

На правах рукописи



ЩЕРБИНА Ольга Борисовна

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И КЕРАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
И КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ НИОБИЯ И ТАНТАЛА С МИКРО- И
НАНОСТРУКТУРАМИ**

Специальность 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Апатиты
2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской Академии Наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН).

Научный руководитель:

доктор технических наук
Палатников Михаил Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук
Колосов Валерий Николаевич

доктор физико-математических наук, профессор
Стефанович Генрих Болеславович

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится “18” мая 2012 г. в ____ час. ____ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.105.01 при Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН по адресу: 184209 г. Апатиты, Мурманская обл., Академгородок, 26а.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН.

Автореферат разослан “__” _____ 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного

совета,

к.т.н.



Громов П.Б.

Актуальность работы

К числу важнейших диэлектрических материалов электроники, акусто- и оптоэлектроники, интегральной и лазерной оптики относятся материалы на основе оксидных соединений ниобия и тантала, являющиеся фазами переменного состава. Наиболее практически значимыми из них являются кристаллы ниобата и танталата лития (LiNbO_3 и LiTaO_3), обладающие уникальным сочетанием физических характеристик. Кроме того, важную роль играют пентаоксиды Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , которые, с одной стороны, являются исходным сырьем для сегнетоэлектрических монокристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 , а, с другой стороны, представляют самостоятельный интерес как конструкционные и функциональные материалы. Причем при создании функциональных или конструкционных материалов различных областей применения все большую актуальность приобретает модифицирование уже известных соединений с целью получения материалов с более совершенными характеристиками или материалов, обладающих качественно новыми свойствами.

Изучение особенностей структуры и свойств кристаллических фаз переменного состава представляет существенный интерес и является одним из актуальных направлений современного материаловедения, физики и химии твердого тела. Эти исследования имеют важное прикладное значение, поскольку именно морфологические особенности макро-, микро- и наноструктуры, а также ее размерность во многом определяют физические характеристики твердотельных материалов.

Можно утверждать, что дальнейшее развитие науки о материалах будет базироваться на закономерностях структурообразования, проявляющихся в материалах, состоящих из объектов, имеющих размерность в интервале порядка $10^{-9} \div 10^{-5}$ метра [1]. Именно они «программируют» основные свойства твердотельных материалов в процессе их образования. Поэтому изучение структуры вещества с точки зрения его микро- и наноразмерности требует перехода от традиционного материаловедения, базирующегося на рассмотрении триады «состав-структура-свойства» к современному подходу, определяемому положением «состав-фрактальная микро- и наноструктура-свойства». Таким образом, для разработки технологий конструкционных, электронных и оптических материалов с заданными характеристиками актуальны комплексные исследования эволюции упорядоченных и неупорядоченных микро- и наноструктур во взаимосвязи с закономерностями формирования физических свойств монокристаллов и керамик.

Цель работы

Разработка оптимальных технологических подходов к получению кристаллических и керамических функциональных и конструкционных материалов на основе оксидных соединений ниобия и тантала с микро- и наноструктурами и исследование закономерностей формирования практически значимых характеристик этих материалов в зависимости от условий образования. В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Исследование влияния обработки концентрированными световыми потоками (КСП) на структуру, механизмы теплового расширения и комплекс механических характеристик керамических Nb_2O_5 и Ta_2O_5 . Разработка условий повышения термостойкости керамических контейнеров с плотными защитными покрытиями

из Nb_2O_5 и Ta_2O_5 .

2. Изучение структуры и электрофизических характеристик легированных редкоземельными (PЗЭ, Gd, Er, Tm) и щелочноземельными (двойное легирование Gd:Mg) элементами кристаллов ниобата лития, выращенных в стационарных и нестационарных условиях.
3. Изучение методами растровой электронной (РЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии тонких особенностей физических характеристик доменных границ различного типа в кристаллах ниобата лития с регулярной доменной структурой (РДС), сформированной в процессе выращивания.
4. Оптимизация температурно-временных режимов VTE (vapor transport equilibration) обработки номинально чистых и легированных (Tb, Sm) кристаллов ниобата и танталата лития конгруэнтного состава с целью приближения состава кристалла к стехиометрическому. Исследование структурных характеристик кристаллов ниобата и танталата лития, подвергнутых VTE обработке в зависимости от температурно-временных режимов процесса.
5. Изучение процессов переключения поляризации под действием квазистатического внешнего электрического поля в кристаллах LiTaO_3 , подвергнутого VTE обработке.
6. Изучение доменных структур с заданной геометрией и различными периодами, созданных методом зарядки поверхности электронным пучком, в кристаллах ниобата и танталата лития стехиометрического и близкого к нему составов.
7. Применение синергетического подхода для анализа закономерностей образования микро и наноструктур и изменения физических характеристик кристаллических и керамических функциональных и конструкционных материалов на основе оксидных соединений ниобия и тантала.

Объекты исследований

Объектами исследований являются керамические материалы на основе Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , полученные по обычной керамической технологии и под воздействием КСП в оптической печи, номинально чистые кристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 , модифицированные методом VTE; стехиометрические кристаллы LiNbO_3 (SLN), выращенные методом Чохральского из расплава, обогащенного по Li_2O (~ 58,6 моль. % Li_2O); кристаллы LiNbO_3 состава близкого к стехиометрическому (NSLN), выращенные модифицированным методом Чохральского (top seeded solution growth, TSSG) из расплава конгруэнтного состава содержащего добавку щелочного флюса 6 мас. % K_2O ; кристаллы LiNbO_3 , легированные PЗЭ (Gd, Er, Tb, Tm, Sm) и кристалл LiNbO_3 с двойным легированием (LiNbO_3 :Gd,Mg).

Научная новизна работы

1. Показано, что вследствие воздействия КСП в пентаоксидах ниобия и тантала образуются сложные неравновесные микро- и наноструктуры фрактального типа, демпфирующие тепловое расширение.
2. Впервые проведено сравнительное исследование комплекса механических характеристик (микротвердость, модуль упругости, микрохрупкость и трещиностойкость) керамик Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , полученных по обычной керамической технологии и при воздействии КСП. Показано, что керамические Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , полученные в оптической печи, обладают улучшенными механическими характеристиками благодаря образованию микро- и наноструктур фрактального типа.

3. Показано, что при нестационарных режимах кристаллизации в кристаллах ниобата лития, легированных РЗЭ формируются периодические наноразмерные структуры фрактального типа с шагом от 10 до 150 нм. Таким образом, в кристалле ниобата лития в условиях, далеких от термодинамического равновесия, возникают периодические пространственно самоорганизованные структурные образования объемом несколько сот элементарных ячеек. Наличие подобных структур оказывает существенное влияние на физические характеристики материала.
4. Для изучения тонких особенностей доменных границ кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{РЗЭ}$ применены неразрушающие методы атомно-силовой микроскопии в режиме латеральных сил и растровая электронная микроскопия с использованием специального контролируемого заряжения поверхности образца.
5. Проведено сравнительное исследование аномалии физических свойств и электрофизических характеристик в области температур $\sim 290\div 490\text{K}$ легированных кристаллов ниобата лития, полученных в стационарных и нестационарных условиях роста.
6. Показано, что в кристаллах LiTaO_3 (VTE TL) и LiNbO_3 (VTE NL), подвергнутых VTE обработке, возникают слои толщиной от десятков до сотен микрон с различным стехиометрическим и фазовым составом.
7. Впервые показано, что в тонком (до 30 мкм) поверхностном слое кристаллического образца LiTaO_3 после VTE обработки образуется новая полярная (сегнетоэлектрическая) структура с температурой фазового перехода $\sim 120^\circ\text{C}$.
8. Установлены и детально изучены закономерности формирования одиночных доменов и РДС в тонких кристаллических пластинах Z-среза кристаллов SLN, NSLN и VTE SLT при облучении электронным пучком.

Практическая значимость работы.

1. Проведена модификация свойств керамических пентаоксидов ниобия и тантала КСП с целью получения тугоплавких конструкционных микро- и наноструктурированных керамических материалов с высокой стойкостью к тепловым ударам в широкой области температур и улучшенными механическими характеристиками.
2. Разработаны физико-химические принципы создания слоистых керамических контейнеров для высокотемпературной термохимической обработки особо чистых оксидных соединений ниобия и тантала, что позволило заменить дорогостоящую платиновую оснастку в технологии синтеза шихты ниобата и танталата лития на сравнительно дешевую керамическую. Получен патент РФ.
3. Определены температурно-временные режимы VTE обработки номинально чистых кристаллов танталата лития, позволяющие создавать слои стехиометрического состава, толщиной до 500 мкм, которые могут быть использованы для создания устройств интегральной оптики (оптических преобразователей и мини-лазеров) с РДС.
4. Показано, что метод электронно-лучевого рисования может быть использован для создания РДС в Z- срезах стехиометрических и близких к стехиометрическому составу тонких кристаллических пластин ниобата и танталата лития, в том числе и модифицированных с помощью VTE-обработки,

что может послужить основой для разработки различных акустоэлектронных, электрооптических и нелинейно-оптических устройств.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту.

1. Воздействие КСП (на примере керамических Nb_2O_5 и Ta_2O_5), как способ модификации механических и теплофизических характеристик тугоплавких конструкционных керамических материалов.
2. Физико-химические принципы создания слоистых керамических контейнеров для высокотемпературной термохимической обработки особо чистых веществ. Синергетический эффект в сочетании способов и технологических приемов повышения термостойкости изделий из слоистой керамики для высокотемпературной термохимической обработки особо чистых веществ.
3. Результаты сравнительных исследований влияния степени развитости доменной микро- и наноструктуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{PЗЭ}$, выращенных в стационарных и нестационарных ростовых режимах, на особенности электрофизических характеристик в области температур $290 \div 490\text{K}$.
4. Режимы VTE-обработки кристаллов ниобата и танталата лития конгруэнтного состава лития (номинально чистых и легированных PЗЭ), с целью получения слоев стехиометрического или близкого к стехиометрическому состава. Образование новой полярной (сегнетоэлектрической) структуры с температурой Кюри $\sim 120^\circ\text{C}$ в кристаллах танталата лития при VTE- обработке.
5. Процессы переключения спонтанной поляризации в тонких кристаллических пластинах танталата лития с слоями различного стехиометрического и фазового состава, сформированными в процессе VTE- обработки.
6. Закономерности и особенности процессов формирования одиночных доменов и РДС методом зарядки поверхности электронным пучком в тонких кристаллических пластинах ниобата и танталата лития стехиометрического и близкого к стехиометрическому состава.

Личный вклад автора заключается в совместной с научным руководителем постановке задачи диссертации, проведении значительной части экспериментов, обработке полученных результатов, формулировке выводов и положений, выносимых на защиту, участии в написании статей по теме диссертации.

Апробация результатов.

Основные результаты диссертационной работы представлены на следующих Всероссийских и Международных конференциях: на III Всероссийской конференции Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах “ФАГРАН-2006” Воронеж; на 9-th International Symposium on Domain and Micro-to Nanoscopic S. ISFD-9 2006 Dresden Germany; на XIII Всероссийской конференции “Оптика и спектроскопия конденсированных сред”, Краснодар, 2007г.; на Second International Symposium “Micro- and Nano-scale Domain Structuring in Ferroelectrics” (ISDS'07), Ekaterinburg, Russia, 2007; на XVIII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков ВКС- XVIII, 2008 г., Санкт-Петербург; IV Международной научной конференции “Актуальные проблемы физики твердого тела”, Минск, 2009; на третьем International Symposium “Micro- and nano-scale domain structuring in ferroelectrics” Ural State University, Ekaterinburg, Russia, 2009; на 6th International Seminar on Ferroelastics Physics (ISFP-6), 2009 Voronezh, Russia; на XVI Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел

РЭМ-2009, г.Черноголовка, 2009; на 10th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures (ISFD-10) and 9th workshop on Piezoresponse Force Microscopy (PFM-9). Prague, 2010; на XXI Всероссийском совещании по температуроустойчивым функциональным покрытиям, Санкт-Петербург, 2010; на 12th International Conference of the European Ceramic Society ECERS XII, Stockholm, Sweden, 2011; на European Meeting of Ferroelectricity (EMF 2011), Bordeaux, France; 2011; на XIX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС – XIX) 2011 года в г. Москве; на Научно-технической конференции “Функциональные и конструкционные материалы, 2011 г.,г. Донецк, Украина; на XI Российско-Китайском Симпозиуме “Новые материалы и технологии”, 2011.

Публикации.

Результаты работы отражены в патенте и 25 публикациях в реферируемых журналах из списка ВАК. Статьи в сборниках и материалах конференций, а также тезисы докладов не входят в число перечисленных публикаций.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка основных публикаций по теме диссертации и списка цитированной литературы. Общий объем составляет 258 страниц, включая 94 рисунка и 18 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 189 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, определены объекты исследований, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Кратко изложены основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, личном вкладе автора, структуре и объеме диссертации.

Первая глава является обзорной. В ней изложен современный взгляд на свойства и способы получения термостойких конструкционных керамических материалов на основе тугоплавких оксидов для применения их в технологии термохимической обработки высокочистых оксидных соединений тантала и ниобия. Приведены сведения о физических свойствах и дефектной структуре кристаллов ниобата и танталата лития. Особое внимание уделено модификации свойств этих сегнетоэлектрических материалов методом VTE (vapor transport equilibration). Показана актуальность исследования активно-нелинейных кристаллов с периодически поляризованными структурами, рассмотрены способы формирования регулярных доменных структур в кристаллах ниобата и танталата лития во время роста и послеростовые. При рассмотрении формирования свойств твердотельных материалов обоснована необходимость применения подхода, учитывающего существенный вклад в этот процесс, содержащихся в них микро- и наноструктур фрактального типа.

Вторая глава является методической и содержит информацию о характеристиках исследуемых образцов, описание методов и аппаратуры, которые были использованы для исследования кристаллов ниобата и танталата лития и керамик на основе пентаоксидов ниобия и тантала, полученных как по традиционной керамической технологии (ТКТ), так и с помощью

концентрированных световых потоков (КСП). Это рентгенофазовый анализ (РФА), определение симметрии и параметров решетки по спектрам рентгеновской дифракции, дифференциально-термический анализ (ДТА), дилатометрия, оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), зондовая атомно-силовая микроскопия, методы электрофизических измерений, импеданс-спектроскопия, методы анализа диэлектрических спектров, аппаратура и методы исследования пьезоэлектрических характеристик. Для керамических образцов представлены методы исследования комплекса механических и упругих характеристик с помощью зондового микроскопа-нанотвердомера “НаноСкан” [2]. Кроме того, описаны методы исследования спектров комбинационного рассеивания света (КРС).

В третьей главе представлены результаты изучения влияния КСП на структуру и механизмы теплового расширения керамических Nb_2O_5 и Ta_2O_5 . Показано, что обработка КСП, создающими в материале сверхнеравновесные условия, приводит к образованию микро- и наноструктур фрактального типа, демпфирующих тепловое расширение конструкционных керамических материалов на основе пентаоксидов тантала и ниобия (рис. 1 - 3).



Рис.1 – Фрактальные микроструктуры (а, б) в керамическом Ta_2O_5

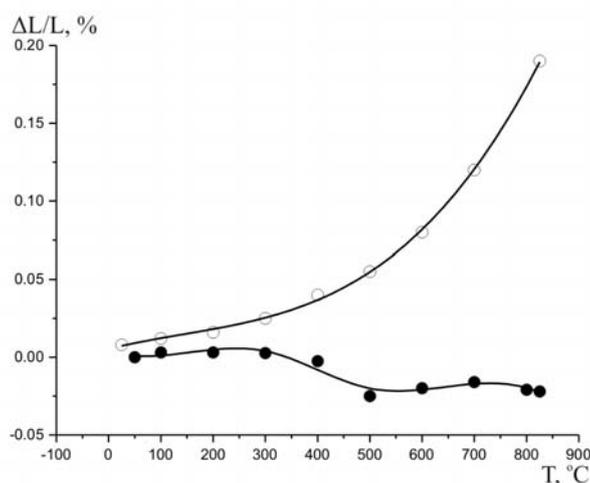


Рис.2 – Температурная зависимость относительного удлинения керамики Ta_2O_5 :
 ● - керамика Ta_2O_5 , полученная в оптической печи;
 ○ - керамика Ta_2O_5 , полученная по обычной керамической технологии при обжиге до $1425^{\circ}C$ [3]

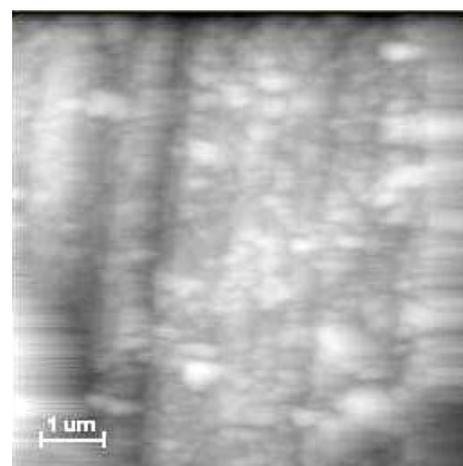


Рис.3 – Наноразмерные структуры в керамике Nb_2O_5 , обработанной КСП

Впервые проведено сравнительное исследование комплекса механических характеристик (микротвердость (таблица 1), модуль упругости, микрохрупкость и трещиностойкость) керамик Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , полученных по ТКТ и при воздействии КСП и показано, что керамические Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , полученные в оптической печи обладают улучшенными механическими характеристиками благодаря образованию микро- и наноструктур фрактального типа.

Таблица 1 – Микротвердость керамических пентаоксидов ниобия и тантала, полученных различными способами

Вид керамики	Nb_2O_5 , ТКТ	Nb_2O_5 , КСП	Ta_2O_5 , ТКТ	Ta_2O_5 , КСП
Микротвердость, Н, ГПа	9.43±1.30	11.82±1.43	8.07±1.93	14.6±1.31

С уменьшением относительной интенсивности КСП вглубь, по толщине образцов керамических пентаоксидов ниобия и тантала, размер образующихся структур увеличивается в несколько раз. При этом модуль Юнга для поверхности образца, непосредственно подвергавшейся воздействию КСП (для Nb_2O_5 - 267.7 ГПа и для Ta_2O_5 - 371.2 ГПа), в несколько раз выше, чем для слоя на глубине около 5 мм (для Nb_2O_5 - 117.6 ГПа и Ta_2O_5 - 121.2 ГПа). Таким образом, прочность керамики Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , численной характеристикой которой является модуль Юнга, с увеличением интенсивности КСП, воздействующего на образец, повышается. Учитывая огромные температурные градиенты по толщине поверхностного слоя при обработке КСП, можно говорить о возникновении анизотропии механических свойств в образцах керамических Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , обусловленной изменением микро- и наноструктуры образцов.

Термостойкость изделий из слоистых керамических материалов обуславливается как термостойкостью каждого слоя, так и факторами размера и формы этих изделий, коэффициентом теплопередачи и, таким образом, является не только физическим свойством материалов, из которых эти изделия изготовлены.

Результаты математического моделирования при разработке конструкции керамического контейнера показали, что разбиение SiO_2 основы слоистого керамического материала на фрагменты и сглаживание острых углов фрагментов, ведет к снижению максимальных значений напряжений, а значит к повышению термостойкости. Эти выводы были экспериментально проверены методом исследования акустической эмиссии (АЭ) при быстром охлаждении образцов в рассматриваемом диапазоне температур. Оказалось, что образцы, имеющие структурированную основу, имеют в ~1,5 раз меньше импульсов АЭ по сравнению с образцом со сплошной кварцевой основой. Также было обнаружено уменьшение среднего числа импульсов АЭ, приблизительно на 15%, у образцов, не имеющих острых углов на границах сегментов кварцевой основы, что подтверждает результаты математического моделирования. Проведенные исследования позволили предложить конструкцию многослойного термостойкого керамического контейнера (рис. 4).

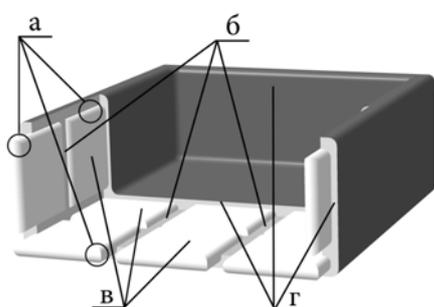


Рис. 4 – Контейнер со структурированной кварцевой основой и защитным покрытием из пентаоксида ниобия: а – сглаженные углы; б – швы, соединяющие сегменты кварцевой керамики; в – сегменты кварцевой керамики; г – защитное покрытие из пентаоксида ниобия.

Только совокупное использование технологических приемов (использование слоистой керамики, подбор материала основы и покрытия, обработка материала покрытия КСП с формированием микро- и наноструктур фрактального типа и образованием частично островной кристаллической структуры Nb_2O_5 , демпфирующее тепловое расширение, разбиение материала основы на фрагменты со сглаженными углами, возникновение анизотропии механических свойств по глубине материала покрытия) имеет синергетический эффект и позволяет создавать керамические материалы и контейнеры с высокой стойкостью к тепловым ударам.

Четвертая глава посвящена исследованию микро- и наноструктур и особенностей электрофизических характеристик легированных редкоземельными элементами кристаллов ниобата лития, выращенных в стационарных и нестационарных условиях. Доменная структура кристаллов $LiNbO_3:PЗЭ$, выращенных в стационарных условиях роста, не имеет четких границ и носит диффузный характер. В нестационарных условиях роста в кристаллах $LiNbO_3:PЗЭ$ образуются микронные регулярные доменные структуры (РДС) с изменяемым или стабильным периодом и периодические наноразмерные структуры с шагом от 10 до 100 нм (рис. 5 а и б).

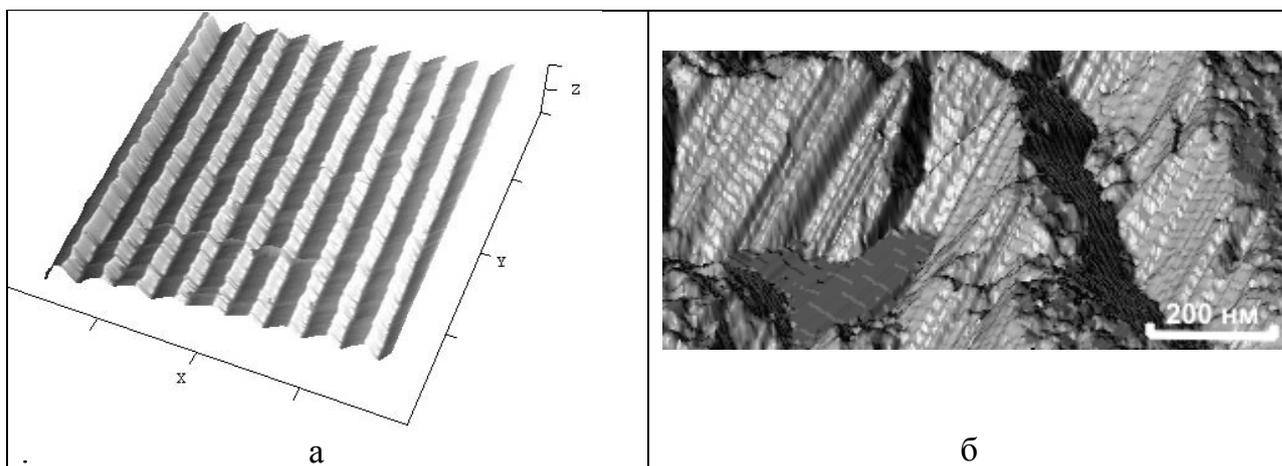


Рис. 5 – а) РДС (период РДС $\Lambda=7.86$ мкм) и б) периодические наноразмерные структуры фрактального типа на отрицательной доменной стенке РДС в кристалле $LiNbO_3:Gd$ [$Gd= 0.44$ мас. %], полученном в нестационарных условиях роста

Кроме того, в катионной подрешетке легированного РЗЭ кристалла ниобата лития формируется сверхструктурная подрешетка кластерных дефектов с шагом в несколько периодов трансляции, т.е. 1 – 2 нм [4]. Изучение образцов $LiNbO_3:PЗЭ$ с помощью атомно-силового микроскопа Nano-R2TM в режиме латеральных сил (в том числе и без предварительного химического травления) позволило определить периодические различия в упругих свойствах материала и исследовать диэлектрические особенности доменных границ (рис. 6).

По данным работы [5] шероховатые границы доменов образуются вблизи максимумов с плавным изменением градиента концентрации легирующей примеси, а ровные границы доменов - вблизи минимумов с резким изменением градиента концентрации легирующей добавки. Формирование фронта легирующей примеси создает условия для образования доменной границы и определяет ее морфологию (рис.7).

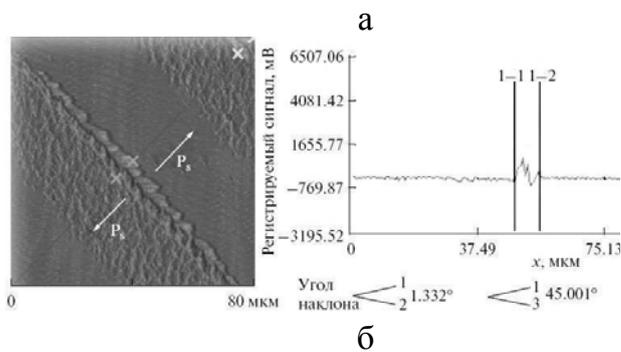
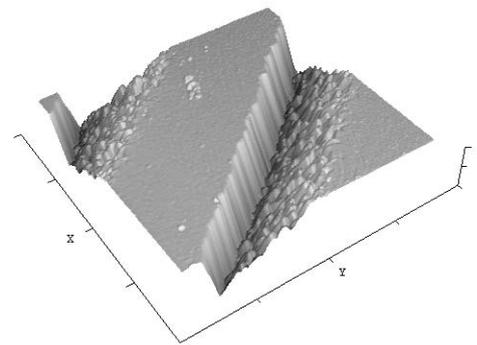
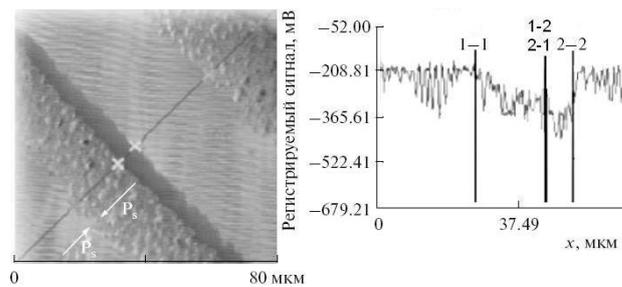
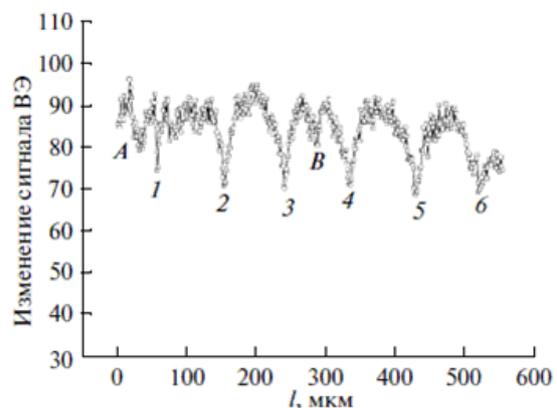
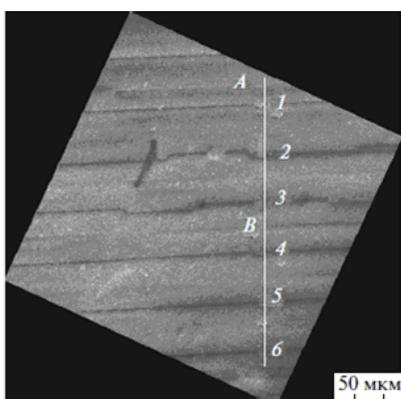


Рис. 6 – АСМ изображения, полученные при прямом (а) и реверсном (б) проходе кантилевера по поверхности образца $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ [Gd = 0.44 мас. %] с периодом РДС $\Lambda = 60$ мкм. демонстрируют изменение локальной силы трения вблизи границ “хвост-к-хвосту”

Рис. 7 – АСМ-изображение «протравленной» поверхности образца $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ [Gd = 0.44 мас. %], полученное в режиме топографии

Исследование периодических структур методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе JSM-840A с использованием специального контролируемого заряжения полированной поверхности образца монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{PЗЭ}$ электронами первичного пучка с разной энергией (2–5 кэВ) [6] показало, что ширина и интенсивность наблюдаемых в РЭМ зарядовых изображений соответствует области распределения примеси в зоне границы, а интенсивность снижения сигнала вторичных электронов (ВЭ) зависит от концентрации примеси вблизи той или иной доменной границы (рис.8)



а

б

Рис. 8 – РЭМ изображение (а) и профиль сигнала ВЭ по линии пересекающей границы “голова-к-голове” (A и B) и “хвост-к-хвосту” (№ 1–6) при избыточной отрицательной зарядке поверхности образца, $E = 3.5$ кэВ (б).

В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{PЗЭ}$ с микро- и наноструктурами наблюдаются аномалии различных физических характеристик в практически значимой области температур $\sim 290 - 400\text{K}$. Так, наблюдается значительная аномалия зависимости $\epsilon'_{33}(T)$ в области температур $\sim 330 - 380\text{K}$, величина которой снижается с увеличением частоты измерительного поля f и практически исчезает при $f \geq 10$ кГц (рис. 9). В той же области температур наблюдается и аномалия на температурной зависимости проводимости. Наблюдаемая низкочастотная диэлектрическая дисперсия (рис.10) дебаевского типа (I) в легированных РЗЭ кристаллах ниобата лития обусловлена релаксацией спонтанной поляризации и примесных точечных дефектов, связанных с периодическими доменными границами и границами периодических наноструктур.

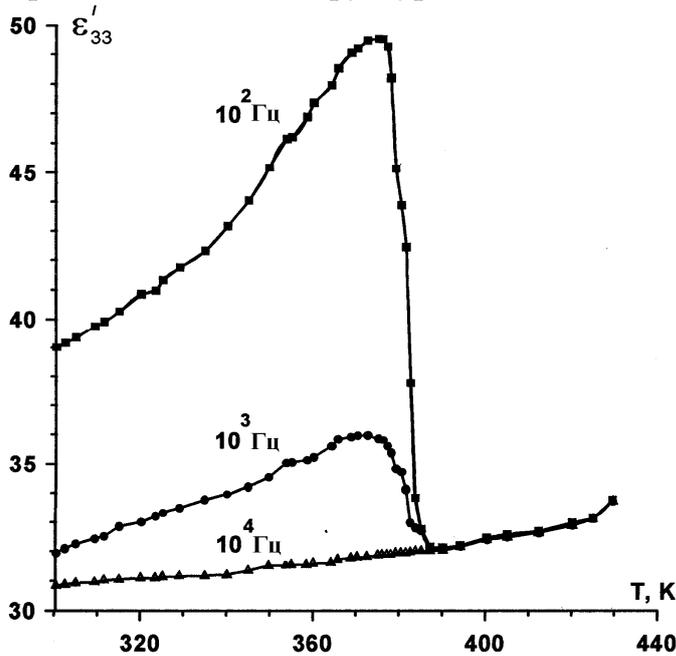


Рис.9 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ [0.44 мас. %] (Z-ориентация) на фиксированных частотах

410К дебаевская дисперсия (I), подавляется до полного исчезновения (рис.11). В области температур $\sim 290 - 410$ К проявляются два дисперсионных процесса: дебаевский процесс (I), описываемый дугой окружности, и линейный участок, лежащий в области более низких частот (II), обозначенный на рис. 10 б как процесс (II). Из диаграмм следует, что в при температурах $\sim 290 - 340$ К в диапазоне частот ~ 0.5 Гц – 10 кГц диэлектрическая дисперсия $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ обусловлена единственным релаксационным процессом дебаевского типа (рис. 10 а). Исследования дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости в смещающих электрических полях (0 - 10 кВ/см) свидетельствуют о том, что приложение смещающего поля даже при комнатной температуре значительно снижает глубину дисперсии дисперсионного процесса (I), но не меняет ее дебаевский характер.

Результаты измерений диэлектрической дисперсии и проводимости для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ [0.52мас.%], выращенного в стационарных условиях и не обладающего столь развитой доменной микро- и наноструктурой, качественно

Если при увеличении температуры в диапазоне 290 – 340К глубина дисперсии дисперсионного процесса (I) несущественно возросла (рис. 10 а), то дальнейшее незначительное увеличение температуры выше 340К приводит к радикальному снижению глубины дисперсии, рис. 10 б. На диаграммах Коула-Коула при повышении температуры появляются линейные участки в низкочастотной области. По мере увеличения температуры линейные участки становятся более выраженными и протяженными, время релаксации, соответствующее дебаевскому процессу (I), резко возрастает (рис. 10 б). Выше

близки к данным для кристаллов, выращенных в нестационарных условиях. Количественно глубина дисперсии типа (I) для кристаллов, полученных в стационарных условиях, существенно меньше, что указывает на достаточно сильную униполярность образца. Проводимость кристаллов с развитой доменной структурой при температурах 290-340 К выше на порядки.

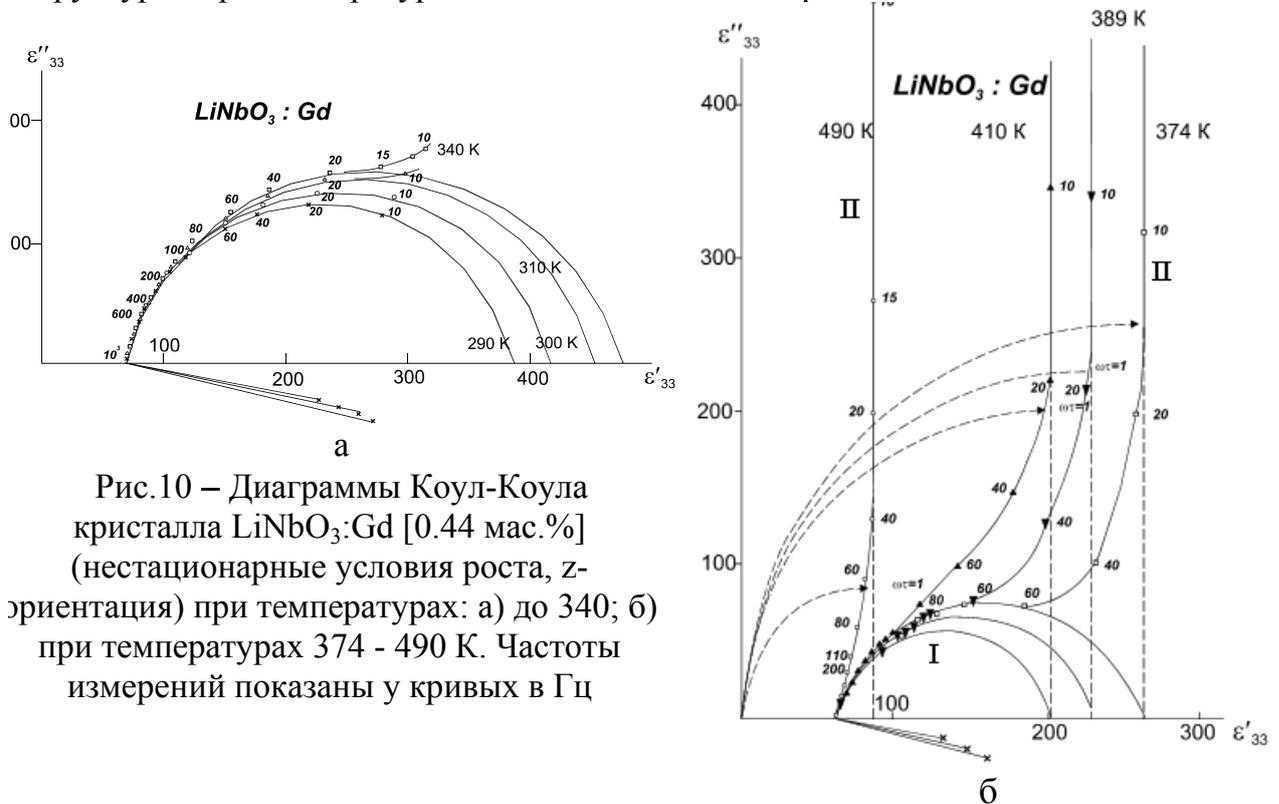


Рис.10 – Диаграммы Коул-Коула кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ [0.44 мас. %] (нестационарные условия роста, z-ориентация) при температурах: а) до 340; б) при температурах 374 - 490 К. Частоты измерений показаны у кривых в Гц

Показано, что при нагреве кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{PЗЭ}$ до температуры $T_0 \sim 340$ К величина пьезомодуля d_{33} имеет сравнительно малые значения, определяемые естественной униполярностью, зависящей от степени развитости доменной микро- и наноструктуры. В температурной области выше T_0 , соответствующей обнаруженным аномалиям диэлектрических свойств и проводимости, наблюдается скачкообразное увеличение пьезомодуля d_{33} (рис. 11).

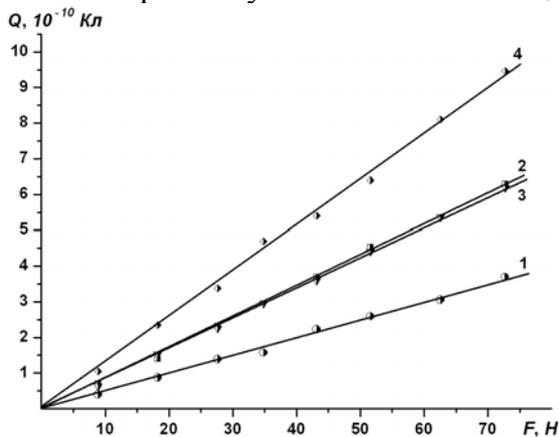


Рис.11 – Статический пьезоэлектрический эффект в образцах $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}$ [0.13 мас. %]
 1- $T=290\text{K}$ $d_{33}=4,8 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н;
 2- $T=364\text{K}$ $d_{33}=8,6 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н, нагрет в 1 термоцикле;
 3- $T=290\text{K}$ $d_{33}=8,5 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н, охлажден в 1 термоцикле;
 4- $T=290\text{K}$ $d_{33}=12,8 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н, монодоменный образец

Для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ [0.44 мас. %], полученного в нестационарных условиях и имеющего РДС и развитую систему наноструктур фрактального типа, при комнатной температуре исходные значения d_{33} составляют $\sim (0.3 \div 0.4) \cdot 10^{-12}$ Кл/Н, а после измерительного термоцикла до температур $T > 340$ К $d_{33} \sim (10 \div 12) \cdot 10^{-12}$ Кл/Н. В тоже время, образцы полидоменных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ [0.52

мас.%) и $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}$ [0.13 мас.%], полученные в стационарных условиях, обладают при комнатной температуре заметным пьезоэффектом с модулем $d_{33} \sim 4,0 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н. Достигаемая при этом степень униполярности кристаллических образцов $\text{LiNbO}_3:\text{PЗЭ}$ определяется исходной степенью развитости микро- и нанодоменной структуры и может достигать значений, характерных для монокристаллического номинально чистого кристалла ниобата лития.

В пятой главе показаны результаты VTE-модификации кристаллов ниобата (номинально чистого и легированного Tb и Sm) и танталата лития конгруэнтного состава, позволяющие получать сравнительно тонкие (до 600 мкм) слои стехиометрического или близкого к стехиометрическому состава.

Так, исследование спектров КРС (Ramanor U1000 при возбуждении линией 514.5 нм аргонового лазера) указывает на наличие слоев с различным соотношением Li/Ta в образцах LT VTE. Причем сразу за поверхностным слоем следует слой толщиной ~ 0.5 мм с одинаковым соотношением Li/Ta. Судя по величине коэрцитивного поля ($E_C \sim 3$ кВ/см) - это слой состава, близкого к стехиометрическому (для конгруэнтного кристалла $E_C \sim 210$ кВ/см). О постоянстве соотношения Li/Ta свидетельствует постоянство значения ширины (S) линии с частотой 140 см^{-1} E(TO) в спектре КРС LT VTE от расстояния (L) от поверхности в глубину образца в пределах 0.1 – 0.5 мм (см. таблицу 2).

Таблица 2 – Изменение ширины линии КРС с частотой 140 см^{-1} по толщине образца LT VTE

Расстояние от поверхности образца L, мм	0.1	0.2	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0	1.1
S, см^{-1}	10.3	10.3	10.3	10.3	10.9	12.5	12.6	12.7	12.7

Изучены температурные зависимости спонтанного тока, имеющие аномалии в области температур $\sim 110 - 120^\circ\text{C}$ и процессы переключения спонтанной поляризации в кристаллических пластинах танталата лития с слоями различного стехиометрического и фазового состава. Впервые показано образование в кристаллах танталата лития при VTE-обработке новой полярной (сегнетоэлектрической) структуры с температурой фазового перехода $\sim 120^\circ\text{C}$. В диапазоне температур $T \leq 120^\circ\text{C}$ в образце LiTaO_3 после VTE обработки наблюдается частичное переключение с отчетливой нелинейностью и явными признаками гистерезиса. Значения переключаемой поляризации уменьшаются при приближении к температуре $\sim 120^\circ\text{C}$ (рис. 12).

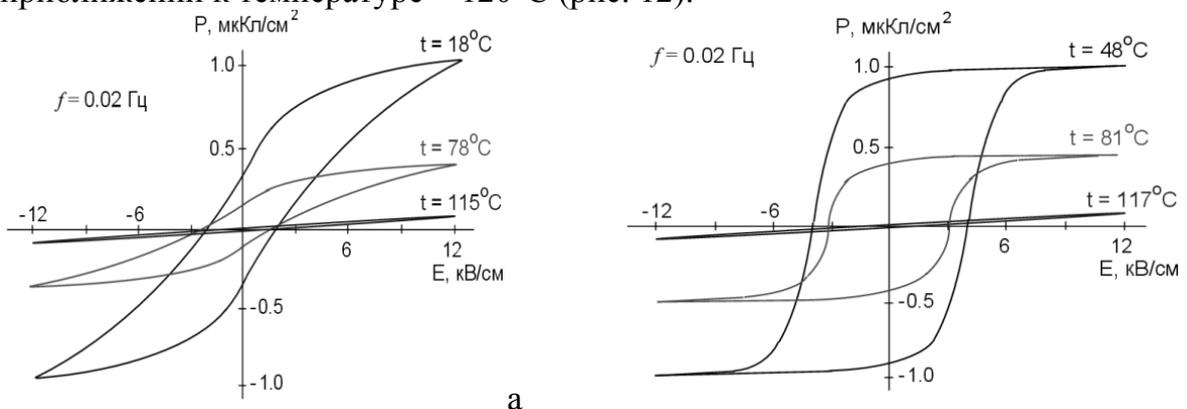


Рис. 12 – Квазистатические петли диэлектрического гистерезиса монокристалла LT-VTE, (z-ориентация): а – нагрев, б – охлаждение

При этом диэлектрический гистерезис исчезает, зависимости $P(E)$ становятся практически линейными, что означает переход, возникшей после VTE обработки новой полярной структуры, в параэлектрическую фазу. При охлаждении образца величина переключаемой поляризации закономерно возрастает до первоначального значения, что, подтверждает возникновение после VTE обработки новой полярной (сегнетоэлектрической) структуры с температурой Кюри $\sim 120^\circ\text{C}$. При более высоких температурах петли диэлектрического гистерезиса с каждым циклом измерений становятся всё более насыщенными. С увеличением числа циклов поля n значения P_r увеличиваются. Очевидно, что здесь сказывается кинетика процессов переключения: с повышением температуры процесс «раскачивания» дипольных дефектов и всей полидоменной структуры полем происходит быстрее с каждым циклом измерений. При циклировании поля значение P_r всё более возрастает и достигает известного для ТЛ значения $P_S \sim 60 \text{ мкКл/см}^2$ вдали от точки Кюри, соответствующего полному переключению Рис. 13).

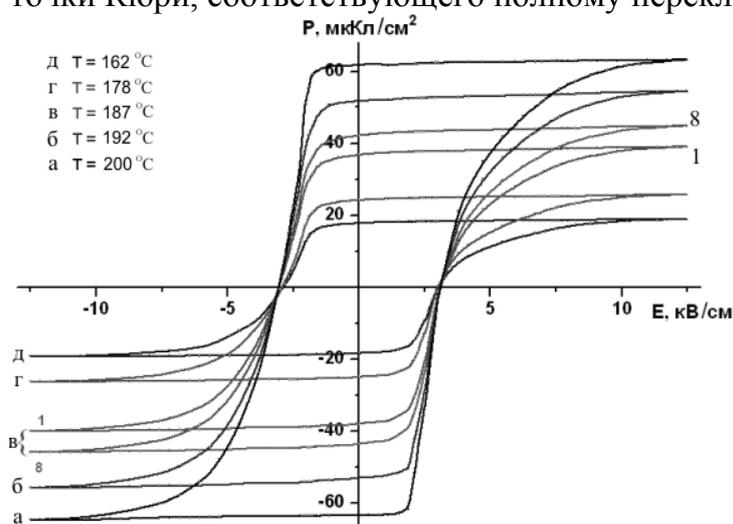


Рис. 13 – Квазистатические петли диэлектрического гистерезиса образца монокристалла $\text{LiTaO}_3\text{-VTE}$, (z -ориентация) при более высоких температурах. Для температуры 187°C (в) цифрами у кривых показаны номера последовательных циклов измерения

Величина коэрцитивного поля при этом E_c составляет $\leq \sim 3 \text{ кВ/см}$, что в десятки (почти в 70 раз) раз ниже, чем для конгруэнтного кристалла танталата лития ($E_c=210 \text{ кВ/см}$) и близко к значению ($E_c=1.5 \text{ кВ/см}$) для стехиометрического кристалла танталата лития [6]. Это позволяет, в частности, монодоменезировать такой кристалл путем приложения электрического поля $E \sim 2 - 3 \text{ кВ/см}$ при температурах существенно ниже $T_{\text{Кюри}}$ ($\sim 180 - 190^\circ\text{C}$).

Шестая глава посвящена исследованию периодически поляризованных структур сформированных методом заряжения поверхности электронным пучком в кристаллах ниобата и танталата лития стехиометрического и близкого к нему составов. Для «рисования» доменных структур использовались пластины толщиной 0.75 мм Z -срезы VTE SLT, стехиометрического кристалла (SLN), выращенного методом Чохральского из расплава, обогащенного по Li_2O ($\sim 58,6$ моль. % Li_2O) и пластины, вырезанные из кристалла очень близкого по составу и свойствам к стехиометрическому (NSLN). Кристалл NSLN был выращен из расплава конгруэнтного состава, содержащего добавку щелочного растворителя (флюса) 6% вес. K_2O (top seeded solution growth, TSSG). Пороговые величины заряда необходимые для зарождения индивидуальных доменов при 25 keV в SLN и NSLN близки: Q_{NSLN} менее $1 \cdot 10^{-11}$ Кл и Q_{SLN} около $1.2 \cdot 10^{-11}$ Кл. Определить пороговые величины заряда необходимые для зарождения индивидуальных доменов в образцах VTE SLT оказалось затруднительно, так как процессы

переключения проходили очень быстро при более низких значениях, чем $Q \approx 1 \cdot 10^{-12}$ Кл (для конгруэнтного LiTaO_3 $q \approx 4 \cdot 10^{-11}$ Кл) и неравномерно по толщине образца, что связано с различием в значениях коэрцитивного поля слоев образца.

Впервые детально исследованы особенности стадий формирования с помощью электронного луча доменной структуры (зародышеобразования, прямого прорастания, бокового роста и коалесценции) при индивидуальных облучениях Z-среза кристаллов SLN, NSLN и VTE SL (рис. 14).

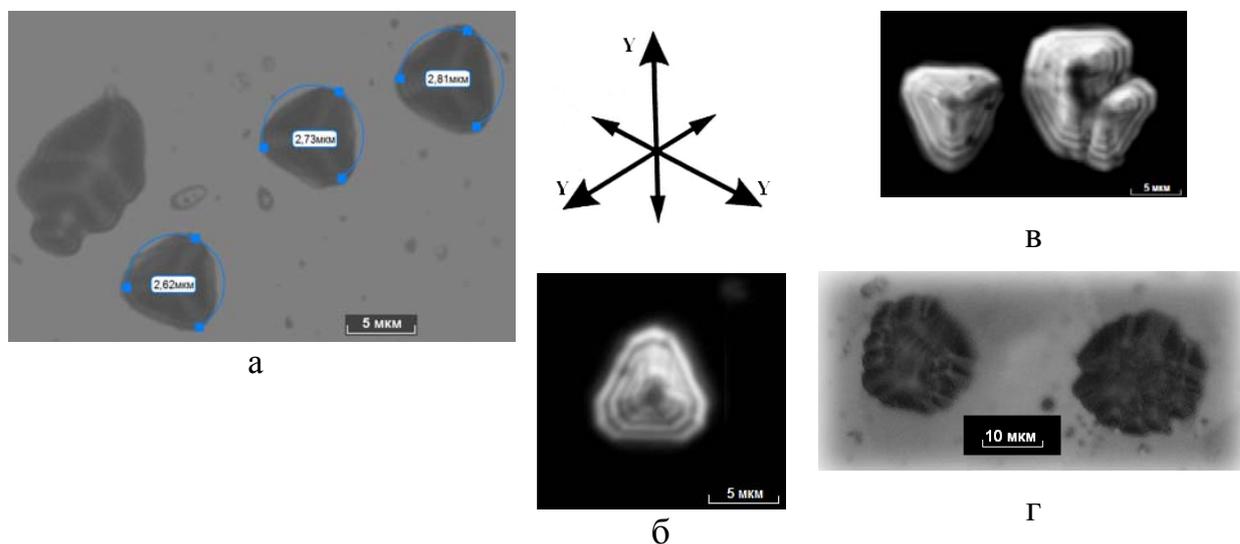


Рис. 14 – Стадии формирования доменной структуры при индивидуальных облучениях Z-среза кристаллов SLN, NSLN и VTE SLT: а) Радиус доменов критического размера в SLN; б) Характерная форма одиночных доменов в NSLN; Форма доменов в матрицах в) при средних (20 мкм) г) при больших (30 мкм) интервалах между облучениями ($E=25$ кэВ)

Средний радиус доменов критического размера, т.е. доменов формирующихся при зарядах близких к пороговым значениям, определялся с помощью инструмента «радиус кривизны» анализатора изображений Thixomet® по дугам, описанным вокруг одиночных треугольных доменов (рис. 14 а). В SLN $r_d \sim 2.5 - 2.7$ мкм, а в NSLN $r_d \sim 4 - 4.5$ мкм (рис. 14 б). В отличие от NSLN, в SLN сужение интервалов в матрицах облучения от 30 до 10 мкм не влияло на изменение формы доменов. Происходило лишь увеличение числа мелких треугольных зародышей в зоне облучения. Рост доменов за счет слияния зародившихся доменов треугольной формы в зоне формирования электронного заряда был преимущественным механизмом бокового расширения доменов при больших расстояниях между облучениями (рис. 14 в, г).

С увеличением дозы облучения или величины внедряемого заряда в SLN, в отличие от NSLN, не было обнаружено трансформации треугольных зародышей в гексагональную форму. При дальнейшем увеличении Q в SLN происходит, в основном, увеличение числа зародышей микронных размеров в облучаемой зоне кристалла. Показано, что формирование методом поточечного электронно-лучевого рисования по полярному Z-срезу нелинейно-оптических кристаллов SLN, VTE SLT и NSLN периодических доменных структур происходит при взаимном влиянии вносимых электронным пучком зарядов. Впервые показано, что увеличение дозы облучения, также как и сужение пространственных интервалов между точками облучения для всех исследованных кристаллов меняют условия переключения в облучаемой зоне. При этом меняется как радиус доменов, так и их длина, а

сужение интервалов между облучениями стимулирует прорастание доменов к противоположной стороне образца тонкой кристаллической пластины (рис. 15).

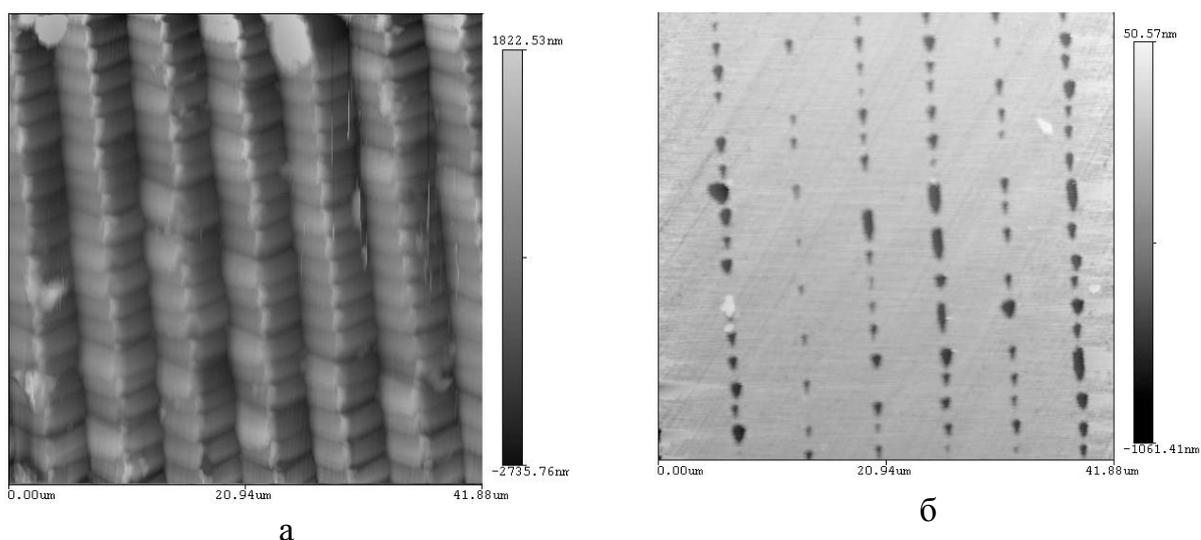


Рис. 15 – АСМ изображение РДС, полученных в NSLN (толщина 0.75мм) в результате «рисования» лучом вдоль Y направления, $Q = 5$ рКл:
 а) облучаемая сторона (-z); б) сторона образца противоположная облучаемой поверхности (+z)

Таким образом, разработан способ создания регулярных доменных структур в тонких кристаллических пластинах ниобата и танталата лития Z-ориентации стехиометрического и близкого к стехиометрическому состава (в том числе и модифицированных с помощью VTE-обработки) с использованием метода электронно-лучевого «рисования».

Основные результаты и выводы

1. Установлено, что при обработке концентрированными световыми потоками в керамических пентаоксидах ниобия и тантала происходит образование сложных микро- и наноструктур фрактального типа, демпфирующих тепловое расширение и существенно улучшающих механические свойства (микротвердость, модуль упругости, микрохрупкость и трещиностойкость).
2. Разработаны физико-химические принципы создания слоистых керамических контейнеров для высокотемпературной термохимической обработки особо чистых оксидных соединений ниобия и тантала, что позволило заменить дорогостоящую платиновую оснастку в технологии синтеза шихты ниобата и танталата лития на сравнительно дешевую керамическую. При этом показано, что только совокупное использование технологических приемов (использование слоистой керамики, подбор материала основы и покрытия, обработка материала покрытия КСП с формированием микро- и наноструктур фрактального типа и образованием частично островной кристаллической структуры Nb_2O_5 , демпфирующих тепловое расширение, разбиение материала основы на фрагменты со сглаженными углами, возникновение анизотропии механических свойств по глубине материала покрытия) имеет синергетический эффект и позволяет получать керамические материалы и контейнеры с высокой стойкостью к тепловым ударам в широком диапазоне температур ($T_{\text{комн.}} \leftrightarrow 1000^\circ\text{C}$).
3. Установлено, что в нестационарных условиях роста в кристаллах $LiNbO_3$:РЗЭ образуются микронные регулярные доменные структуры с изменяемым или

стабильным шагом и периодические наноразмерные структуры с шагом от 10 до 150 нм, а в катионной подрешетке легированных РЗЭ кристаллов ниобата лития формируется сверхструктурная подрешетка кластерных дефектов с шагом в несколько периодов трансляции ($1 \div 2$ нм).

4. Для изучения тонких особенностей доменных границ кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{РЗЭ}$ предложены методы атомно-силовой микроскопии в режиме латеральных сил и растровая электронная микроскопия с использованием специального контролируемого заряжения поверхности образца.
5. В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{РЗЭ}$, выращенных в стационарных и нестационарных условиях, при исследовании статических и динамических пьезоэлектрических свойств, диэлектрической дисперсии и проводимости в температурной области $\sim 290 - 490$ К и широком диапазоне частот ($0.5 - 10^6$ Гц) обнаружены аномалии электрофизических характеристик, обусловленные сменой механизма электронной проводимости и наличием развитой микро- и нанодоменной структуры. Установлено, что низкочастотная диэлектрическая дисперсия в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{РЗЭ}$ обусловлена релаксацией точечных дефектов, связанных с примесью и взаимодействующих с доменными границами в исходно полидоменном кристалле, а конкретные величины наблюдаемых аномалий электрофизических характеристик и кинетика происходящих процессов определяются степенью развитости микро- и нанодоменной структуры образцов. При нагреве кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{РЗЭ}$ в температурной области несколько выше T_0 (~ 340 К), соответствующей обнаруженным аномалиям диэлектрических свойств и проводимости, наблюдается скачкообразное увеличение пьезомодуля d_{33} , конечная величина которого определяется степенью развитости исходной микро- и наноструктуры образцов.
6. Определены режимы VTE-обработки кристаллов ниобата и танталата лития конгруэнтного состава, позволяющие получать сравнительно тонкие (до 600 мкм) слои стехиометрического или близкого к стехиометрическому состава. Изучены процессы переключения спонтанной поляризации в тонких кристаллических пластинах танталата лития с слоями различного стехиометрического и фазового состава, сформированными в процессе VTE-обработки. Впервые показано, что при VTE-обработке в кристаллах танталата лития образуется новая полярная (сегнетоэлектрическая) структура с температурой фазового перехода $\sim 120^\circ\text{C}$.
7. Установлены закономерности формирования одиночных доменов и регулярных домены структур в тонких кристаллических пластинах Z-среза кристаллов ниобата и танталата лития стехиометрического или близкого к стехиометрическому состава при облучении электронным пучком.

Цитируемая литература

1. Пригожин, И. От существующего к возникающему./ И. Пригожин. – М.:Наука. – 1985. – 327с.
2. Усеинов, С.С. Измерение механических свойств материалов с нанометровым пространственным разрешением / С.С. Усеинов, В.В.Соловьев, К.В. Гоголинский, А.С. Усеинов, Н.А. Львова // Наноиндустрия. Научно-технический журнал. – 2010 – № 2 – С. 30-35.
3. Stephenson, N. C. The crystal structure of the high temperature form of Ta_2O_5 / N.C. Stephenson, Rothÿ RÿS // REF Journal of Solid State Chemistry – JSSCB 3.

4. Палатников, М.Н. Микро- и наноструктуры в легированных лантаноидами монокристаллах ниобата лития/ М.Н Палатников, О.Б. Щербина, Н.В Сидоров, К. Борманис // Кристаллография. – 2010. –Т. 55, № 5. – С. 860-863.
5. Naumova, I.I. Study of periodically poled Czochralski-grown Nd: Mg: LiNbO₃ by chemical etching and X-ray microanalysis / I.I. Naumova, N.F. Evlanova, O.A.Gilko, S.V.Lavrishchev. //J.Crust.Growth. – 1997. – V.181. – P.160-164.
6. Коханчик, Л.С. Периодические доменные структуры, сформированные при выращивании монокристаллов LiNbO₃, легированных гадолинием / Л.С. Коханчик, М.Н. Палатников, О.Б. Щербина // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 9. – С. 42-48.
7. Gopalan, V. Crystal growth, characterization, and domain studies in ferroelectric lithium niobate and tantalate / Gopalan V, Aust JA, Sanford NA, Kitamura K, Furukawa Y. // In Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, San Diego: Academic –2000. –P. 57–114.

Список публикаций по теме диссертации

1. Палатников, М.Н. Доменная структура и электрофизические характеристики монокристаллов ниобата лития, легированного Gd или Tm / М.Н. Палатников, **О.Б. Щербина**, Б.А. Логинов, Н.В. Сидоров, И.В.Бирюкова, В.В.Ефремов, P.G.R. Smith, В.Т. Калинин //Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43, № 1 – С. 74-79.
2. Palatnikov, M. Research on peculiarities of growth domain structure of doped LiNbO₃ single crystals depending on growth regimes / M. Palatnikov, **O. Shcherbina**, I. Biryukova, N. Sidorov // Ferroelectrics – 2008. – V. 374, № 1, PART 2. – P. 41-49.
3. Palatnikov, M. Micro-and nano-structures in single crystals of lithium niobate containing lanthanide admixtures / M. Palatnikov, **O. Shcherbina**, I. Biryukova, O. Makarova, K. Bormanis, N. Iskandarov, Y Lomachuk, M. Zubanova, A.Mikhailov, B.Loginov // Integrated Ferroelectrics – 2008. – V. 102, № 1. – P. 83-91.
4. Палатников, М.Н. Влияние условий выращивания на доменную структуру монокристаллов LiNbO₃ Gd / М.Н. Палатников М.Н., **О.Б. Щербина**, А.А. Казаков // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 360-365.
5. Palatnikov, M. Formation of Fractal Micro- and Nano-Structures in Ceramic Tantalum Pentoxide Under Concentrated Flux of Light Affecting Thermal Expansion / M. Palatnikov, **O. Shcherbina**, O. Makarova, P. Chufyrev // Integrated Ferroelectrics – 2009. – V. 108, 1.– P.89-97.
6. Palatnikov, M. Fractal structures in single crystals of ferroelectric lithium niobate grown under strongly unstable conditions / M. Palatnikov, **O. Shcherbina**, N. Sidorov, K. Bormanis, A. Sternberg // Integrated Ferroelectrics – 2009. – V. 109, № 1 PART 2. – P. 27-35.
7. Палатников, М.Н. Периодические микро- и наноструктуры в легированных Gd монокристаллах ниобата лития, выращенных в сильно нестационарных условиях / М.Н Палатников, **О.Б. Щербина**, Н.В Сидоров, В.Т. Калинин // Неорганические материалы – 2010. – Т. 46, № 3. – С. 1-8.
8. Палатников, М.Н. Влияние концентрированного светового потока на формирование микро-, наноструктур и тепловое расширение керамических Ta₂O₅ и Nb₂O₅ / М.Н. Палатников, А.А. Фролов, **О.Б. Щербина**,

- В.Н.Павликов, М.В.Карпец, О.В.Макарова, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46, № 6. – С. 761-768.
9. Палатников, М.Н. Микро- и наноструктуры в легированных лантаноидами монокристаллах ниобата лития / М.Н. Палатников, **О.Б. Щербина**, Н.В. Сидоров, К. Борманис // Кристаллография. – 2010. –Т. 55, № 5. – С. 860-863.
 10. Коханчик, Л.С. Периодические доменные структуры, сформированные при выращивании монокристаллов LiNbO_3 , легированных гадолинием / Л.С. Коханчик, М.Н. Палатников, **О.Б. Щербина** // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – №9.–С.42-48.
 11. Palatnikov, M.N. Investigation of periodic domain structures in $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ single crystals / M.N. Palatnikov, L.S. Kokhanchik, **O. B. Shcherbina** // Ferroelectrics. – 2010. – V. 398, № 1. – P. 98-107.
 12. Палатников, М.Н. Воздействие концентрированных световых потоков на свойства и структуру керамического Nb_2O_5 / М.Н. Палатников, **О.Б. Щербина**, А.А. Фролов, В.В. Ефремов, Н.В. Сидоров. //Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 5. – С. 619-623.
 13. Палатников, М.Н. Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, И.В. Бирюкова, **О.Б. Щербина**, В.Т. Калинин // Перспективные материалы. – 2011. – № 2. – С. 93-97.
 14. Палатников, М.Н. Микро- и наноструктуры, упругие свойства и термостойкость керамики с защитным покрытием из пентаоксида ниобия, обработанного концентрированным световым потоком / М. Н. Палатников, **О. Б.Щербина**, А. А.Фролов, Е. В. Войнич //Физика и химия стекла. –2011. –Т.37, № 2. – С . 129-134.
 15. Палатников, М.Н. Образование слоя стехиометрического состава и новой полярной фазы при обработке монокристаллов LiTaO_3 в парах лития / М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, **О.Б. Щербина**, И.Н. Ефремов, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин. // Неорганические материалы. – 2011. –Т. 47, № 11. – С. 1352-1356.
 16. Bormanis, K. Physical properties and structure of niobium pentoxide ceramics treated by concentrated light flow / K. Bormanis, M. Palatnikov, **O. Shcherbina**, A. Frolov, P.Chufyrev, N. Sidorov. // Integrated Ferroelectrics. – 2011. – V.123 –P.137-143.
 17. Palatnikov, M. Growth of lithium niobate single crystals from granulated charge / Mikhail Palatnikov, Nikolay Sidorov, Irina Biryukova, **Olga Shcherbina**, Karlis Bormanis.// Integrated Ferroelectrics. – 2011. – V.123 – P. 148-152.
 18. Палатников, М.Н. Исследование стехиометрического кристалла танталата лития, полученного методом VTE (vapor transport equilibration) обработки / М.Н. Палатников, **О.Б. Щербина**, В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров. // Перспективные материалы. – 2011. – Т.2, № 13. – С. 659-663.
 19. Kokhanchik, L.S. Ferroelectric domains in near-stoichiometric LiNbO_3 by e-beam polarization reversal / L.S. Kokhanchik, M.N. Palatnikov, **O.B. Shcherbina**. // Phase Transitions. – 2011. –V. 84. № 9-10. – P. 797-801.
 20. Palatnikov, M. Effect of VTE treatment on composition of lithium tantalate single crystals / M. Palatnikov, **O. Shcherbina**, V. Sandler, N. Sidorov, K. Bormanis. // Ferroelectrics. – 2011. – V. 417, № 01 – P.46-52.

21. Палатников, М.Н. Микро- и наноструктуры и электрофизические свойства в легированных лантаноидами монокристаллах ниобата лития / М.Н.Палатников, **О.Б.Щербина**, Н.В.Сидоров, В.Т. Калинин. // Цветные металлы. – 2011. – №11. – С. 44-48.
22. Palatnikov, M. Physical and Chemical Principles of Obtaining Thermally Resistant Containers for Treatment of High Purity Niobium and Tantalum Compounds. / M. Palatnikov, A. Frolov, E. Voinich, E. Kirkova, **O. Shcherbina**, N. Sidorov, V. Kalinnikov, and K. Bormanis. // Ferroelectrics. – 2011. – 424 № 01, – P. 68-77.
23. Коханчик, Л.С. Регулярные доменные структуры, созданные электронным лучом в стехиометрических кристаллах LiNbO_3 / Л.С. Коханчик, М.Н. Палатников, **О.Б.Щербина** // Физика твердого тела – 2012. – Т. 54, № 5 – С.905-907.
24. Палатников, М.Н. Физико-химические принципы повышения термостойкости керамических контейнеров для термохимической обработки материалов./ М.Н. Палатников, **О.Б.Щербина**, А.А.Фролов, Н.В. Сидоров, Е.Г.Киркова // Цветные металлы». – 2012. – № 2 –С.61-66
25. **Щербина, О.Б.** Механические характеристики керамических Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , полученных различными способами / О.Б.Щербина, М. Н. Палатников, В. В. Ефремов // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48, № 4. – С. 506-512.

Патент

РФ № 2 433 105 РФ, МПК С04В 35/00, 37/00, 41/87 (2006.01). Огнеупорное керамическое изделие / Фролов А.А., Щербина О.Б., Палатников М.Н., Калинин В.Т., Киркова Е.Г., Войнич Е.В., ИХТРЭМС им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук.- №2010118782/03; заявл. 11.05.10; опубл. 10.11.11, Бюл. № 31.

АВТОРЕФЕРАТ

Щербина Ольга Борисовна

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И КЕРАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
И КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ НИОБИЯ И ТАНТАЛА С МИКРО- И
НАНОСТРУКТУРАМИ**

ТЕХНИЧЕСКИЙ РЕДАКТОР В.И. БОНДАРЕНКО

ЛИЦЕНЗИЯ ПД 00801 ОТ 6 ОКТЯБРЯ 2000Г.

ПОДПИСАНО К ПЕЧАТИ 28. 03. 2012.

ФОРМАТ БУМАГИ 60X84 1/8.

БУМАГА ОФСЕТНАЯ. ПЕЧАТЬ ОФСЕТНАЯ.

ГАРНИТУРА TIMES/CYRILLIC УЧ.-ИЗД. Л _____

ЗАКАЗ № 18 ТИРАЖ 100 ЭКЗ.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Кольский научный центр Российской академии наук

184209, АПАТИТЫ, МУРМАНСКОЙ ОБЛ., УЛ. ФЕРСМАНА, Д. 14.