре различных твердотельных материалов [138, 139]. Однако, исследования лазерно-индуцированных дефектов путем фрактального анализа картин ФИРС, насколько нам известно, ранее не применялись.

Несомненный интерес для создания и отработки технологии оптических материалов на основе сегнетоэлектрического монокристалла ниобата лития представляет информация о ФИРС в зависимости от способа выращивания, от состава, структурных особенностей кристалла и мощности возбуждающего лазерного излучения. При этом послойный анализ картин ФИРС даст возможность выделить вклады различных энергетических процессов в механизмы формирования и взаимодействия дефектов, наведенных лазерным излучением в кристалле, а анализ динамики развития слоев картины ФИРС может дать информацию о перераспределении лазерно-индуцированных дефектов в кристалле.

В данном разделе представлены результаты применения метода фрактального анализа для сравнительного исследования картин ФИРС в монокристаллах LiNbO3 стехиометрического состава (Li/Nb=1), выращенных двумя способами: из расплава, содержащего 58.6% Li_2O ($LiNbO_3$стех) и из конгруэнтного расплава с добавлением щелочного флюса K2O ($LiNbO_3$стех.K_2O), а также монокристаллов $LiNbO_3$:Zn [140- 142].

Каждая картина ФИРС обрабатывалась для выделения слоев ФИРС программой GIMP 2.6.12. Изображение каждого слоя выделялось из общей картины ФИРС и биномизировалась. Неосвещенный участок кристалла на картине ФИРС не обрабатывался, поскольку он не несет информации о ФИРС. Соответственно, его фрактальная размерность не рассматривалась.

Для фрактального анализа картин ФИРС была выбрана размерность Минковского, для которой существует однозначный механизм получения [137]. Размерность Минковского (D) вычислялась по формуле

$$\mathbf{D} = \lim_{r \to 0} -\frac{ln\mathbf{N}}{ln\mathbf{r}},$$

где N - минимальное число множеств диаметра r, которыми можно покрыть исследуемое множество.

Фрактальная размерность вычислялась в программе Fractalyse 2.4.1 по методу покрытия решеткой. Согласно методу, черно-белая картина слоя ФИРС покрывается решеткой с размером стороны в 1 пиксель, вычисляется количество непустых клеток решетки, затем сторона решетки увеличивается до 2 пикселей. Когда сторона решетки увеличивается до размера всей картины, строится зависимость количества непустых клеток от размера стороны квадрата решетки. График зависимости аппроксимируется формулой

$$y = a*x^d+c,$$

где y – размер клетки решетки, x – количество непустых клеток данного размера, a и c – подгоночные коэффициенты, степенной показатель d – фрактальная размерность.

Изменение фрактальной размерности показывает изменение сложности системы [137]. Под увеличением сложности системы подразумевается такое изменение состояния системы, при котором происходит уменьшение производства энтропии [137, 143-145]. Так как рассматриваемой системой являются все лазерно-индуцированные дефекты, принадлежащие исследуемому слою ФИРС, то это означает усложнение изображения слоя. Точки в каждом слое картине ФИРС стоят отдельно, «слипаются» по две-три или образуют большие связные области. Кроме того, слои ФИРС ограничены в пространстве, и их размер определяется расстоянием от лазерного луча. Следовательно, перераспределение точечных лазерно-индуцированных дефектов в слое не приведет к существенному изменению общего вида картины или существенному изменению характеристик фрактала [137, 143]. Наиболее вероятным представляется сопоставление изменения концентрации лазерно-индуцированных дефектов в слое изменению его фрактальной размерности. Достоинством данного подхода является то, что фрактальная размерность каждого слоя картины ФИРС отображает информацию о каждой точке картины, принадлежащей именно этому слою. Погрешность метода составила ±5%.

6.7.1. Фрактальный анализ картин ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$стех. и $LiNbO_3$стех.K_2O

На рис. 6.23 а,б приведены фотографии микроструктурных дефектов, наведенных лазерным излучением в стехиометрическом кристалле $LiNbO_3$ при эффекте фоторефракции и лазерном пробое [70, 142]. В месте прохождения лазерного луча (треке) с входной мощностью 35 и 160 мВт в кристаллах $LiNbO_3$стех. и $LiNbO_3$стех.K_2O происходит изменение показателей преломления, а в некоторой достаточно широкой области вблизи лазерного луча, достигающей нескольких миллиметров, при этом появляются наведенные лазерным излучением дефекты (статические и динамические - мерцающие), в виде микроструктур, с измененным показателем преломления, рис. 6.23, а. При мощности лазерного излучения более 500 мВт наступает лазерный пробой («laser-induced damage»), рис. 6.23,б. При этом картины распределения в объеме кристалла лазерно-индуцированных статических дефектов при «optical damage» и «laser-induced damage» похожи (рис. 6.23, а,б).

В кристаллах $LiNbO_3$стех. и $LiNbO_3$стех.K_2O со временем наблюдается поэтапное раскрытие всех трех слоев спекл-картины ФИРС [12, 68]. В первую секунду облучения излучение на выходе из кристалла выглядит как единое пятно в виде окружности (центральное пятно - первый слой спекл-структуры ФИРС), рис.6.24,а. Но в дальнейшем, в течение ~ 60с, после начала облучения происходит полное раскрытие индикатрисы ФИРС в виде овала («восьмерки»), ориентированного вдоль полярной оси кристалла. В положительном направлении полярной оси наблюдается больший «лепесток восьмерки» индикатрисы ФИРС, а в отрицательном направлении - меньший. Оба лепестка имеют три слоя (1, 2,3) и каждый слой также имеет свою четко выраженную зернистую спекл-структуру, рис. 6.24, а. Размеры зерен в «лепестках восьмерки» различаются в зависимости от величины угла рассеяния θ. При удалении от оси индикатрисы ФИРС (с увеличением угла θ) зерна спекл-структуры уменьшаются в размерах. Характерно то, что сначала раскрывается второй слой, соответствующий ФИРС на статических дефектах, наведенных лазерным излучением и, только затем раскрывается третий слой, соответствующий ФИРС на флуктуирующих (мерцающих) дефектах, также наведенных лазерным излучением [12, 68, 70]. При этом центральное пятно также трансформируется в овал, в котором может наблюдаться своя структура.

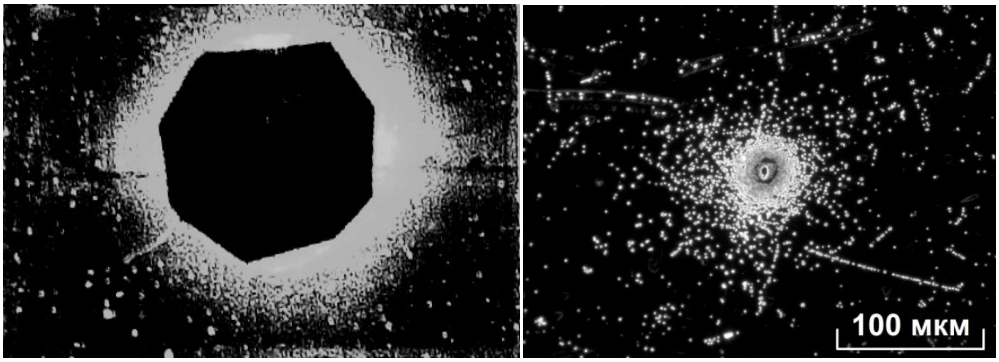


Рисунок 6.23. Микроструктурные дефекты, наведенные лазерным излучением, в кристалле $LiNbO_3$ при эффекте фоторефракции (*а*) и лазерном пробое в кристалле (*б*). Полярная ось Z и луч лазера направлены перпендикулярно плоскости рисунка

Вид картины ФИРС в виде «восьмерки» обусловлен двулучепреломлением лазерного луча в кристалле при распространении его перпендикулярно полярной оси Z [34, 71], а асимметрия - наличием выделенного направления – полярной оси. При этом вид картины ФИРС для конкретного кристалла зависит от разницы значений показателей преломления $\Delta n=n_o-n_e$ и энергий E обыкновенного (n_o) и необыкновенного (n_e) лучей [34, 71].

На раскрытых картинах ФИРС, как при P=35, так и при P=160 мВт, в кристаллах $LiNbO_3$стех. $LiNbO_3$стех.K_2O отчетливо видны все три слоя картины ФИРС, рис.6.24, а. В первом слое (в лазерном пятне), вследствие поступления большого количества энергии, показатель преломления изменен полностью на всем пути прохождения лазерного луча[6]. Во втором слое картина

[6] При малых мощностях лазерного излучения можно наблюдать прерывистую (точечную) структуру лазерного луча в кристалле, напоминающую второй слой спектр-структуры ФИРС [10].

ФИРС является статической и представляет собой множество отдельных светящихся точек, соответствующих рассеянию на лазерно-индуцированых дефектах (микроструктурах) с измененным (статическим) показателем преломления. Третий слой картины ФИРС представляет собой мерцающие точки и носит динамический характер. Этот слой соответствует рассеянию излучения на динамических (флуктуирующих) дефектах с флуктуирующим показателем преломления, наведенных лазерным излучением [68, 70] .

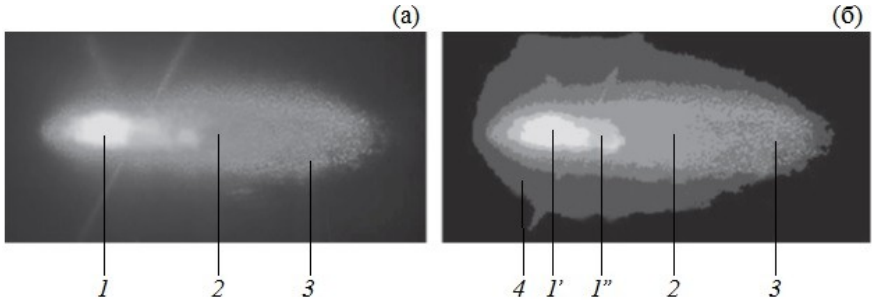


Рисунок 6.24. Исходное (*а*) и разделенное на уровни освещенности (*б)* изображение картины ФИРС кристалла $LiNbO_3$стех.K_2O под воздействием лазерного излучения мощностью 160 мВт через 60 с после начала облучения. *1*, *2*, *3* – первый, второй, третий слои ФИРС соответственно. *1*' – уровень освещенности, выделенный из первого слоя ФИРС соответствующий нерассеянному лазерному лучу. *1*" – уровень освещенности, выделенный из первого слоя ФИРС, соответствующий первому, самому яркому слою рассеянного излучения, в котором показатель преломления полностью изменен. *4* – уровень освещенности, соответствующий освещенной области кристалла вокруг третьего слоя ФИРС

Вид спекл-структуры ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$стех. $LiNbO_3$стех.K_2O является характерным для кристаллов ниобата лития, отличающихся низким эффектом фоторефракции [12, 20, 31, 34--37, 73]. И все же спекл-структуры ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$стех. и $LiNbO_3$стехK_2O, выращенных разными способами, имеют свои тонкие особенности, по которым можно исследовать отличия микро- и макронеоднородности кристаллов, дефекты и фоторефрактивные свойства. Эти особенности уверенно выявляются путем обработки картин ФИРС методом фрактального анализа. На рис. 6.24, б показаны результаты цифровой обработки картин ФИРС, необходимой для их исследования методом фрактального анализа по описанной выше методике. Цифровая обработка позволила выявить следующее. Прежде всего, оказалось, что самое яркое пятно в центре картины ФИРС (первый слой ФИРС), по уровню освещенности, в свою очередь, разделяется на два слоя (I’ и I”), соответствующих прохождению обыкновенного и необыкновенного лучей [71] и, кроме того, на картине ФИРС отчетливо проявляются промежуточные слои между основными слоями спекл-картины, рис 6.24, b. В работах [68, 71] первый слой ФИРС был описан как ФИРС на лазерном треке. Однако выявленный без помощи цифровой обработки первый слой ФИРС оказался состоящим из двух уровней освещенности. Чтобы не вносить изменения в уже принятую терминологию, уровень освещенности I’ на рис. 6.24,б было предложено признать

соответствующим лазерному лучу. То есть центральное пятно I'на рис. 6.24,б является местом выхода на поверхность остаточной (нерассеянной) мощности лазерного луча. Можно предположить, что уровень освещенности I"на рис. 6.24,б – это первый слой непосредственно рассеянного излучения, т.е. объем кристалла, в котором полностью изменен показатель преломления из-за близости лазерного луча. В объеме кристалла, соответствующего уровню освещенности I"на рис.6. 24б, показатель преломления изменен полностью, так как из лазерного луча в этот слой поступает достаточное количество энергии, необходимое, чтобы фоторефрактивный эффект проявился в каждой точке объема кристалла, принадлежащего этому уровню.

В третьем, самом дальнем от лазерного трека слое ФИРС (рис.6.24б), энергии достаточно для проявления фоторефрактивного эффекта только в отдельных точках кристалла и только на ограниченное время - третий слой ФИРС является «мерцающим». Однако, согласно принципу Гюйгенса-Френеля, третий слой ФИРС является источником вторичных волн, которые освещают некоторый объем вокруг себя. Таким образом, формируется еще один уровень освещенности при цифровом разделении картин ФИРС (рис.6.24б). Однако в этом переходном освещенном слое уже недостаточно энергии для возбуждения фоторефрактивного эффекта, и его фрактальная размерность не рассматривалась.

Из рис. 6.25 и рис. 6.26 видно, что с увеличением времени и мощности засветки вид спекл-структуры картины ФИРС (форма, контраст и интенсивность ее слоев), угол θ раскрытия индикатрисы ФИРС существенно изменяются. Зависимости фрактальной размерности лазерного луча (I'), первого (I"), второго и третьего слоев спекл-структуры ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$стех, $LiNbO_3$стехK_2O от времени представлены на рис. 6.26 а, в, г. На рис. 6.26, б для сравнения приведены также зависимости угла θ раскрытия индикатрисы третьего слоя спекл-структуры ФИРС от времени. Из сравнения рис. 6.25, б и рис. 6.26,г отчетливо видна общая корреляция между изменением во времени фрактальной размерности D третьего слоя ФИРС и углом θ раскрытия индикатрисы спекл-структуры ФИРС. Это можно объяснить тем фактом, что угол θ раскрытия индикатрисы ФИРС определяется по раскрытию третьего слоя картины ФИРС, формируемой флуктуирующими (мерцающими на картине ФИРС) фотоиндуцированными дефектами. Однако динамика изменения D третьего слоя картины ФИРС всех исследованных образцов при мощности возбуждающего излучения 35 мВт и 160 мВт имеет некоторые особенности (рис. 6.26г), которые не отображаются на кривых зависимости θ от времени, рис.6.26б. Для кристалла $LiNbO_3$стех при мощности 160 мВт наблюдается плавное уменьшение угла θ раскрытия индикатрисы спекл-структуры ФИРС после минуты воздействия лазерного излучения, рис. 6.26b. Данный эффект можно объяснить уменьшением фоторефрактивного эффекта вследствие нагрева кристалла лазерным излучением. При мощности излучения в 35 мВт уменьшение угла раскрытия индикатрисы ФИРС практически не наблюдается, рис. 6.26 b. Однако из рисунка 6.26 г видно также, что фрактальная размерность третьего слоя спекл-структуры ФИРС в кристалле $LiNbO_3$стех. все же незначительно увеличивается, начиная со 180-й секунды облучения лазером как мощностью 160 мВт, так и мощностью 35 мВт, что может быть также обусловлено незначительным нагревом кристалла лазерным излучением. Для кристаллов $LiNbO_3$стехK_2O наблюдается увеличение

фрактальной размерности D во времени в период с 90-й по 120-ю секунду облучения, как при мощности возбуждения 35 мВт, так и при 160 мВт (рис. 6.26г), что не зафиксировала динамика изменения угла раскрытия ФИРС, рис. 6.26b,. Возможно, что это связано с тем, что динамика угла раскрытия индикатрисы ФИРС отражает изменения во времени, происходящие только в третьем слое спекл-структуры. Тогда как динамика изменения фрактальной размерности D отражает динамику изменения концентрации лазерно-индуцированных дефектов во всех слоях ФИРС по отдельности.

Явно выраженное уменьшение фрактальной размерности в третьем слое ФИРС (рис. 6.26г) к 60-й секунде воздействия лазерного луча на кристаллы $LiNbO_3$стех и $LiNbO_3$стехK_2O при мощностях лазерного излучения 35 и 160 мВт свидетельствует об уменьшении самоподобия [137, 143], следовательно – об упорядоченности расположения лазерно-индуцированных дефектов кристалла, проявляющихся в этом слое картины ФИРС. Так как каждый слой ФИРС ограничен в объеме, снижение упорядоченности лазерно-индуцированных дефектов в кристалле означает снижение их количества. Следовательно, можно сделать вывод, что с раскрытием картины ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$стех, $LiNbO_3$стехK_2O концентрация дефектов, проявляющихся в третьем слое картины ФИРС, снижается до определенного порогового значения. Таким образом, к 60-й секунде воздействия лазерного излучения мощностью 35-160 мВт на кристаллы $LiNbO_3$стех и $LiNbO_3$стехK_2O в третьем слое картины ФИРС возникает локальное равновесие, обусловленное равенством между количеством поступающей в слой ФИРС энергии и расходующейся энергии на создание в кристалле лазерно-индуцированных дефектов и рассеяния излучения на них. Таким образом, в отличие от метода исследования ФИРС по измерению во времени угла θ раскрытия угла спекл-структуры ФИРС [6, 12, 34], исследование динамики во времени фрактальной размерности различных слоев картины ФИРС позволяет регистрировать особенности изменения во времени упорядоченности лазерно-индуцированных дефектов в кристалле.

Также видно, что для кристалла $LiNbO_3$стехK_2O, как для мощности возбуждающего лазерного луча 35 мВт, так и для мощности 160 мВт, наблюдается перекачка энергии возбуждения лазерно-индуцированных дефектов из первого слоя картины ФИРС (пик на 30-60 сек, рис. 6.26а) в третий слой (пик на 90-120 сек, рис. 6.26г). Перекачка энергии особенно заметна при мощности лазерного излучения в 160мВт. При действии на кристалл более слабого излучения в 35 мВт перекачка осуществляется волной – сначала увеличивается фрактальная размерность в первом слое (рис. 6.26а), потом в первом слое она падает, но затем увеличивается ненадолго и фрактальная размерность в третьем слое (рис. 6.26г). При этом второй слой картины ФИРС резких изменений не испытывает (рис. 6.26в). Вполне возможно, как при воздействии лазерного излучения на кристалл второй слой ФИРС передает световой удар дальше, сам при этом не изменяясь.

Однако такая перекачка энергии между слоями не наблюдается для кристалла $LiNbO_3$стех. Это может быть связано с разными механизмами электронной проводимости (поляронным или прыжковым) и, соответственно, с разными подвижностями электронных носителей для кристаллов $LiNbO_3$стехK_2O и $LiNbO_3$стех., если рассматривать аналогию с конгруэнтным

кристаллом $LiNbO_3$ (Li/Nb=0,946) [146, 147]. Как известно, при T<450 K существенный вклад в проводимость конгруэнтных кристаллов $LiNbO_3$, помимо электронов, генерируемых неконтролируемыми (следовыми) примесями переходных металлов с переменной валентностью и вносящих свой вклад в транспорт заряда по механизму прыжковой проводимости, вносят протоны и поляроны малого радиуса [146, 147].

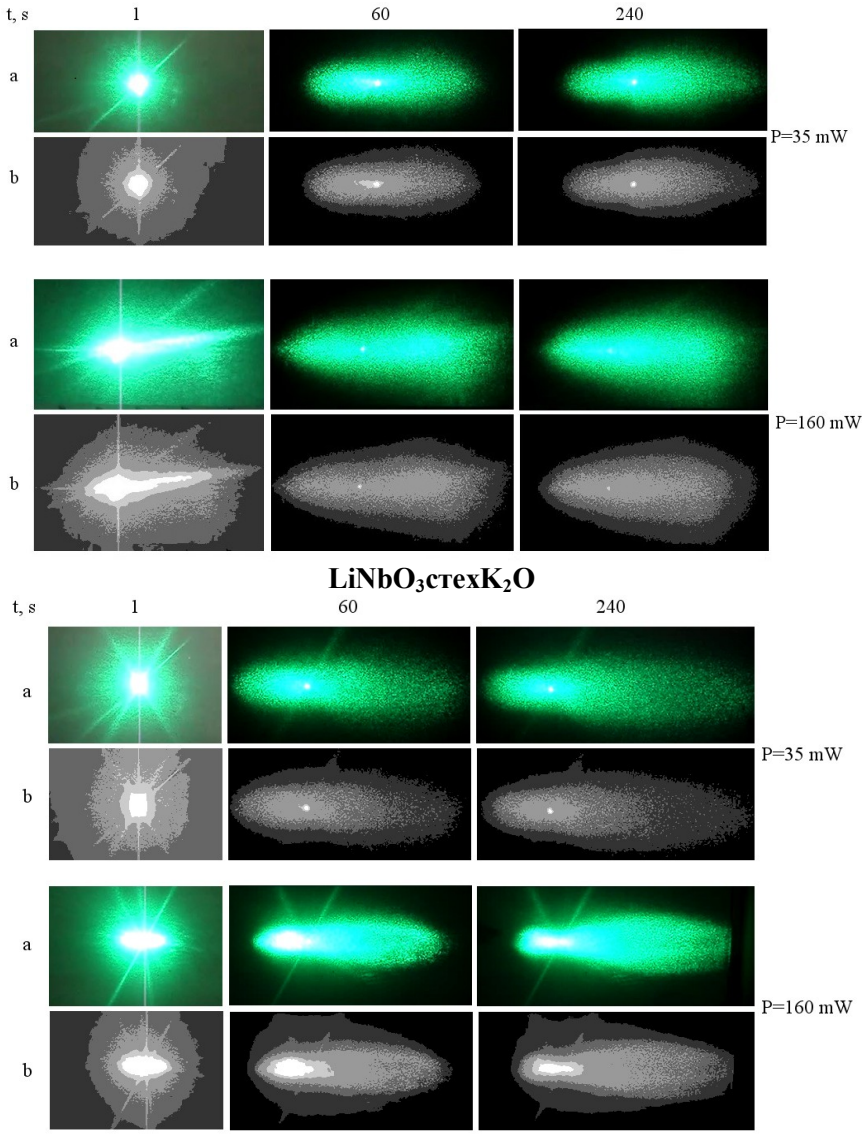


Рисунок 6.25. Динамика изменения во времени спекл-картины ФИРС в монокристаллах $LiNbO_3$стех и $LiNbO_3$стехK_2O при мощности возбуждающего лазерного излучения на входе в кристалл в 35 и 160 мВт. *а* – оригинальные фотографии. *б* – фотографии на которых с помощью цифровой обработки выделены отдельные уровни освещенности.

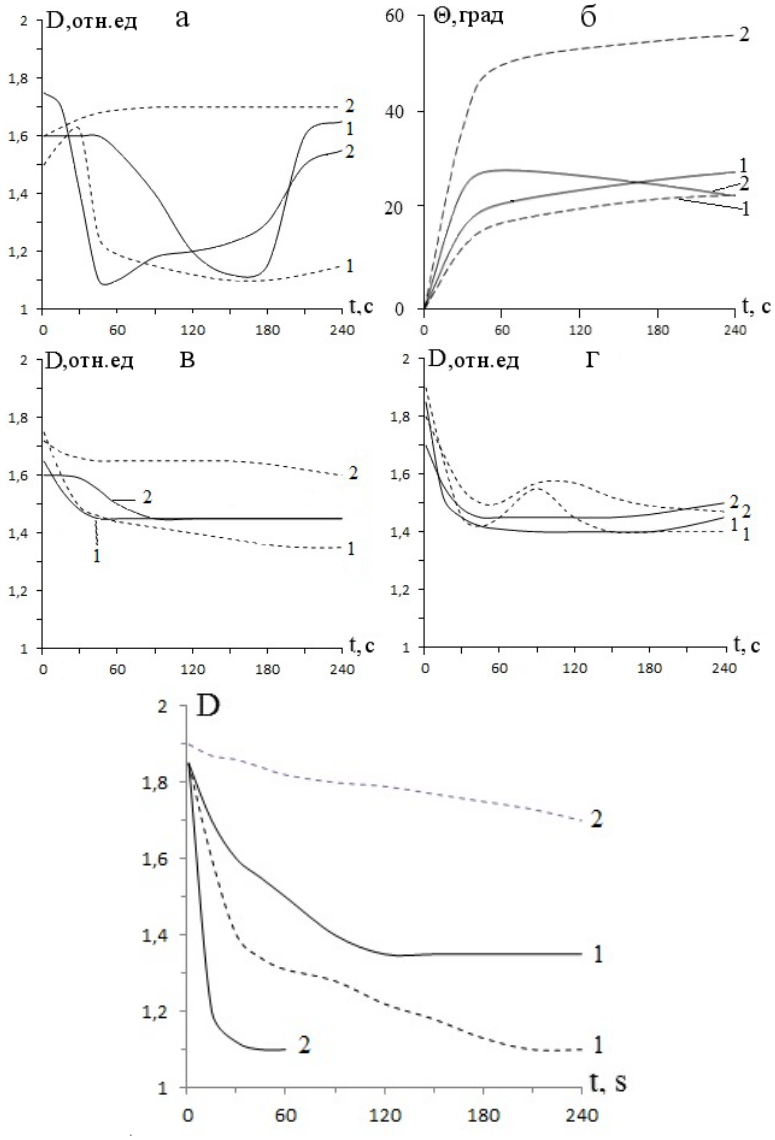


Рисунок 6.26. *а*, *б*, *г* – динамика изменения фрактальной размерности (D) во времени (t) первого (I”), второго и третьего слоев спекл-структуры картины ФИРС, соответственно. *д* – зависимость угла Θ раскрытия спекл-структуры ФИРС от времени. Монокристаллы $LiNbO_3$стех – сплошные линии, монокристаллы $LiNbO_3$стехK_2O – пунктирные линии. λ_0=530 нм, P= 35 мВт (*1*) и 160 мВт (*2*)

Отсутствие отклика во втором слое картины ФИРС пока не имеет однозначного объяснения, но может быть связано с рекомбинацией фотоиндуцированных дефектов вследствие их высокой плотности во втором слое ФИРС. Резкое уменьшение концентрации лазерно-индуцированных дефектов в первом слое (I”) картины ФИРС на 60-180 секунде облучения (рис. 6.26а) для кристалла $LiNbO_3$стех при обеих мощностях возбуждения (35 и 160 мВт) и для кристалла $LiNbO_3$стехK_2O при 35 мВт можно объяснить

возбуждением и дрейфом заряженных лазерно-индуцированных дефектов. Отсутствие такого уменьшения для кристалла $LiNbO_3$стехK_2O под действием лазерного излучения в 160 мВт можно объяснить наличием при таких условиях достаточного количества энергии, для того чтобы возбуждение лазерно-индуцированных дефектов в слое проходило без падения их концентрации, а также, как уже было сказано выше, отличной от кристалла $LiNbO_3$стех подвижностью электронных носителей.

С точки зрения перекачки энергии между обыкновенным и необыкновенным лучами и рассеянным светом представляет интерес исследовать динамику изменения во времени фрактальной размерности светового пятна, соответствующего месту выхода лазерного луча из кристалла (I'), при различных мощностях лазерного излучения. Из рис. 6.26д видно, что как для кристалла $LiNbO_3$стех, так и для кристалла $LiNbO_3$стехK_2O при мощностях 35 и 160 мВт характерно уменьшение со временем фрактальной размерности D лазерного пятна (I') на выходе из кристалла. Лазерное пятно (I') на выходе из кристаллов $LiNbO_3$стех. и $LiNbO_3$стех.K_2O при мощностях засветки 35 и 160 мВт, хотя и имеет свою структуру [10], но в отличие от второго и третьего слоя спекл-структуры картины ФИРС практически сплошное и не обладает явно выраженной спекл-структурой. Так как фрактальная размерность точки равна 1, то уменьшение фрактальной размерности лазерного пятна (I') со временем (рис. 6.26д) означает уменьшение его размеров и уменьшение его структурированности (сложности), то есть приближение к идеальному кругу, что действительно наблюдается экспериментально, рис. 6.24, рис.6.25. Такое поведение лазерного пятна со временем может быть следствием перекачки энергии из обыкновенного луча в необыкновенный и в рассеянный свет [74, 76, 135, 136]. В таком случае должны присутствовать признаки увеличения концентрации лазерно-индуцированных дефектов в кристалле, проявляющиеся в слоях ФИРС со второго и выше.

Действительно, такое увеличение наблюдается для $LiNbO_3$стехK_2O, рис. 6.26. При воздействии лазерным лучом мощностью 35 мВт увеличение фрактальной размерности первого (I") слоя ФИРС (рис. 6.26а), означающее увеличение концентрации лазерно-индуцированных дефектов в первом слое (I"), происходит скачком к 30-й секунде. Это особенно заметно при резком уменьшении к 30-й секунде фрактальной размерности пятна лазерного луча (I") на выходной грани кристалла. Однако уже к 60-й секунде фрактальная размерность первого (I") слоя ФИРС резко падает (рис. 6.26а). При этом в третьем слое ФИРС для кристалла $LiNbO_3$стехK_2O под воздействием лазерного излучения мощностью 35 мВт наблюдается временное увеличение фрактальной размерности (рис 6.26г) на 60-й секунде воздействия лазерного излучения, при сохранении динамики плавного уменьшения фрактальной размерности второго слоя ФИРС (рис. 6.26 в).

При воздействии лазерным лучом мощностью 160 мВт на кристалл $LiNbO_3$стехK_2O происходит плавное увеличение фрактальной размерности первого (I") слоя ФИРС к 60-й секунде облучения (рис. 6.26а), в то время как фрактальная размерность D пятна лазерного луча (I') на выходной грани кристалла плавно уменьшается все время, рис.6.26д. После 60-й секунды облучения фрактальная размерность первого (I") слоя ФИРС кристалла $LiNbO_3$стехK_2O под воздействием лазерного излучения мощностью 160 мВт

выходит на плато, рис. 6.26а. Кроме того, в третьем слое ФИРС кристалла $LiNbO_3$стехK_2O под воздействием лазерного излучения мощностью 160 мВт наблюдается увеличение фрактальной размерности с 60-й по 150-ю секунду облучения, рис. 6.26г. Величина этого увеличения такая же, как при воздействием излучения мощностью 35 мВт (рис. 6.26 г), но оно сохраняется более продолжительное время. Динамика изменения фрактальной размерности второго слоя ФИРС кристалла $LiNbO_3$стехK_2O под воздействием лазерного излучения мощностью 160 мВт не претерпевает никаких существенных изменений и остается такой же плавной, как для кристалла $LiNbO_3$стехK_2O под воздействием лазерного излучения мощностью 35 мВт, рис.6.26 в.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в кристалле $LiNbO_3$стехK_2O, видимо, энергия необыкновенного луча полностью и обыкновенного луча частично перекачивается в статические и флуктуирующие дефекты, проявляющиеся во втором и третьем слоях картины ФИРС. Однако при этом концентрация лазерно-индуцированных дефектов, проявляющихся во втором слое картины ФИРС, остается неизменной. Плавное уменьшение фрактальной размерности второго слоя ФИРС кристалла $LiNbO_3$стехK_2O во времени можно объяснить увеличением объема, занимаемого слоем, вследствие дрейфа и диффузии носителей заряда, следовательно, можно говорить об увеличении площади второго слоя ФИРС.

Однако для кристаллов $LiNbO_3$стех. зависимости для D, характерной для кристалла $LiNbO_3$стехK_2O, не наблюдается ни в одном из слоев. Напротив, в первом (I") слое ФИРС величина D для кристалла $LiNbO_3$стех претерпевает совершенно другие изменения, рис. 6.26а. Как и для первого (I") слоя кристалла $LiNbO_3$стехK_2O, для кристалла $LiNbO_3$стех под воздействием лазерного излучения мощностью 35 мВт, наблюдается значительное уменьшение величины D к 45-й секунде облучения (рис. 6.26а) и в дальнейшем значения фрактальной размерности остаются низкими вплоть до 180-210 сек облучения, после чего она снова резко увеличивается. Стоит отметить, что в процессе облучения кристалла $LiNbO_3$стех лазерным излучением мощностью 160 мВт к 60-й секунде облучения пятно лазерного луча (I') исчезает, лазерный луч полностью рассеивается (диссипирует в кристалле), рис. 6.24, рис.6.26д. При этом на 90-й секунде облучения в первом (I") слое картины ФИРС кристалла $LiNbO_3$стех под действием лазерного излучения мощностью 160 мВт фрактальная размерность незначительно увеличивается (рис. 6.26 а) и далее остается на том же уровне до 180-й секунды облучения.

Таким образом, особенности перекачки энергии между обыкновенным и необыкновенным лучами в кристаллах $LiNbO_3$стех. $LiNbO_3$стехK_2O заметно отличаются. Для кристалла $LiNbO_3$стех. резкое снижение значения фрактальной размерности пятна лазерного луча (I') на выходной грани кристалла, свидетельствующее о почти полной диссипации необыкновенного луча в кристалле, не сопровождается сколь-нибудь заметным увеличением значения фрактальной размерности в трех основных слоях ФИРС. Это приводит к выводу, что в кристаллах $LiNbO_3$стех. механизм фотоиндуцированного рассеяния лазерного излучения более эффективный и более быстродействующий, что возможно, указывает на прыжковый механизм электронного транспорта заряда, характеризующийся более высокой подвижностью носителей, чем поляронный механизм. Заметное увеличение концентрации

лазерно-индуцированных дефектов в слоях ФИРС, отображаемое в увеличении значения их фрактальной размерности, присутствует только в том случае, когда вся остаточная мощность и обыкновенного, и необыкновенного (I') лучей перекачивается в рассеянный свет за короткий (порядка секунды) период времени. Тогда как для кристаллов $LiNbO_3$стехK_2O рассеяние обыкновенного и необыкновенного лучей сопровождается волной увеличения концентрации лазерно-индуцированных дефектов сначала в первом (I"), а потом в третьем слоях ФИРС. Следовательно, присутствует процесс, поглощающий рассеянную энергию во всем объеме первого слоя ФИРС, который не передается ни второму, ни третьему слоям ФИРС. Такое отличие в поведении может быть связано с отличием дефектной структуры кристаллов $LiNbO_3$стех и $LiNbO_3$стехK_2O. В последних, как правило, наблюдается незначительное отклонение от стехиометрии и вследствие этого присутствие незначительного количества антиструктурных дефектов Nb^{4+}_{Li}, обусловливающих возникновение поляронов малого радиуса, обладающих меньшей подвижностью по сравнению с электронами проводимости.

6.7.2. Фрактальный анализ картин ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$:Zn

На рис. 6.27 показан вид спекл-структуры кристаллов $LiNbO_3$:Zn(0.03- 1.59 мол.%) после их цифровой обработки. На рис. 6.28 подробно крупным планом показаны различные слои картины ФИРС для кристаллов $LiNbO_{3стех.}$ и $LiNbO_3$:Zn(0.94 мол.%). Из рис. 6.27 видно, что спектр структуры картин ФИРС в кристаллах, легированных цинком, имеют тонкие особенности, по которым можно исследовать микро- и макронеоднородность кристаллов, дефекты, а также фоторефрактивные свойства. Особенности спекл-структуры картины ФИРС конкретного кристалла определяются, очевидно, особенностями дефектов с локализованными на них электронами, структурой и величиной эффекта фоторефракции [6, 12, 34, 74, 135, 136, 148, 149]. Однако для кристалла любого состава ФИРС имеет вид асимметричной восьмерки (или эллипса), больший лепесток которой направлен в положительном направлении полярной оси Z [6, 12]. Такая картина ФИРС обусловлена преобладанием в кристалле $LiNbO_3$ диффузионного механизма перераспределения заряда по дефектным центрам над фотогальваническим механизмом [32, 33, 74, 136, 148, 149], а также двулучепреломлением лазерного луча при распространении его перпендикулярно полярной оси Z. [71]. При этом вид картины ФИРС для конкретного кристалла зависит от разницы показателей преломления и энергий обыкновенного и необыкновенного лучей [71, 34].

Картина ФИРС в кристалле $LiNbO_3$ любого состава имеет трехслойную спекл-структуру[68]. Типичный вид трехслойной спекл-структуры подробно показан на рис. 6.28. Первый слой спекл-структуры – собственно обыкновенный (1') или необыкновенный (1") лазерный лучи в кристалле, также имеющие свою структуру [68, 73][7]. В первом слое показатель преломления изменен полностью на всем пути прохождения лазерного луча. Во втором слое картина

[7] Для кристалла $LiNbO_{3стех.}$, обладающего гораздо более сильным эффектом фоторефракции, чем кристаллы $LiNbO_3$:Zn, двулучепредломление, ввиду деструкции лазерного луча,в явном виде не проявляется, поскольку оно «замазано эффектом фоторефракции», рис. 2.

ФИРС является статической и представляет собой кольцо более тусклых точек вокруг первого слоя ФИРС, которое к краям распадается на множество отдельных рассеивающих свет точек, рис6.28. Третий слой представляет собой мерцающие точки вокруг второго слоя ФИРС, рис. 6.28, и носит динамический характер. Этот слой соответствует рассеянию излучения на динамических дефектах с флуктуирующим показателем преломления, наведенных лазерным излучением [68, 70, 73].

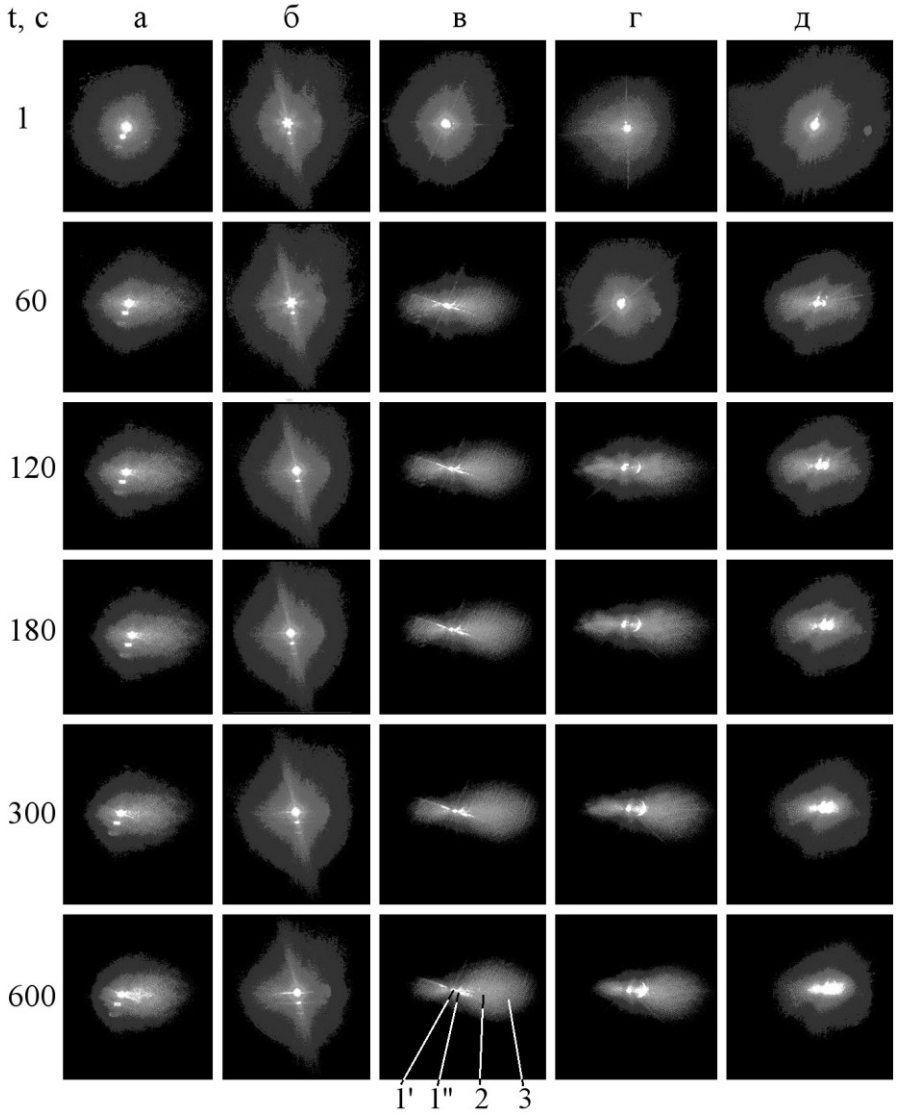


Рисунок 6.27. Динамика изменения во времени картин ФИРС, подвергнутых цифровой обработке, в монокристаллах$LiNbO_3$:Zn(*а*-0.03, *б*- 0.05 *в* -0.94, *г* – 1.12, *д*. 1.59 мол.%. *1'* (обыкновенный луч), *1''*, *2*, *3* – первый, второй (статический) и третий (мерцающий) слои ФИРС. λо=530 нм. Р=110 мВт

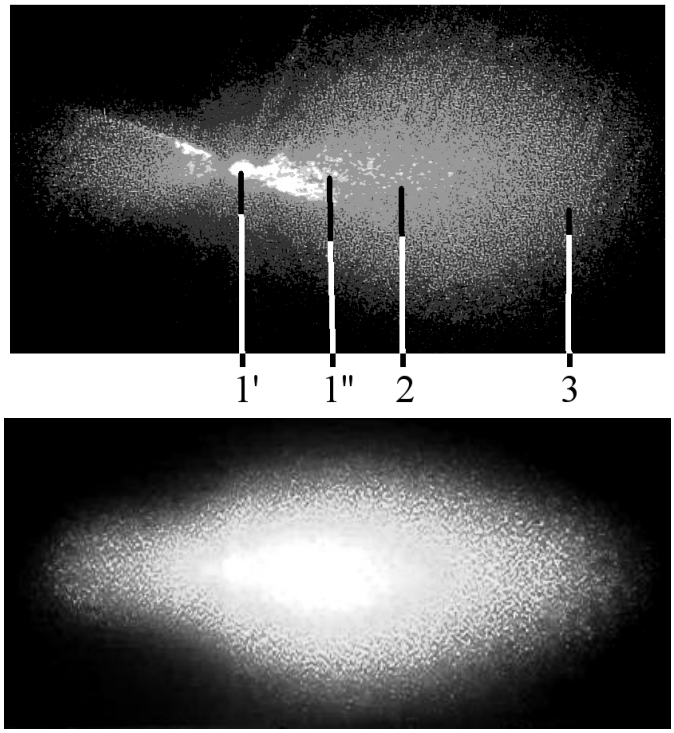


Рисунок 6.28. Подвергнутые цифровой обработке картины ФИРС в кристаллеLiNbO$_3$:Zn(0.94 мол.%) (верхний рисунок) и в кристаллеLiNbO$_{3стех}$ (нижний рисунок), после 600 секунд лазерного облучения. *1'* -обыкновенный луч; *1''* -необыкновенный луч; *2*, *3* – соответственно, статический и мерцающий слои ФИРС.λ_o=530 нм. P=110 мВт

Цифровая обработка спекл-структуры картин ФИРС в кристаллах LiNbO$_3$:Zn(0.03÷1.59 мол. %) позволила выявить следующее. Наиболее яркие пятна в центре картины ФИРС соответствует лазерному лучу (1') и первому слою ФИРС (1")лучам, рис. 6.28. В работе [68] первый слой картины ФИРС для стехиометрического кристалла описан, как рассеяние света непосредственно в лазерном треке. Однако, как уже упоминалось, в данном эксперименте нет возможности однозначно выделить вклады необыкновенного и обыкновенного лучей в каждый из слоев ФИРС, так как их выделение происходит по уровню освещенности без учета поляризации. Так как обыкновенный и необыкновенный лучи в кристалле расположены достаточно близко друг к другу, то можно утверждать, что вклад в уровень освещенности слоя 1' вносит еще и необыкновенный луч, в уровень освещенности слоя 1" – обыкновенный луч. Однако количественные измерения можно сделать только, используя высокоточные поляризационные измерения на кристаллах высокого оптического качества с максимально низким эффектом фоторефракции. Такие кристаллы LiNbO$_3$, ввиду огромных трудностей получения,в настоящее время не синтезированы.

В третьем, самом дальнем от лазерного трека слое ФИРС рис. 6.27 и рис.6.28 энергии достаточно для проявления фоторефрактивного эффекта

только в отдельных точках кристалла и только на ограниченное время [68, 70]. Третий слой картины ФИРС поэтому является «мерцающим», так как он соответствует рассеянию излучения на микродефектах, наведенных лазерным излучением, с флуктуирующими показателемпреломления и другими параметрами. Однако, согласно принципу Гюйгенса – Френеля, третий слой ФИРС, как уже упоминалось, является источником вторичных волн, которые также освещают некоторый объем кристалла вокруг себя. Таким образом, за третьим слоем формируется еще один уровень освещенности при цифровом разделении картины ФИРС (рис. 6.28). Однако в этом переходном освещенном слое уже недостаточно энергии для возбуждения фоторефрактивного эффекта и поэтому его фрактальная размерность нами не рассматривалась.

На рис. 6.29 представлена динамика изменения фрактальной размерности во времени всех слоев спекл-структуры ФИРС кристаллов $LiNbO_3$:Zn(0.03÷1.59 мол. %). Фрактальная размерность слоя 1’ (лазерный луч) характеризуется относительно плавным постоянным понижением во все время облучения кристаллов $LiNbO_3$:Zn(0.03, 0.05, 1.59 мол.%), рис. 6.29: 1’ – а, б, д. Однако для кристалла$LiNbO_3$:Zn(0.94 мол.%) характерна более рельефная структура динамики поведения величины D: после относительно резкого уменьшения фрактальной размерности для обыкновенного луча за 1-120 секунды облучения наступает столь же резкое, но незначительное повышение. До 540 секунды облучения происходит плавное уменьшение значения фрактальной размерности, а в дальнейшем, за последние 60 секунд - незначительный плавный подъем. Как видно из рис. 6.29, все эти изменения передаются в следующие слои практически мгновенно. Однако в слоях 1’и 1” ФИРС они оказываются наиболее ярко выраженными. Например, для слоя 1’’ динамики фрактальной размерности имеются не просто повышения, а явно наблюдаемые максимумы, рис. 6.29.

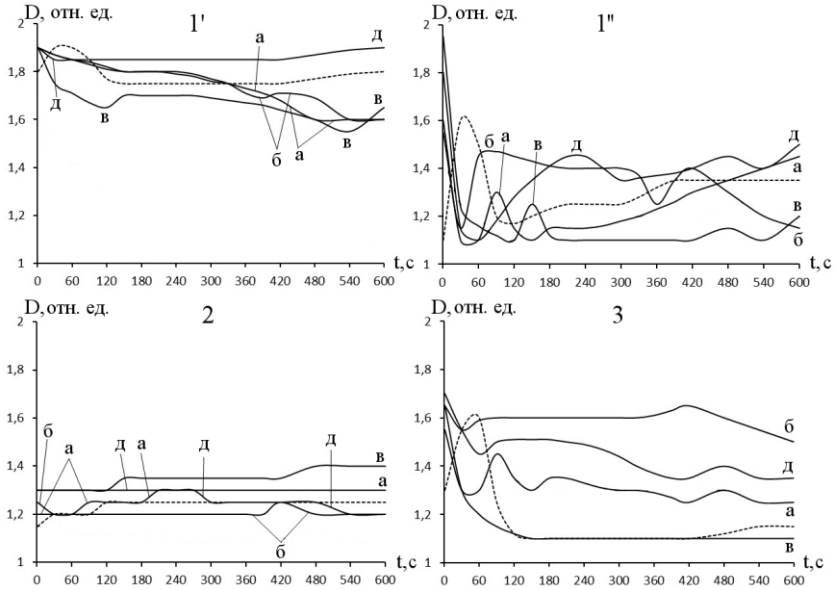


Рисунок 6.29. Динамика изменения фрактальной размерности (D) слоев картины ФИРС, подвергнутых цифровой обработке, кристаллов $LiNbO_3$:Zn(*а* - 0.03, *б*- 0.05, *в* - 0.94, *г* – 1.12 (штрих), *д* – 1.59 мол. %) в зависимости от времени облучения образцов (t, c)

Динамика фрактальной размерности обыкновенного луча (1’) в кристалле $LiNbO_3$:Zn(1.12 мол.%) (рис. 6.29) имеет характерные особенности. С первых секунд происходит резкое увеличение фрактальной размерности слоя 1’, далее максимум спадает, но явно видно незначительное плавное увеличение фрактальной размерности в течение всего времени облучения. Такое поведение сходно с поведением фрактальной размерности лазерного лучадля стехиометрического кристалла[28]. Для стехиометрического кристалла (см. раздел 6.7.1). также свойственно наличие максимума фрактальной размерности первого слоя в самом начале облучения, в течение первых 30-180секунд [142].

Таким образом, поведение во времени фрактальной размерности слоев 1” и 1’’ спекл-структуры ФИРС кристалловLiNbO$_3$:Zn(0.03÷1.59 мол.%) имеет более явно выраженную структуру (рис. 6.29), чем для стехиометрического кристалла [142], в котором картина ФИРС имеет другую форму (рис. 6.28) и наблюдается деструкция лазерного луча из-за повышенного эффекта фоторефракции. Для кристаллов $LiNbO_3$:Zn(0.03÷1.59 мол.%) во всех случаях наблюдаются максимумы фрактальной размерности на начальном этапе облучения. Из рис. 6.29 видно также, что динамика фрактальной размерности кристалла $LiNbO_3$:Zn(1.12 мол.%) отличается от динамики ее поведения для остальных кристаллов $LiNbO_3$:Zn. Для кристаллов $LiNbO_3$:Zn(0.03, 0.05, 1.59 мол.%) характерно резкое уменьшение фрактальной размерности первого (I”) слоя ФИРС на 30-60 секунде облучения, после которого проявляется максимум. В кристалле $LiNbO_3$:Zn(1.12 мол.%) этот максимум проявляется сразу. Кроме того, к 360-480 секунде для кристаллов $LiNbO_3$:Zn(0.03, 0.05, 1.59 мол. %) в поведении фрактальной размерности проявляется второй максимум. Он более пологий и менее интенсивный. При этом для кристалла $LiNbO_3$:Zn(0.94 мол.%) этот максимум отсутствует.

Таким образом, общий вид динамики изменения фрактальной размерности первого (1”) слоя картины ФИРС для кристалла $LiNbO_3$:Zn(0.94 мол.%) похож на общий вид динамики поведения фрактальной размерности первого (1”) слоя ФИРС для стехиометрического кристалла [142]. Отличие наблюдается только в динамике первых секунд облучения: для кристалла $LiNbO_3$:Zn(1.12 мол.%) максимум раскрывается сразу, а для кристалла $LiNbO_{3стех}$, как и для остальных конгруэнтных кристаллов, легированных цинком, наблюдается сначала резкое падение значения фрактальной размерности, и только затем проявляется максимум. Таким образом, наиболее значительные изменения концентрации лазерно-индуцированных дефектов в слоях ФИРС, проявляющиеся в динамике фрактальной размерности, происходят за первые 180 секунд облучения. Необходимо отметить, что обнаруженные нами экстремумы в поведении фрактальной размерности различных слоев картины ФИРС во времени никак не проявляются во временном поведении угла раскрытия спекл-структуры ФИРС [72]. Для подтверждения этого факта на рис. 6.26 картины ФИРС представлены с интервалом 60 секунд за первые 180 секунд облучения. Корреляция между изменением формы (в частности раскрытием) индикатрисы ФИРС и экстремумами на графиках динамики фрактальной размерности первого (1”) слоя ФИРС не наблюдается. Таким образом, фрактальный анализ дает более точную информацию о процессах перераспределения энергии между лазерным лучом и слоями ФИРС, чем визуальное наблюдение за временем раскрытия и изменением спекл-структуры ФИРС [72]. Однако, как отмечено выше, фрактальный анализ не позволяет исследовать поляризационные характеристики ФИРС

На рис. 6.30 представлена зависимость времени раскрытия первого максимума фрактальной размерности первого слоя ФИРС (1”) от концентрации цинка. Увеличение времени раскрытия максимума свидетельствует о повышении концентрации лазерно-индуцированных дефектов в соответствующем слое. Видно, что для кристаллов $LiNbO_3$:Zn(0.03 и 0.05 мол.% %) время раскрытия максимума одинаково и составляет 90 секунд, для кристалла $LiNbO_3$:Zn(1.12 мол.%) оно уменьшается до 30 секунд. При этом штриховой линией обозначено время, за которое раскрывается этот максимум в кристалле $LiNbO_{3стех}$. В работах [19, 26] по концентрационной зависимости ширин линий спектра КРС ранее была обнаружена область повышенного упорядочения катионной подрешетки кристаллов $LiNbO_3$:Zn для диапазона концентраций: 0,05÷0,94 мол.% (см. раздел 6.2). При этом кристалл $LiNbO_3$:Zn(0.94 мол.%) характеризуется наибольшим среди кристаллов $LiNbO_3$:Zn упорядочением структурных единиц катионной подрешетки [19, 26]. Максимальное же упорядочение структурных единиц катионной подрешетки характерно для стехиометрического кристалла[3]. По динамике раскрытия максимума фрактальной размерности первого слоя ФИРС (1’’) видно, что в кристалле $LiNbO_3$:Zn(1.12 мол.%), отличающимся максимальным упорядочением катионной подрешетки среди исследованных нами кристаллов $LiNbO_3$:Zn, эффективность возбуждения и передачи лазерно-индуцированных дефектов выше, чем в стехиометрическом кристалле. Максимум для кристалла $LiNbO_3$:Zn(1.12 мол.%) раскрывается быстрее соответствующего максимума для стехиометрического кристалла.

Второй слой ФИРС всех исследованных в данной работе кристаллов отличается относительной стабильностью, рис.6.29. Наблюдается либо стабильное незначительное повышение фрактальной размерности картины второго слоя $LiNbO_3$:Zn(0.03, 0.94, 1.59 мол.%) все время облучения, либо стабильное понижение (кристалл, $LiNbO_3$:Zn(1.59 мол.%). Кристалл $LiNbO_3$:Zn(0.05 мол. % не испытывает изменений фрактальной размерности второго слоя на всем времени облучения. Суммарные изменения фрактальной размерности за 600 секунд облучения весьма небольшие, и второй слой всех исследованных образцов оказывается стабильным. Динамика изменения фрактальной размерности третьего слоя ФИРС частично повторяет динамику первого слоя ФИРС для всех исследованных образцов. Из рис.6.29 видно также, что все изменения, в том числе, максимумы, которые проявляются в первом слое ФИРС, повторяются в третьем слое почти без временных задержек.

Таким образом, во временной зависимости величины D для всех слоев картины ФИРС существуют экстремумы. При этом наличие максимумов свидетельствует о возрастании, а минимумов – об уменьшении концентрации лазерно-индуцированных дефектов в фоторефрактивном кристалле. При этом величина и положение экстремумов, а, следовательно, скачок концентрации лазерно-индуцированных дефектов, зависит от состава кристалла $LiNbO_3$. Обнаружена нелинейная зависимость количества лазерно-индуцированных дефектов от концентрации Zn. Показано, что для кристаллов $LiNbO_3$:Zn(0.03÷1.59 мол.%) зависимость времени раскрытия максимума D для слоев 1” и 3 картин ФИРС от концентрации Zn коррелирует с концентрационной зависимостью ширин линий в спектре КРС. При этом данные фрактального анализа картин ФИРС подтверждают данные спектроскопии КРС о наличии упорядочения

структурных единиц катионной подрешетки кристаллов $LiNbO_3$:Zn в области концентраций Zn 0,05÷0,94 мол.%. Временное поведение фрактальной размерности слоёв ФИРС кристалла $LiNbO_3$:Zn (1.59 мол.%) наиболее близко к ее поведению для кристалла $LiNbO_3$стех, который отличается наиболее упорядоченной катионной подрешеткой. Однако, для кристалла $LiNbO_3$:Zn(0.94 мол.%) быстрее по сравнению с кристаллом $LiNbO_3$стех. нарастает максимум величины D для первого и третьего слоев спекл-структуры картины ФИРС. Это может свидетельствовать о большем количестве дефектов с локализованными электронами в кристалле $LiNbO_3$:Zn(0.94 мол..%) по сравнению с кристаллом $LiNbO_3$стех. Однако природа этих дефектов пока не ясна.

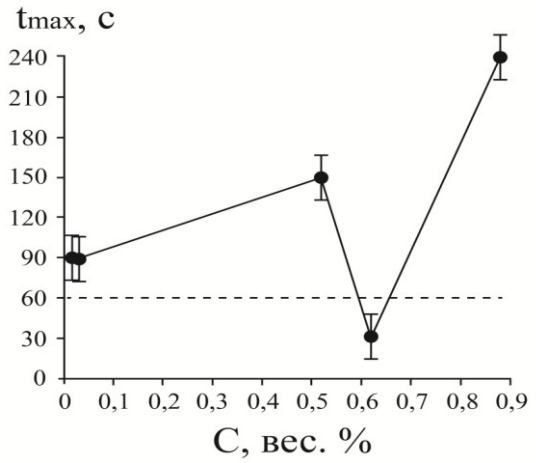


Рисунок 6.30. Зависимость времени раскрытия максимума фрактальной размерности(t_{max})в секундах в первом (*1"*) слое ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$:Zn в зависимости от концентрации Zn. Штриховая линия показывает время раскрытия этого максимума для кристалла$LiNbO_{3стех}$

Литература

1. Кузьминов, Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития.– М.: Наука, 1987.– 264 с.
2. Блистанов, А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики / А.А. Блистанов.– М.: МИСИС, 2000.– 430 с.
3. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н.и др. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003.
4. Gunter P. Photorefractive Materials and Their Applications 1/ Peter Gunter, Jean-Pierre Huidnard. Springer, 2007. -365 P.
5. Volk T., Wohlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching/ // Berlin. Springer, 2008.- 250 P.
6. Максименко В.А., Сюй А.В., Карпец Ю.М.Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008.- 96 с.
7. F.Xin, G. Zhang, F.Bo, H.Sun, Y.Kong, J.Xu, T.Volk, N.Rubinina. Ultrafiolet photorefraction at 325 nm in doped lithium niobate crystals. Journal of Applied Physics. 2010. V.107. P. 033113-1 - 033113-7.

8. Pikoul O.Y. Determination of optical sign of a crystal by conoscopic method // J. Appl. Cryst. – 2010. – 43.– P. 949–954.
9. Пикуль О.Ю., Алексеева Л.В., Повх И.В., Строганов В.И., Рудой К.А., Толстов Е.В., Криштоп В.В. Особенности оптической системы для создания коноскопических фигур больших размеров // Известия ВУЗОВ. Приборостроение – 2004. – № 12. – С. 53–55.
10. Горелик В.С. Исследование связанных и континуальных состояний сегнетоэлектрических кристаллов методом комбинационного рассеяния света. Труды ФИАН им. П.Н.Лебедева. 1982. С.15-140.
11. Сидоров Н.В., Маврин Б.Н., Чуфырев П.Г., Палатников М.Н. Фононные спектры монокристаллов ниобата лития. Ред. В.Т.Калинников. Изд-во КНЦ РАН. Апатиты. 2012. 214 с.
12. Сидоров, Н.В., Антонычева, Е.А., Сюй, А.В., Палатников М.Н. Фоторефрактивные свойства монокристаллов ниобата лития стехиометрического состава // Кристаллография, 2010, том 55, № 6, с. 1079–1084.
13. M.L Sun, C.T.Chia, M.L Hu, J.Y.Chang. W.S.Tse, Z.P.Yang, H.H.Cheng. Raman and IR-spectra of Zn-doped lithium niobate crystals. Appl.Phys. 2004. V.78.No 3. 2004. P.355-358.
14. M.Quintanilla, M.Rodriguez, E.Cantelar, F.Cusso, C.Domingo. Micro-Raman characterization of Zn-diffused channel waveguies in Tm^{3+}: $LiNbO_3$. Optics Express. 2010. V.18. №6. P.5449-5458.
15. Н.В.Сидоров, А.А.Крук, А.А.Яничев, М.Н.Палатников, Маврин Б.Н. Температурные исследования спектров комбинационного рассеяния стехиометрического и конгруэнтного кристаллов ниобата лития. Оптика и спектроскопия. 2014. Т.117. №4. С.577-579.
16. 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.
17. 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. Неорганические материалы. 1997. Т. 33. № 4. С. 496-506
18. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинников В.Т. Спектры комбинационного рассеяния света и особенности строения кристаллов ниобата лития // Оптика и спектроскопия. 1997. Т.82. N 1. С.38-45.
19. Н.В.Сидоров, А.А.Яничев, М.Н.Палатников, А.А.Габаин. Эффекты упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристаллов $LiNbO_3$:Zn и их проявление в спектре комбинационного рассеяния света. Оптика и спектроскопия. 2014. Т.116. №2. С. 281-290.
20. Н.В.Сидоров, А.А.Яничев, М.Н.Палатников, А.А.Габаин, О.Ю.Пикуль. Оптическая однородность, дефекты и фоторефрактивные свойства стехиометрического, конгруэнтного и легированного цинком кристаллов ниобата лития. Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 117. №1. С. 84-93.
21. Н.В.Сидоров, М.Н.Палатников, А.А.Яничев, Р.А.Титов, Н.А.Теплякова. Структурный беспорядок и оптические свойства конгруэнтных кристаллов ниобата лития, легированных цинком и бором. Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 121. № 1. С. 40 – 49.

22. Н.В.Сидоров, М.Н.Палатников. Спектры комбинационного рассеяния света сильно легированных магнием и цинком кристаллов ниобата лития. Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 121. №6. С. 907- 915.
23. N. V. Sidorov, M.N. Palatnikov, N.A. Teplyakova, A.A. Yanichev, R.A. Titov. Structure disorder and photorefractive properties of $LiNbO_3$:Zn crystals / Proc. SPIE 10176, Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics, 101761O (December 14, 2016); doi:10.1117/12.2268155 http://dx.doi.org/10.1117/12.2268155
24. Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, А. А. Яничев, Р. А. Титов,О. В. Макарова. Особенности получения и строения кристаллов $LiNbO_3$:Zn в области концентрационного порога 6.76 мол. % ZnO. Журнал технической физики. 2017. V.87. № 3. С.394-400. DOI: 10.21883/JTF.2017.03.44245.1852
25. Н.В. Сидоров, Н.А.Теплякова, А.А.Яничев, М.Н.Палатников, О.В.Макарова, Л.А.Алешина, А.В.Кадетова. Особенности структуры и оптические свойства кристаллов $LiNbO_3$:ZnO (3.43-5.84 мол.%). Неорганические материалы. 2017. Т.53. №5. С. 491-497.
26. Н.В.Сидоров, М.Н.Палатников, А.А.Яничев, А.А.Габаин, А.А.Крук, В.Т.Калинников. Упорядочения структурных единиц катионной подрешетки в кристаллах ниобата лития, легированных цинком. Доклады академии наук. 2013. Т. 452. №5. С. 529-533.
27. Н.В.Сидоров, М.Н.Палатников, А.А.Яничев, А.А.Габаин, О.Ю.Пикуль, А.Н.Смирнов. Исследование оптической однородности и фоторефрактивных свойств монокристаллов ниобата лития методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и лазерной коноскопии. Оптика и спектроскопии. 2013. Т. 115. №4. С.65-71.
28. Сидоров Н.В., Габаин А.А., Яничев А.А., Ефремов И.Н., Бирюкова И.В., Палатников М.Н. Спектры комбинационного рассеяния света кристаллов $LiNbO_3$:Zn(4,5), $LiNbO_3$:Mg:Fe(5,01; 0,005), $LiNbO_3$:Mg(5,1), $LiNbO_3$:Mg(5,3 мол.%) // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 118. № 2. с. 283 – 291.
29. F. Jermann, M. Simon, and E. Krätzig. Photorefractive properties of congruent and stoichiometric lithium niobate at high light intensities" // J. Opt. Soc. Am. B 12, 2066-2070 (1995).
30. Антонычева Е.А., Сюй А.В., Сидоров Н.В., Чуфырев П.Г., Яничев А.А. Рассеяние света в нелинейно-оптических фоторефрактивных монокристаллах $LiNbO_3$:Cu и $LiNbO_3$:Zn // Журнал прикладной спектроскопии. 2010. Т. 77. № 1. С. 89-94.
31. Н.А.Теплякова, Н.В.Сидоров, М.Н.Палатников. Структурная и оптическая однородность, фоторефрактивные свойства конгруэнтного и стехиометрического кристаллов ниобата лития. Перспективные материалы. 2016. № 4. С. 19-27.
32. Сюй А.В., Сидоров Н.В., Гапонов А.Ю., Панфилов В.И., Палатников М.Н. Использование фотоиндуцированного рассеяния света для оценки фотоэлектрических полей в кристаллах ниобата лития. Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 114. № 5. С. 845-848.
33. Syuy A.V., Sidorov N.V., Gaponov A.Y., Palatnikov M.N., Efremenko V.G. Determination pf photoelectric fields in a lithium niobate crystal by parameters of indicatrix of photoinduced scattered radiation // Optik. 2013.V.124. P.5259-5261.

34. 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 лазерной коноскопии, фоторефрактивного и комбинационного рассеяния света // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 118. № 2. с. 273 – 282.
35. Н.В.Сидоров, М.Н.Палатников, Н.А.Теплякова, А.А.Габаин, И.Н.Ефремов. Фоторефрактивные свойства конгруэнтных кристаллов ниобата лития, легированных цинком. Перспективные материалы. 2015. №7. С.5-14.
36. Н.В.Сидоров, М.Н.Палатников, Н.А.Теплякова, А.А.Габаин, И.Н.Ефремов Структурная однородность и фоторефрактивные свойства кристаллов $LiNbO_3$:Zn(0.03÷4.5 мол. %). Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 120. № 4. С. 668-674.
37. Н.А.Теплякова, Н.В.Сидоров, М.Н.Палатников. Структурная и оптическая однородность, фоторефрактивные свойства конгруэнтного и стехиометрического кристаллов ниобата лития. Перспективные материалы. 2016. № 4. С. 19-27.
38. Сюй А.В., Литвинова М.Н., Гончарова П.С., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Криштоп В.В., Лихтин В.В. Преобразование широкополосного теплового излучения кристаллами ниобата лития разного состава. Журнал технической физики. 2013. Т. 83. № 5. С. 109-114.
39. О.Ю.Пикуль, Н.В.Сидоров, А.А.Яничев, А.А.Габаин, М.Н.Палатников. Особенности коноскопических картин кристаллов ниобата лития, легированных катионами Zn // Бюллетень научных сообщений. 2013. №18. С.16-20. Изд-во ДВГУПС, г. Хабаровск.
40. Н.В.Сидоров, О.Ю.Пикуль, Н.А.Теплякова, А.А.Крук, М.Н.Палатников. Исследования структурной и оптической однородности кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции методом лазерной коноскопии. Перспективные материалы. 2014. №4. С. 70-78.
41. Н.В.Сидоров, М.Н.Палатников, А.А.Крук, Н.А.Теплякова, О.В.Макарова. Структура кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции. Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т.81. №4. С. 578-584.
42. Н.В.Сидоров, М.Н.Палатников, А.А.Яничев, Габаин А.А., Макарова О.В., Пикуль О.Ю. Комплексные исследования структурной и оптической однородности кристаллов ниобата лития. Кристаллография. 2014. Т.59. №5. С.794-801.
43. N.V. Sidorov, A.A. Kruk, O.Y. Pikoul, M.N. Palatnikov, N.A. Teplyakova, A.A. Yanichev, O.V. Makarova 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. Issues 11–12. P. 1081-1089. DOI 10.1016\ijleo.2015.03.018
44. М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова, И.Н. Ефремов, Д.В. Иваненко Спонтанная униполярность и аномалии диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости исходно полидоменных сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn // Физика твердого тела. 2015. Т.57 № 8. С. 1515 – 1520.
45. M.N.Palatnikov, V.A.Sandler, O.V.Makarova, N.V.Sidorov, D.V.Manukovskaya, I.N. Efremov, I.V.Biryukova, K.Bormanis. Anomalies of dielectric, piezoelectric properties and conductivity in highly doped single domain $LiNbO_3$:Zn crystals. Integrated Ferroeclectrics. 2016. Vol. 173. № 1. P. 119-127.

46. М.Н.Палатников, В.А.Сандлер, Н.В.Сидоров, О.В.Макарова. Аномалии диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости в сильно легированных кристаллах $LiNbO_3$:Zn. Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 2. С. 180 - 186.
47. М.Н.Палатников, В.А.Сандлер, Н.В.Сидоров, И.В.Бирюкова, О.В.Макарова. Диэлектрические, пьезоэлектрические свойства и проводимость сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:ZnO в широком диапазоне концентраций легирующей добавки. Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 12. С. 1368 – 1374.
48. O. Y. Pikoul ; N. V. Sidorov ; N. A. Teplyakova ; M. N. Palatnikov. The laser conoscopy of lithium niobate crystals of different composition / Proc. SPIE 10176, Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics, 101761R (December 14, 2016); doi:10.1117/12.2268148 http://dx.doi.org/10.1117/12.2268148
49. M.N.Litvinova, A.V.Syuy, V.V. Krishtop, V.A. Pogodina, Y.V. Ponomarchuk, N.V.Sidorov, A.A.Gabain, M.N. Palatnikov, V.A. Litvinov. Conversion of broadband IR radiation and structural disorder in lithium niobate single crystals with low photorefractive effect / Proc. SPIE 10176, Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics, 101761P (December 14, 2016); doi:10.1117/12.2268275 http://dx.doi.org/10.1117/12.2268275
50. N. V. Sidorov ; M. N. Palatnikov. Secondary structure and optical properties of ferroelectric lithium niobate crystals / Proc. SPIE 10176, Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics, 101761P (December 14, 2016); doi:10.1117/12.2268162 http://dx.doi.org/10.1117/12.2268162
51. М.Н.Палатников, Н.В. Сидоров, О.В.Макарова. Особенности оптических характеристик монокристаллов ниобата лития различного химического состава. Вестник Кольского научного центра РАН. 2016. Т.27. №4. С.99-107.
52. М.Н.Палатников, В.А.Сандлер, Н.В. Сидоров, И.В.Бирюкова, О.В.Макарова. Физико-химические, диэлектрические, пьезоэлектрические свойства и проводимость кристаллов $LiNbO_3$:ZnO(4.02 - 8.91 mol.%). Журнал технической физики. 2017. Т. 87. № 1. С. 72 - 79.
53. М.Н.Палатников, В.А.Сандлер, Н.В. Сидоров, О.В.Макарова. Аномалии диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости в исходно полидоменных и монодоменных сильно легированных кристаллах $LiNbO_3$:Zn. Известия СПбГТИ(ТУ). 2017. №37. С. 75-84.
54. 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. Вып. 2. С. 110-113
55. Черная, Т.С., Волк Т.Р., Верин И.А.,Симонов, В.И. Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность. Кристаллография. 2008. Т.53.№4. С.612-617.
56. E.Cantelar, J.A.Sanz-Garcia, G. Lifante, F.Cusso, L.Pernas. Single polarized Tm^{3+} laser in n Zn-diffused $LiNbO_3$ channel waveguides. Appl. Phys. Lett. 2005. V.86. №16. P.161119-161123.
57. R.Nevado, G.Lifante. Low-loss, damage-risistant optical wave-guide in Zn-diffused $LiNbO_3$ by two step procedure. Appl.Phys., A Mater. Sci.Process. 2001. V.72. №6. P. 725-728.

58. R.Nevado, C.Sada, F.Segato, F.Caccavale, A.Kling, J.Soares, E.Cantelar, F.Cusso, G.Lifante. Compositional characterization of Zn-diffused lithium niobate waveguides. Appl.Phys. 2001. V.B73. P.555-558.
59. D.Jaque, E.Cantelar, G.Lifante. Lattice micro-modifications induced by Zn diffusion in $LiNbO_3$ channel waveguides probed by Nd^{3+} confocal micro-luminescence. Appl.Phys. 2007. V. B88. №2.P.201-204.
60. Y.Zhang, Y.H.Xu, M.N.Li, Y.Q.Zhao. Growth and properties of Zn doped lithium niobate crystal. Journal of Crystal Growth. 2001.V.233. P. 537-540.
61. L.Zhao, X.Wang, B.Wang, W.Wen, T.Zhang. ZnO doped $LiNbO_3$ single crystals studies by X-ray and density measurements. Appl.Phys. 2004. V.B78. № 6. P.769-774.
62. Т.Р. Волк. Фотоэлектрические явления в фоторефрактивных сегнетоэлектриках: Дис. …док. физ.-мат. наук // Москва: ИК РАН, 1995.- 270с.
63. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Щербина О.Б., Калинников В.Т. Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития. // Перспективные материалы – 2011. – №2. – С.93–97.
64. Палатников М.Н. Материалы электронной техники на основе сегнетоэлектрических монокристаллов и керамических твердых растворов ниобатов-танталатов щелочных металлов с микро- и наноструктурами. Дисс. … д.т.н. Апатиты. 2010. 488 с.
65. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Sidorov N. V., Denisov A. V., Kalinnikov V. T., Smith P. G. R., Shur V. Ya. // Journal of Crystal Growth. 2006. V. 291, Issue 2. P. 390.
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 // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 4. С. 428–432.
66. M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, O.V. Makarova, N.V. Sidorov, V.V. Efremov, I.N. Efremov, N. A. Teplyakova, D.V. Manukovskaya. Research of Concentration Conditions for Growth of Strongly Doped $LiNbO_3$:Zn Single Crystals. Коллективная монография: Advanced Materials – Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung, Vtaly Yu. Topolov (Eds.). Springer, Heidelberg, New York, Dordrecht, London. 2015. P. 70-81.
67. Сидоров Н.В., Сюй А.В., Палатников М.Н., Калинников В.Т. Трехслойная спекл-структура в фоторефрактивном монокристалле ниобата лития // Доклады академии наук. 2011. Т. 437, № 3. С. 352 – 355.
68. О.Ю.Пикуль, Н.В.Сидоров. Лазерная коноскопия кристаллов. Учебное пособие. Изд-во КНЦ РАН. 2014. 161 с.
69. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинников В.Т. Микроструктурные дефекты и проявление эффекта фоторефракции в сегнетоэлектрическом монокристалле ниобата лития//Доклады академии наук. 2011. Т. 441, № 2. С. 209-213.
70. Н.В.Сидоров, А.А.Крук, А.А.Яничев, М.Н.Палатников, В.Т.Калинников. Проявление двулучепреломления в кристалле ниобата лития в фоторефрактивном и комбинационном рассеянии света. Доклады академии наук. 2014. Т. 459. № 1. С.58-61.
Е.А.Антонычева. Структурный беспорядок в монокристаллах ниобата лития и его проявление в фоторефрактивном и комбинационном рассеянии света. Дис. к.ф.-м.н. Хабаровск 2012. 143с.

71. Н.В.Сидоров, М.Н.Палатников, А.В.Сюй, Е.А.Антонычева, А.А.Яничев, А.А.Габаин, А.А.Крук. Фоторефрактивное рассеяние света в кристаллах ниобата лития, легированных M^{g2+}, $^{B3+}$, $^{Y3+}$, T^{a5+}. Оптика и спектроскопия. 2014. Т.117. №2. С. 170-174.
72. Обуховский В.В. Процессы фоторефрактивного рассеяния света в кристаллах. Автореф. дисс. …д.ф.-м.н. Киев. 1989. 24с.
73. Сидоров Н.В., Сюй А.В., Палатников М.Н., Д.В.Евстратова, Б.Н.Маврин. Фоторефрактивное и комбинационное рассеяние света в сегнетоэлектрическом кристалле ниобата лития. Оптика и спектроскопия. 2011. Т.110. №6. С.916-922.
74. Г.Н.Дмитрик, П.А.Коротков, П.С.Радченко. Проявление эффекта перекачки энергии в спектре комбинационного рассеяния света кристаллов $LiNbO_3$:Fe. Оптика и спектроскопия. 1982. Т.52. №3. С.572-574.
75. М.Лайнс, А.Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.:Мир. 1981. 736с.
76. Г.Р.Уилкинсон. Спектры комбинационного рассеяния ионных, ковалентных и металлических кристаллов. В кн.: Применение спектров комбинационного рассеяния света. Под ред. А.Андерсона и К.И.Петрова. М.:Мир. 1977. С.408-578.
77. Н.В.Сидоров, М.Н.Палатников, Н.Н.Мельник, В.Т.Калинников. Двухмодовый характер спектра комбинационного рассеяния кристалла ниобата лития. Оптика и спектроскопия. 2002. Т.92. № 5. С.780-783.
78. Умаров М., Абдуллоев Н.С., Козиев К.С., Раупов Н.Н., Ходжибаев А.К. Особенности низкочастотной области спектров КР кристалла ниобата лития. Комбинационное рассеяние света.80 лет исследований. Ред. В.С.Горелик. М. ФИАН им. П.Н. Лебедева. 2008. С.548-555.
79. М.Умаров, В.Грузиенко, А.Втюрин, А. Ходжибаев. Исследование низкочастотной области спектров КРС кристаллов ниобата лития. Новые технологии. 2010. №6. С.138-140.
80. Сидоров Н.В., Серебряков Ю.А., Лебольд В.В. Исследование структурной неупорядоченности примесных кристаллов ниобата лития методом КР. // Ж. прикладной спектроскопии. 1991. Т. 54. № 1. С. 153-156.
81. Сидоров Н.В., Серебряков Ю.А., Лебольд В.В. Проявление разупоря-дочения структуры примесных кристаллов ниобата лития в спектрах КР // Ж. прикладной спектроскопии. 1992. Т. 56. № 2. С. 319-322.
82. Аникьев А.А., Сидоров Н.В., Серебряков Ю.А. Структурное упоря-дочение в кристаллах ниобата лития, легированных ионами Mg^{2+}, Gd^{3+} // Ж. прикладной спектроскопии. 1992. Т. 56. № 4. С. 670-672.
83. Серебряков Ю.А., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Пахомовский Я.А., Лебольд В.В., Савченко Э.Э. Влияние примесей на упорядоченность структуры монокристаллов $LiTa_xNb_{1-x}O_3$ //Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 9. С. 1988-1994.
84. Sidorov N.V., Serebryakov Yu.A. Investigation of structural peculiarites of lithium niobate impurity crystals by Raman spectroscopy // Vibrational spectroscopy. 1994. V. 6. P. 215-223.
85. Sidorov N.V., Serebryakov Yu.A. The structural ordering and photoref-raction in lithium niobate admixed crystals //Ferroelectrics. 1994. V.160. P.191-105.
86. Serebryakov Yu.A., Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Lebold V.V., Savchenko Ye.E., Kalinnikov V.T. The influence of Mg^{2+}, Gd^{3+}, Ta^{5+} admixtures on cations structural order in lithium niobate single crystals // Ferroelectrics, 1995. V. 167. P. 181-189.

87. Sidorov N.V., Serebryakov Yu.A. The structural ordering and photoref-raction in lithium niobate admixed crystals //Ferroelectrics. 1994. V.160. P.191-105.
88. Serebryakov Yu.A., Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Lebold V.V., Savchenko Ye.E., Kalinnikov V.T. The influence of Mg^{2+}, Gd^{3+}, Ta^{5+} admixtures on cations structural order in lithium niobate single crystals // Ferroelectrics, 1995. V. 167. P. 181-189.
89. Блистанов А.А., Любченко В.М., Горюнова А.Н. Рекомбинационные процессы в кристаллах $LiNbO_3$. Кристаллография. 1998. Т.43. №1. С. 86-91.
90. 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 //ФТТ. !987. Т.29 № 5. С. 1348-1355.
91. Воронько Ю.К., Кудрявцев А.Б., Соболь А.А., Сорокин Е.В. Высокотемпературная спектроскопия КРС - метод исследования фазовых превращений в лазерных кристаллах //Труды ИОФАН. 1991. Т.29. С. 50-100.
92. F.Abdi, M.Aillerie, M.Fontana, P.Bourson, T.Volk, B.Maximov, S.Sulyanov, N.Rubinina, M.Wöhlecke. Influence of Zn doping on electrooptical properties and structure parameters of lithium niobate crystals // Appl. Phys. B. 1999. V. 68. № 5. P. 795-799.
93. Теплякова Н.А. Структурные фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ и их проявление в спектрах комбинационного рассеяния света. Автореф. дисс. к.ф.-м.н. Петрозаводск, 2012. 24 с.
94. А.А. Аникьев, В.С.Горелик, Б.С.Умаров Комбинационное рассеяние света на акустических бифононах в ниобате лития при различных температурах. Препринт ФИАН СССР. 1984. №154. 24 с.
95. А.А.Аникьев. Плотность одно- и двухчастичных состояний в кристаллах ниобата лития // Инженерный журнал: наука и инновации. 2013. В. 7. С. 1-18.
96. Н.В.Суровцев, В.К.Малиновский, А.М.Пугачев, А.П.Шебанин. Природа низкочастотного комбинационного рассеяния света в конгруэнтных кристаллах ниобата лития. Физика твердого тела. 2003. Т.45. №3. С. 505-512.
97. Ю.С.Кузьминов, В.В.Осико, А.М.Прохоров. Электрооптические и нелинейно-оптические свойства кислородно-октаэдрических сегне-тоэлектриков (обзор) // Квантовая электроника. 1980. Т. 7. № 8. С. 1621-1652.
98. S.Uda, W.A.Tiller. The dissociation and ionization of $LiNbO_3$ melts // J.Crystal Growth. 1992. V.121. P. 155.
99. H.Kimura, H.Koizumi , T.Uchidab, S.Uda. Influence of impurity doping on the partitioning of intrinsic ionic species during the growth of LiNbO3 crystal from the melt // J.of Crystal Growth. 2009. V.311. P.1553-1558.
100. M.N.Palatnikov, I.V.Birukova, S.M.Masloboeva, O.V.Makarova, D.V.Manukovskaya. N.V.Sidorov. The search of homogeneity of $LiNbO_3$ crystals grown of charge with different genesis. Journal of Crystal Grown. 2014. V.386. P.113-118.
101. Налбалдян В.В., Медведев Б.С., Налбалдян В.И., Чиненова А.В. Тройная система из оксидов ниобия, цинка и лития // Изв. АН СССР, Неорганические материалы. 1988. Т.24. №6. С. 980-983.
102. Коновалова В.В. Проводящие фазы в тройных системах $Li_2O – Nb_2O_5 – ZnO$ (M = Zn, Mg): Дис. ... канд. хим. наук. Москва. 2009. 136с.
103. М.Н.Палатников, И.В.Бирюкова, С.М.Маслобоева, О.В.Макарова, О.Э.Кравченко, А.А.Яничев, Н.В.Сидоров. Сравнение структуры и оптической однородности кристаллов LiNbO3<Mg>, выращенных из шихты различного генезиса. Неорганические материалы. 2013. Т.49. № 7. С. 765-770.

104. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинников В.Т. Влияние вторичной структуры на оптические свойства сегнетоэлектрических кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции. // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Г. Апатиты. 2015. С.464-468.
105. Aillerie M., Bourson P., Mostefa M., Abdi F., Fontana M.D. Photorefractive Damage in Congruent $LiNbO_3$. Part I. Zinc Doped Lithium Niobate Crystals. J. Phys.:Conf. Ser. 2013. V.416. P.012001.
106. Волк Т.Р., Рубинина Н.М. Нефоторефрактивные примеси в ниобате лития: магний и цинк // ФТТ. 1991. Т.33. № 4. С. 1192-1201.
107. Schlarb U., Woehlecke M., Gather B., Reichert A., Betzler K., Volk T., Rubinina N. Refractive indices of Zn-doped lithium niobate // Optical Materials. 1995. V.4. P. 791-795.
108. Fontana M.D., Bourson P. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and deficed // Appl. Phys. Rew. 2015. V.2. P.046002- 046014.
109. Горелик В.С., Свербиль П.П. Комбинационное рассеяние света на продольных и поперечных оптических колебаниях в монокристаллах ниобата лития. // Неорганические материалы. 2015. Т.51. №11. С. 1190-1197.
110. Parlinski K., Li Z. Q., Kawazoe Y. Ab initio calculations of phonons in $LiNbO_3$// Phys. Rev. B. 2000. V.61. P. 272-278.
111. Caciuc V., Postnikov A.V. Ab initio zone-zenter phonons in $LiTaO_3$ comparison to $LiNbO_3$ // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 224403-224409.
112. Repelin Y., Husson E., Bennani F., Proust C. Raman spectroscopy of lithium niobate and lithium tantalite. Forse field calculations // J. phys. Chem. Solids. 1999. V.60. P. 819-825.
113. Palatnikov M.N. ,Sidorov N.V. Some fundamental points of technology of lithium niobate and lithium tantalite single crystals. Oxide Electronics and Functional Properties of Transition Metal Oxides: Chapter II. NOVA Sience Publichers. USA. Pages 256. 2014. P. 31-168.
114. Donnerberg H.J., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A. Defects in $LiNbO_3$. Computer simulation //J. Phys. Chem. Solids. 1991. V. 52. N 1. P. 201-210.
115. 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.
116. 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. 726-73.
117. В.М.Воскресенский, О.Р.Стародуб, Н.В.Сидоров, М.Н.Палатников, В.Т.Калинников. Моделирование энергетически равновесных кластеров в кристалле ниобата лития. Доклады Академии наук. 2014. Т. 454. №5. С.553-555.
118. В.М.Воскресенский, О.Р.Стародуб, Н.В.Сидоров, М.Н.Палатников, Б.Н. Маврин. Моделирование кластерообразования в нелинейнооптическом кристалле ниобата лития // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 1. с. 26-32.
119. 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. N 9. P.9687-9693.
120. Barker A.S., Loudon R. Dielectric properties and optical phonons in $LiNbO_3$ // Phys. Rev. 1967. V. 158. N 2. P.433-445.

121. 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.
122. Nippus M. Relative Raman-Intensitaten der Phononen von $LiNbO_3$ // Z. Naturforsch. 1976. V.31 A. N 1. P. 231-235.
123. 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.
124. Servoin J.L., Gervais F. Soft vibrational mode in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ // Solid State Communications. 1979. V.71. P.387-391.
125. 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. N 3. P.519-524.
126. Sanna S., Riefer A., Neufeld S., Schidt W.G., Berth G., Rusing M., Widhalm A., Zrenner A. Vibrational Fingerprints of $LiNbO_3$- $LiTaO_3$ Mixed Crystals. Ferroelectrics. 2013. V.447. P. 63-68.
127. Sanna S., Neufeld S., Rusing M., Berth G., Zrenner A., Schidt W.G. Raman scattering efficiency in $LiTaO_3$ and $LiNbO_3$ crystals // Phys. Rew 2015. B.91. №. 22. P. 224302-22439.
128. Quispe-Siccha R., Mejia-Uriarte E.V., Villagran-Muniz M., Jaque D., Garsia Sole J., Jaque F., Sato-Berru R.Y., Camarillo E., Hernandez A., Murrieta S. The effect of Nd and Mg doping on the micro-raman spectra of $LiNbO_3$ single-crystals // J. Phys: Condens. Matter. 2009. V. 21. №. 14. P. 145401-145407.
129. Mouras R., Fontana M.D., Bourson P., Postnikov A.V. Lattice site of Mg ion in $LiNbO_3$ crystal determined by Raman spectroscopy //J. Physics: Condens. Matter. 2000. V. 12. №. 23. P. 5053-5059.
130. М.П.Лисица, А.М.Яремко. Резонанс Ферми. Киев. Наукова думка. 1984. 262с.
131. Жижин Г.Н., Маврин Б.Н., Шабанов В.Ф. Оптические колебательные спектры кристаллов. М.: Наука. 1984. 232 с.
132. Пуле А., Матье Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. М.: Мир. 1973. 437 с.
133. Марадудин А.А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир. 1968. 410 с.
134. J. Feinberg. Stimulated photorefractive scattering and optical phase conjugation. Laser optics of consiesed matter. N.Y., London: Plenum Press. 1968. P. 399-410.
135. Обуховский, В.В. Автоволны фотоиндуцированного рассеяния света / В.В. Обуховский, В.В. Лемешко // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. С. 1389-1393.
136. Обуховский В.В. Природа ФИРС в сегнетоэлектрических кристаллах. Украинский физический журнал. 1989. Т.34. №3.. С.364-368.
137. B.Mandelbrot. The fractal geometry of Nature. San-Francisco: W.H. Freeman. 1983. 461 p.
138. Полянский Д.А. Теоретико-информационный анализ минимального класса квазикристаллических структур / Автореферат диссертации на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук, Владивосток, ДВГУ, 2005 – 29 с.
139. Бобрышев А.Н., Ерофеев В.Т., Козомазов В.Н. Физика и синергетика дисперсно неупорядоченных конденсированных композитных систем / СПб.: Наука, 2012. - 476 с.
140. Н.В Сидоров, Д.В.Мануковская, М.Н.Палатников. Исследование кристаллов $LiNbO_3$:Zn методом фрактального анализа картин рэлеевского фотоиндуцированного рассеяния света. Журнал прикладной спектроскопии. 2017. Т.84. №1. С.63-71.

141. Н.В.Сидоров, Д.В.Мануковская, М.Н.Палатников, Н.А.Теплякова. Исследование лазерно индуцированных дефектов в кристаллах $LiNbO_3$:Zn методом фрактального анализа. Известия РАН. Серия физическая. 2016. Т. 80. № 11. С. 1589-1592.
142. Н.В. Сидоров, Д.В. Мануковская, М.Н. Палатников Фрактальный анализ картин фотоиндуцированного рассеяния света в стехиометрических кристаллах $LiNbO_3$ // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 118. № 6. С. 108 – 117.
143. Р.М.Кроновер**.** Фракталы и хаос в динамических системах. Москва: Постмаркет. 2000. 352 с.
144. Г.Хакен. Синергетика. М.: Мир, 1980. 408 с.
145. Ю.Л.Климонтович. Введение в физику открытых систем. М.: Янус-К, 2002. 284 с.
146. Евдокимов С.В., Яценко А.В. Особенности темновой проводимости кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава// ФТТ. 2006. Т.48. №2. С. 317-320.
147. Шостак Р.И., Евдокимов С.В., Яценко А.В. Анализ температурной зависимости спонтанной поляризации в кристалле $LiNbO_3$ // Кристаллография. 2009. Т. 54. №3. С. 527-531.
148. В. Обуховский, А. В. Стоянов. Фотоиндуцированное рэлеевское света в кристаллах. Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58. №2. С.378-385.
149. В. И. Строганов, Н. В. Марченков, А. В. Емельяненко. Спекл-структура излучения, рассеянного фоторефрактивным кристаллом. Оптика и спектроскопия. 1989. Т.67. 67. №3. С. 982-985.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ……..	3
Глава 1. ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ И СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ…..	7
Введение……..	7
1.1. Исследование условий получения номинально чистых монокристаллов ниобата лития оптического качества……..	7
1.1.1. Влияние характеристик исходной шихты на оптическую однородность и оптическое качество монокристаллов ниобата лития……..	7
1.1.2. Влияние тепловых условий и технологических режимов выращивания ниобата лития на оптическое качество монокристаллов……...	11
1.1.3. Технологические особенности получения однородных крупногабаритных номинально чистых монокристаллов ниобата лития……..	15
1.2. Выращивание монокристаллов $LiNbO_3$:Zn и $LiNbO_3$:Mg из сильно легированных расплавов…….	26
1.2.1. Равновесный и эффективный коэффициенты распределения примеси в легированных кристаллах……..	26
1.2.2. Литературные данные об особенностях выращивания монокристаллов $LiNbO_3$:Zn методом Чохральского из сильно легированных расплавов……...	30
1.2.3. Исследование процессов выращивания сильно легированных монокристаллов $LiNbO_3$:Zn в широком диапазоне концентраций легирующей добавки……...	32
Заключение……..	38
Литература…….…….	39
Глава 2. ПОСЛЕРОСТОВАЯ ТЕРМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ И СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ МИКРО- И МАКРОДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ $LINBO_3$:ZN И $LINBO_3$:MG……	45
Введение……..	45
2.1. Послеростовая термическая и электротермическая обработка кристаллов ниобата лития…….	45
2.1.1. ВТЭДО номинально чистых кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава……	46
2.1.2. Процедура ВТЭДО сильно легированных кристаллов ниобата лития……..	47

2.2. Методы контроля результатов монодоменизации и дефектной структуры кристаллов……... 48
2.2.1. Контроль результатов монодоменизации кристаллов ниобата лития амплитудно-частотным экспресс-методом 48
2.2.2. Контроль результатов монодоменизации кристаллов ниобата лития путем экспериментального исследования статического пьезоэлектрического эффекта……. 51
2.2.3. Экспресс-оценка остаточной доменной структуры и оптической однородности кристаллов ниобата лития по центрам рассеяния лазерного излучения……. 53
2.2.4. Анализ типа и количества дефектов в сильно легированных кристаллах $LiNbO_3$:Mg, выращенных из шихты различного генезиса методами оптической микроскопии 55
2.3. Классификация дефектов в кристаллах ниобата лития……... 59
2.3.1. Дефекты макроуровня сильно легированных кристаллов ниобата лития…….. 60
2.3.2. Дефекты мезоуровня сильно легированных кристаллов ниобата лития…….. 63
2.3.3. Дефекты микроуровня сильно легированных кристаллов ниобата лития…….. 65
2.3.4. Некоторые особенности дефектной структуры сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$:Zn……... 67
2.3.5. Самоподобные микро- и наноструктуры фрактального типа в легированных монокристаллах ниобата лития……. 67
2.4. Оптимизация режимов ВТЭДО сильно легированных кристаллов нитобата лития……... 71
Литература……... 75
Глава 3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГИРОВАННОЙ ШИХТЫ И СПОСОБЫ ЛЕГИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ 77
Введение…….. 77
3.1. Твердофазный синтез и твердофазное легирование шихты ниобата лития в едином цикле синтез-грануляция…… 78
3.2. Метод прямого легирования монокристаллов ниобата лития 92
3.3. Получение шихты и легирование кристаллов ниобата лития с использованием твердофазной лигатуры $LiNbO_3$:Mg……. 93
3.4. Метод гомогенного легирования кристаллов ниобата лития….. 94
3.5. Метод жидкофазного синтеза легированной шихты ниобата лития 97
Заключение…….. 98
Литература……... 99
Глава 4. ПОРОГОВЫЙ ЭФФЕКТ В ФОРМИРОВАНИИ ПРАКТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ СВОЙСТВ И ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ 104
Введение…….. 104
4.1. Описание экспериментальных особенностей исследования роли пороговых эффектов в формировании практически важных свойств и эволюции структуры легированных цинком кристаллов ниобата лития……. 106

4.2. Исследование пороговых эффектов в сильно легированных монокристаллах $LiNbO_3$:Zn методами физико-химического, полнопрофильного рентгеноструктурного анализов и методом спектроскопии комбинационного рассеяния света…… 110
Заключение…….. 128
Литература……... 130
Глава 5. АНОМАЛИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ, ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ПРОВОДИМОСТИ В ИСХОДНО ПОЛИДОМЕННЫХ И МОНОДОМЕННЫХ СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ $LINBO_3$:ZN…….. 133
Введение…….. 133
5.1. Экспериментальные методы исследования диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости в исходно полидоменных и монодоменных сильно легированных кристаллах LiNbO3:Zn…….. 134
5.2. Обсуждение результатов исследования изменения спонтанной униполярности в исходно полидоменных и монодоменных сильно легированных кристаллах LiNbO3:Zn во взаимосвязи с изменением их диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости 135
Заключение…….. 152
Литература……... 153
Глава 6. ОПТИЧЕСКАЯ ОДНОРОДНОСТЬ, ДЕФЕКТЫ И СВОЙСТВА СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО, КОНГРУЭНТНОГО И ЛЕГИРОВАННОГО ЦИНКОМ МОНОКРИСТАЛЛОВ $LINBO_3$ 156
Введение…….. 156
6.1. Экспериментальные методы исследования оптической однородности, дефектов и свойств стехиометрического, конгруэнтного и легированного цинком монокристаллов $LiNbO_3$ 157
6.2. Оптическая однородность, дефекты и фоторефрактивные свойства стехиометрического, конгруэнтного и легированных цинком (0.03÷4.5 мол.% ZnO) монокристаллов $LiNbO_3$…… 160
6.3. Эффекты упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристалла $LiNbO_3$:Zn при концентрациях цинка до первого концентрационного порога……... 176
6.4. Особенности получения и строения кристаллов $LiNbO_3$:Zn в области концентрационного порога 6.78 мол.% ZnO 189
6.5. Спектры КРС сильно легированных цинком и магнием кристаллов $LiNbO_3$..... 198
6.6. Преобразование широкополосного теплового излучения кристаллами $LiNbO_3$ разного состава…….. 207
6.7. Лазерно-индуцированные дефекты в стехиометрическом и легированном цинком кристаллах $LiNbO_3$…….. 211
6.7.1. Фрактальный анализ картин ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$стех. и $LiNbO_3$стех.K_2O…… 213
6.7.2. Фрактальный анализ картин ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$:Zn 222
Литература……... 228

В монографии рассмотрены фундаментальные вопросы технологии получения шихты и выращивания методом Чохральского из расплава номинально чистых и сильно легированных цинком кристаллов ниобата лития ($LiNbO_3$). Определены критерии оценки качества шихты, рассмотрены способы получения легированной шихты и способы легирования, оптимальные тепловые условия роста монокристаллов и исследованы способы формирования осевого температурного градиента в установках индукционного типа.

Особое внимание уделено выявлению роли пороговых эффектов в формировании физических характеристик и эволюции структуры сильно легированных нефоторефрактивными примесями монокристаллов с высокой оптической однородностью и стойкостью к оптическому повреждению.

ISBN 978-5-91137-361-0

ФАНО РОССИИ

КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева

РОССИЯ, 184209, Мурманская область, г.Апатиты, ул.Ферсмана, 26а

РИО КНЦ