

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
(ФИЦ КНЦ РАН)

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ им. И.В.Тананаева
(ИХТРЕМС КНЦ РАН)



На правах рукописи

Бобрева Любовь Александровна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЙ
ОПТИЧЕСКИ ВЫСОКОСОВЕРШЕННЫХ НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ И
ЛЕГИРОВАННЫХ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ
НИОБАТА ЛИТИЯ С НИЗКИМ ЭФФЕКТОМ ФОТОРЕФРАКЦИИ**

Специальность – 05.17.01
«Технология неорганических веществ»

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор
Сидоров Н.В.

Апатиты
2020

СОДЕРЖАНИЕ

Основные сокращения и обозначения, принятые в диссертации	7
Введение.....	8
1 ПОЛУЧЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ.....	17
1.1 Фазовая диаграмма двойной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$	17
1.2 Фазовые диаграммы тройных систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$	21
1.2.1 Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$	22
1.2.2 Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$	22
1.2.3 Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{O}$	24
1.3 Особенности строения монокристаллов ниобата лития, как кислородно-октаэдрической фазы переменного состава.....	28
1.4 Точечные дефекты и пороговые эффекты в легированных монокристаллах ниобата лития.....	31
1.5 Комплексные дефекты в структуре монокристалла ниобата лития, обусловленные наличием водородных связей.....	33
1.6 Методы синтеза шихты ниобата лития.....	35
1.6.1 Химические взаимодействия при твердофазном синтезе шихты ниобата лития.....	37
1.6.2 Получение шихты для выращивания легированных монокристаллов ниобата лития методом гомогенного легирования Nb_2O_5	39
1.7 Выращивание кристаллов ниобата лития разного состава методом Чохральского.....	40
1.7.1 Выращивание номинально чистых и легированных конгруэнтных монокристаллов ниобата лития.....	41
1.7.2 Выращивание стехиометрических кристаллов ниобата лития.....	44
Выводы главы 1.....	48
2 ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБЪЕКТОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ, ИХ ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	50
2.1 Приготовление шихты для выращивания монокристаллов.....	50

2.1.1	Приготовление шихты для выращивания номинально чистых конгруэнтных и стехиометрических монокристаллов LiNbO_3	50
2.1.2	Приготовление шихты для выращивания легированных цинком и магнием монокристаллов ниобата лития методом гомогенного легирования с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ и $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$	52
2.1.3	Приготовление шихты для выращивания монокристалла двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ методом гомогенного легирования с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Fe}$	56
2.2	Выращивание номинально чистых конгруэнтных и стехиометрических кристаллов.....	58
2.3	Выращивание монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04- 6.5 мол.% ZnO), $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19\text{-}5.91 \text{ мол.}\% \text{ MgO})$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.63):\text{Y}(0.24 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.75):\text{Gd}(0.25 \text{ мас.}\%)$	60
2.4	Подготовка монокристаллических образцов для исследований.....	61
2.5	Регистрация ИК-спектров поглощения и спектров КРС монокристаллов	64
2.6	Обработка ИК-спектров поглощения и спектров КРС монокристаллов, графическое представление результатов.....	65
2.7	Регистрация коноскопических картин монокристаллов в широкоапертурных пучках лазерного излучения.....	66
2.8	Регистрации фотоиндуцированного рассеяния света в монокристаллах.....	67
2.9	Регистрация оптических спектров поглощения и края фундаментального поглощения монокристаллов.....	69
3.	СТЕХИОМЕТРИЯ НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО РАЗНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ.....	70
3.1	Комплексные дефекты, обусловленные наличием водородных связей, в близких к стехиометрическим кристаллах ниобата лития.....	71
3.2	Определение стехиометрии кристаллов ниобата лития, полученных по разным технологиям, по спектрам ИК-	

поглощения в области частот валентных колебаний ОН ⁻ -групп и спектрам КРС.....	76
3.3 Коноскопические картины, картины ФИРС и спектры оптического поглощения близких к стехиометрическому составу монокристаллов ниобата лития, полученных по разным технологиям	83
Выводы главы 3.....	85
4. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ЛЕГИРОВАНИЯ НА КОМПЛЕКСНЫЕ ДЕФЕКТЫ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ НАЛИЧИЕМ ОН-ГРУПП, КОМПОЗИЦИОННУЮ ОДНОРОДНОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ МАГНИЕМ.....	86
4.1 Пороговые эффекты в кристаллах ниобата лития, легированных магнием, полученных методом прямого легирования расплава и их проявление в спектрах ИК-поглощения в области частот валентных колебаний ОН ⁻ -групп.	87
4.2 Сравнительные комплексные исследования дефектной структуры монокристаллов LiNbO ₃ :Mg (5.26 мол.% MgO) и LiNbO ₃ :Mg (5.38 мол.% MgO), выращенных из шихты различного генезиса.....	99
4.3 Коноскопические картины, картины ФИРС, макро- и микроструктура кристаллов ниобата лития, легированных магнием, полученных по разным технологиям.....	105
Выводы главы 4.....	109
5. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ЛЕГИРОВАНИЯ НА КОМПЛЕКСНЫЕ ДЕФЕКТЫ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ НАЛИЧИЕМ ОН-ГРУПП, КОМПОЗИЦИОННУЮ ОДНОРОДНОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ.....	111
5.1 Сравнительные исследования дефектной структуры монокристаллов LiNbO ₃ :Zn(2.02), LiNbO ₃ :Zn(2.05) и LiNbO ₃ :Zn (2.12 мас.%), выращенных из шихты различного генезиса, методом ИК-спектроскопии в области частот валентных колебаний ОН ⁻ -групп.....	112

5.2 Пороговые эффекты в монокристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.02)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.05)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.12 \text{ мас.}\%)$, выращенных из шихты различного генезиса, и их проявление в ИК-спектрах поглощения в области частот валентных колебаний OH^- -групп	114
5.3 Исследование дефектности кристаллов ниобата лития, легированных цинком, выращенных из шихты различного генезиса, методом фотоиндуцированного рассеяния света и лазерной коноскопии.....	116
5.4 Пороговые эффекты в кристаллах ниобата лития, легированных цинком, методом прямого легирования расплава, их проявление в ИК-спектрах поглощения в области частот валентных колебаний OH^- -групп, в спектрах КРС и оптических спектрах.....	119
Выводы главы 5.....	129
6. КОМПЛЕКСНЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО РАЗНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	131
6.1 Комплексные дефекты в кристалле двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$, выращенном из гомогенно легированной шихты, полученной с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Fe}$ и их влияние на оптическую и композиционную однородность монокристалла	132
6.2 Окислительно-восстановительные реакции при росте монокристалла двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$	137
6.3 Исследование комплексных дефектов монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$ по спектрам ИК-поглощения в области частот валентных колебаний OH^- -групп и спектрам КРС.....	141
6.4 Комплексные дефекты в структуре монокристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$, полученных методом прямого легирования расплава и их влияние на оптическую и композиционную однородность монокристалла.....	148

6.5 Коноскопические картины и картины ФИРС кристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$	152
Выводы главы 6.....	155
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	157
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	159

ОСНОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ, ПРИНЯТЫЕ В
ДИССЕРТАЦИИ

R= Li/Nb	Отношение количества лития к количеству ниобия
ГВГ	Генерация второй гармоники
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс
КРС	Комбинационное рассеяние света
ФИРС	Фотоиндуцированное рассеяние света
ИК	Инфракрасный
ДТА	Дифференциально-термический анализ
ВТЭДО	Высокотемпературный электродиффузионный отжиг
НТТSSG	High temperature top speed solution growth
ПО	Послеростовой отжиг
ЦГН	Циклогексанон
V	Скорость
K_{оэф}	Оценочный эффективный коэффициент распределения
C_{кр}	Концентрация примеси в верхней части були
C_p	Концентрация примеси в объеме расплава
ТО	Поперечные колебания
ЛО	Продольные колебания
V	Частота колебания
S	Ширина спектральной линии
λ	Длина волны
I	Интенсивность спектральной линии
I_{отн.}	Относительная интенсивность спектральной линии
a, c	Единичный вектор элементарной ячейки
P	Мощность
T_n	Температура плавления

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Нелинейно-оптический фоторефрактивный кристалл ниобата лития (LiNbO_3), благодаря уникальным физическим характеристикам (высоким значениям точки Кюри (1483 К), спонтанной поляризации (5×10^{-5} Кл/см³ при 293 К) и напряженности внутреннего эффективного поля), занимает важное место среди современных функциональных оптических и акусто-оптических материалов. В настоящее время кристаллы LiNbO_3 широко используются в телекоммуникационном оборудовании, являются практически единственным материалом для изготовления элементов интегральной оптики: модуляторов, переключателей, затворов и т.д. Функциональные материалы на основе кристалла ниобата лития востребованы для преобразования лазерного излучения на периодически поляризованных доменах субмикронных размеров. Благодаря уникальным структурным особенностям (кислородно-октаэдрической фазе переменного состава) практически значимые физические характеристики кристалла можно регулировать в широких пределах путем изменения стехиометрии (отношения Li/Nb) и легирования. При этом существенно изменяется композиционная однородность кристалла. Роль дефектов и тонких особенностей упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристалла является определяющей в формировании его нелинейно-оптических и фоторефрактивных характеристик. Возможности практического применения и требования к качеству кристалла ниобата лития постоянно повышаются, что делает актуальными задачи совершенствования и контроля всех стадий технологических процессов получения шихты и монокристаллов во взаимосвязи с установлением закономерностей формирования тонких особенностей их структуры и физических характеристик. При этом исследования, направленные на оптимизацию фоторефрактивных свойств и композиционной однородности монокристалла путем варьирования состава, а также особенностей его дефектной структуры, наиболее актуальны.

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время наименее разработаны технологии номинально чистых и легированных крупногабаритных монокристаллов LiNbO_3 высокой композиционной однородности, обладающих предельно низким эффектом фоторефракции и напряженностью коэрцитивного поля. Многие фундаментальные и технологические задачи получения таких кристаллов и контроля их физических характеристик не решены до сих пор. Отечественные разработки в этом направлении отсутствуют. В связи с этим важной научной задачей,

необходимой для сопровождения технологий высокосоввершенных нелинейно-оптических кристаллов LiNbO_3 (в том числе кристаллов, близких к стехиометрическому составу, $R = \text{Li}/\text{Nb} \approx 1$), является развитие методов исследования, позволяющих определить соответствие выращенного кристалла структуре и составу кристалла высокой степени структурного совершенства и оптической однородности. Существенной особенностью кристаллов LiNbO_3 , выращенных в воздушной атмосфере, является присутствие в структуре комплексных дефектов, обусловленных наличием водородной связи. Поскольку параметры водородной связи (прежде всего величина квазиупругой постоянной и особенности локализации в структуре атомов водорода) чрезвычайно чувствительны к изменению кристаллического поля, то перспективным методом контроля технологий и оценки структурного совершенства и состава монокристаллов LiNbO_3 может быть ИК-спектроскопия поглощения в области частот валентных колебаний ОН-групп. Однако для сопровождения технологий монокристаллов LiNbO_3 этот метод оценки структурного совершенства и состава кристаллов в отечественной практике не применялся.

Цель работы. Уточнить физико-химические основы технологий и обеспечить сопровождение технологий высокосоввершенных монокристаллов LiNbO_3 разного состава и генезиса, создаваемых в ИХТРЭМС КНЦ РАН, эффективными методами исследования состояния дефектности кристалла (вторичной структуры), дающими надежную информацию о структурном совершенстве кристалла с учетом всех технологических этапов его получения. Выяснить преимущества и недостатки уже существующих и разрабатываемых в настоящее время в ИХТРЭМС КНЦ РАН технологий номинально чистых (с разным отношением Li/Nb) и легированных монокристаллов LiNbO_3 с низким эффектом фоторефракции и напряженностью коэрцитивного поля.

Задачи исследования:

1. Используя комплекс методов (ИК-спектроскопию поглощения, оптическую спектроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС), фотоиндуцированное рассеяние света (ФИРС), лазерную коноскопию), выполнить сравнительные исследования дефектной структуры номинально чистых монокристаллов LiNbO_3 с разным отношением $R = \text{Li}/\text{Nb}$, монокристаллов LiNbO_3 одинарного и двойного легирования, полученных по разным технологиям.

2. Применить ИК-спектроскопию поглощения в области валентных колебаний ОН-групп для разработки и сопровождения оптимальных

технологических подходов к получению высокосовершенных монокристаллов ниобата лития, номинально чистых и легированных.

3. Исследовать влияние величины $R = \text{Li/Nb}$, легирующих примесей (Zn, Mg, Fe и др.), а также особенностей локализации ОН-групп в структуре на оптические свойства, композиционную однородность монокристаллов LiNbO_3 , полученных по разным технологиям.

4. Разработать эффективный метод определения соответствия монокристаллов LiNbO_3 монокристаллу стехиометрического состава высокой степени структурного совершенства.

В качестве объектов исследования были использованы следующие монокристаллы ниобата лития:

1. Номинально чистые стехиометрические ($R = 1$ в шихте) монокристаллы LiNbO_3 , выращенные из расплава с 58.6 мол.% Li_2O ($\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$) и по технологии HTTSSG (high temperature top speed solution growth) из расплава конгруэнтного состава ($R = 0.946$ в шихте) с добавлением 4.5 и 6.0 мас.% флюса K_2O $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (4.5 мас.%) и $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (6.0 мас.%).

2. Номинально чистый конгруэнтный ($R = 0.946$ в шихте) монокристалл LiNbO_3 ($\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$)

3. Серии «конгруэнтных» монокристаллов ($R = 0.946$ в шихте), легированных магнием и цинком в широком диапазоне концентраций, включающих два концентрационных порога $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19÷5.91 мол.% MgO) и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04÷6.5 мол.% ZnO), полученные по технологии прямого легирования расплава.

4. «Конгруэнтные» монокристаллы ($R = 0.946$ в шихте) с концентрацией легирующей добавки вблизи концентрационных порогов ~ 3.0 мас.% Zn и ~ 5.5 мол.% Mg, полученные методом прямого легирования расплава (кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.26 мол.%), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.02), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.05), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.12 мас.%)), а также близкие к ним по составу монокристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.38 мол.%) и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.12 мас.%), выращенные из шихты, синтезированной с использованием технологии гомогенного легирования магнием, цинком Nb_2O_5 .

5. «Конгруэнтные» ($R=0.946$ в шихте) монокристаллы двойного легирования «нефоторефрактивными» (Mg) и «фоторефрактивными» (Fe) катионами $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.05 мол.% MgO):Fe (0.009 мол.% Fe_2O_3), выращенные из

шихты, синтезированной с использованием технологии гомогенного легирования магнием и железом Nb_2O_5 .

6. «Конгруэнтные» ($R = 0.946$ в шихте) монокристаллы двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$, полученные по технологии прямого легирования расплава.

Большинство монокристаллов были получены в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН. Монокристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(4.5 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(6.0 \text{ мас.}\%)$ получены и предоставлены для исследований В.Т. Габриэляном (ОАО «Северные кристаллы»).

Научная новизна работы:

1. Впервые метод ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний ОН-групп применен для контроля стехиометрии и состояния дефектности близких к стехиометрическому составу кристаллов LiNbO_3 , полученных по разным отечественным технологиям. Показано, что по состоянию дефектной структуры, обусловленной наличием водородных связей в кристалле, близкие к стехиометрическому составу кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(6.0 \text{ мас.}\%)$, исследованные в данной работе, уступают зарубежным аналогам.

2. С применением комплекса методов (ИК-спектроскопии поглощения, спектроскопии комбинационного рассеяния света, фотоиндуцированного рассеяния света, лазерной коноскопии, оптической спектроскопии) впервые выполнены сравнительные исследования дефектности, композиционной однородности и фоторефрактивных свойств серии монокристаллов одинарного легирования ($\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.26 \text{ мол.}\% \text{ MgO})$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.38 \text{ мол.}\% \text{ MgO})$, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.12 \text{ мас.}\%)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.02)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.05)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.12 \text{ мас.}\%)$), полученных по технологиям прямого легирования расплава и по технологии, использующей гомогенно легированную шихту, синтезированной с применением прекурсоров $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zn}$).

3. Впервые выполнен анализ механизмов образования комплексных дефектов различного типа (обусловленных наличием водородных связей) и динамики их развития в зависимости от состава в сериях кристаллов одинарного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($0.19 \div 5.91 \text{ мол.}\% \text{ MgO}$) и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($0.04 \div 6.5 \text{ мол.}\% \text{ ZnO}$), полученных по технологии прямого легирования расплава.

4. Впервые выполнен анализ особенностей вхождения легирующих катионов Mg и Fe в структуру кристалла двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05$

мол.% MgO):Fe(0.009 мол.% Fe₂O₃), выращенного из шихты, синтезированной с использованием гомогенно легированного прекурсора Nb₂O₅:(Mg:Fe), а также в структуру кристаллов двойного легирования LiNbO₃:Y(0.24): Mg(0.63 мас.%) и LiNbO₃:Gd(0.25):Mg(0.75 мас.%), полученных по технологии прямого легирования расплава.

5. Впервые показано, что технология гомогенного легирования пятиокси ниобия Nb₂O₅, разработанная с применением органических растворителей, позволяет получить кристаллы с более высокой концентрацией OH-групп по сравнению с технологией прямого легирования расплава.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Выполнено сопоставление технологии кристаллов LiNbO₃ прямого легирования и технологии, использующей легированную шихту, синтезированную с использованием прекурсора Nb₂O₅:Me (Me = Mg, Zn) (метод гомогенного легирования). Показано, что технология гомогенного легирования с использованием органических растворителей приводит к снижению оптической однородности кристалла.

2. Выявлено влияние легирующих примесей Mg, Zn, Fe, Gd, Y на концентрацию OH-групп, вид комплексных дефектов (обусловленных наличием водородных связей) и особенности их локализации в структуре кристаллов LiNbO₃, полученных по технологии прямого легирования расплава и по технологии гомогенного легирования, использующей прекурсор Nb₂O₅:Me (Me = Mg, Zn).

3. Сформулирован точный спектроскопический критерий соответствия кристаллов ниобата лития высокосоввершенным кристаллам стехиометрического состава. В ИК-спектрах поглощения высокосоввершенных кристаллов, близких к стехиометрическому составу, существует только одна позиция для атома водорода и в области валентных колебаний OH-групп должна наблюдаться только одна узкая линия ($S = 3.0 \text{ см}^{-1}$) с частотой 3466 см^{-1} . При этом в спектре КРС должна отсутствовать линия частотой 120 см^{-1} , соответствующая двухчастичным состояниям акустических фононов A₁(TO) типа симметрии с суммарным волновым вектором, равным нулю.

4. Результаты работы используются в учебном процессе при чтении курсов лекций «Технология неорганических веществ» и «Фундаментальные научные основы технологии монокристаллических и керамических материалов»

электронной техники» в Апатитском филиале «Мурманского технического университета» при подготовке магистров по специальности «Химия».

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Способ оценки соответствия реальных кристаллов ниобата лития высокосовершенным кристаллам стехиометрического состава, основанный на анализе спектра ИК-поглощения кристалла в области валентных колебаний ОН-групп. В высокосовершенных стехиометрических кристаллах существует только одна позиция для атома водорода и в ИК-спектре поглощения в области валентных колебаний ОН-групп должна наблюдаться только одна узкая полоса поглощения ($S = 3.0 \text{ см}^{-1}$) с частотой 3466 см^{-1} . При этом в спектре КРС должна отсутствовать линия частотой $с 120 \text{ см}^{-1}$, соответствующая двухчастичным состояниям акустических фононов $A_1(\text{TO})$ типа симметрии с суммарным волновым вектором, равным нулю.

2. Технология выращивания монокристаллов методом НТТSSG из конгруэнтного расплава с добавлением флюса $\sim 6.0 \text{ мас.}\% \text{ K}_2\text{O}$ с использованием отечественной шихты на ростовых установках «Кристалл-2» позволяет получать кристаллы LiNbO_3 , близкие к стехиометрическому составу. Однако по состоянию дефектности, обусловленной особенностями локализации в структуре ОН-групп, кристаллы уступают западным аналогам.

3. Результаты влияния технологии прямого легирования расплава и технологии гомогенного легирования Nb_2O_5 с применением органических растворителей на дефектную структуру и оптическое качество кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$. Технология гомогенного легирования позволяет вводить в кристалл большую концентрацию легирующей нефоторефрактивной добавки, понижающей эффект фоторефракции, чем технология прямого легирования расплава. Однако кристаллы, полученные по технологии гомогенного легирования, характеризуются повышенной композиционной неоднородностью и проводимостью вследствие более высокой концентрации ОН-групп.

4. При двойном легировании конгруэнтного кристалла LiNbO_3 высокими концентрациями нефоторефрактивных катионов Mg (близких к концентрационному порогу при $5.5 \text{ мол.}\% \text{ MgO}$) и малыми концентрациями фоторефрактивных катионов Fe происходит уменьшение концентрации ОН-групп и коэффициента вхождения катионов Fe в кристаллическую решетку, а также уменьшение вследствие этого эффекта фоторефракции по сравнению с

кристаллом, легированным только магнием. При этом сильно легированные кристаллы, полученные по технологии гомогенного легирования, более композиционно однородны, чем кристаллы, полученные по технологии прямого легирования расплава.

Методы исследования:

Реализация поставленных целей диссертационной работы осуществлялась с использованием комплекса методов: ИК-спектроскопии поглощения, спектроскопии КРС, оптической спектроскопии, ФИРС, лазерной коноскопии.

Достоверность полученных результатов

Достоверность и обоснованность полученных научных результатов обеспечивались использованием запатентованных методов синтеза шихты и выращивания монокристаллов, разработанных в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН [1], применением современного оборудования: модернизированной установки для выращивания монокристаллов «Кристалл-2», высокочувствительного спектрометра T64000 фирмы Horiba JobinYvon для регистрации спектров КРС, спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker для регистрации спектров ИК-поглощения, надежно зарекомендовавших себя установок оригинальной конструкции для регистрации ФИРС и коноскопических картин в широкоапертурных пучках лазерного излучения, спектрофотометра СФ-256 УВИ для регистрации спектров оптического поглощения, высокоточных программ BomemGrames, Origin и др. для обработки экспериментальных данных. Представленные в работе экспериментальные результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными других авторов по аналогичным исследованиям.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует пункту 2 формулы специальности 05.17.01 - «Технология неорганических веществ» «Технологические процессы (химические, физические и механические) изменения состава, состояния, свойств, формы сырья, материала в производстве неорганических продуктов», пункту 1 области исследований «Химические и физико-химические основы технологических процессов: химический состав и свойства веществ, термодинамика и кинетика химических и межфазных превращений», пункту 6 области исследований

«Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами».

Апробация работы

Результаты исследований были представлены на следующих российских и международных конференциях: научно-технической конференции «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2016, 2017, 2018, 2019 гг.), VI Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов» (Сыктывкар, 2016 г.), Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых «Инновационные материалы и технологии в дизайне» (Санкт-Петербург, 2016, 2018, 2019 гг.), 7-й Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 2017 г.), Международной конференции «Химия и химическая технология» (Ереван, 2017, 2019 г.), VII Всероссийской молодежной научной конференции «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2018 г.), Международной конференции «Экстракция и мембранные методы в разделении веществ» (Москва, 2018 г.), 4-м междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2018 г.), Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов» (Москва, 2016, 2017, 2018 гг.), 12th International Scientific Conference “Functional Materials and Nano Technologies” (Рига, 2018 г.), II Всероссийской научной конференции «Оптика кристаллов и наноструктур» (Хабаровск, 2018 г.), Международной научной конференции студентов и аспирантов (Мурманск, 2018, 2019 г.), Международной конференции по фотонике и информационной оптике НИЯУ МИФИ (Москва, 2018, 2019 гг.), International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications” (Южная Корея, 2018 г.; Вьетнам, 2019 г.), Materials Science of the Future: Research, Development, Scientific Training (Новгород, 2019 г.), Международной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 2019 г.).

Личный вклад автора

Основные материалы диссертации, обработка и интерпретация ИК-спектров поглощения сделаны самим автором. Эксперименты по КРС, ФИРС, лазерной коноскопии, оптической спектроскопии, анализ результатов, полученных этими методами, их обобщение и интерпретация, теоретические исследования и моделирование выполнены в тесном сотрудничестве с научным руководителем и сотрудниками лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН. Полностью самостоятельно и впервые выполнены анализ и интерпретация комплексных дефектов, обусловленных присутствием ОН-групп в структуре кристаллов ниобата лития разного состава и генезиса, выращенных по технологиям ИХТРЭМС КНЦ РАН. Технологии шихты и кристаллов, в разработке которых принимала участие автор, опубликованы в работах [8, 18, 19].

Публикации. Результаты исследований представлены в 19 статьях [2–19, 238]. В журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, опубликованы работы [2–17, 238]. В журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных положений кандидатских и докторских диссертаций, опубликованы работы [2–10, 14–17]. Тезисы докладов не включены в число перечисленных публикаций. Подана заявка на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложений. Работа изложена на 189 страницах, содержит 11 таблиц, 50 рисунков. Список цитируемой литературы насчитывает 239 источников.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность за постоянную поддержку, помощь и обсуждение результатов работы своему научному руководителю д.ф.-м.н. Н.В. Сидорову, а также д.т.н. М.Н. Палатникову и к.т.н. С.М. Маслобоевой за неизменный интерес к работе, коллективу ростовой группы лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН во главе с к.т.н. И.В. Бирюковой, получивших подавляющее большинство исследованных в диссертации монокристаллов. Автор благодарен за помощь в проведении экспериментов методом ИК-спектроскопии сотрудникам ИСАН РАН к.ф.-м.н. Н.А. Новиковой и к.ф.-м.н. С.А. Климову. Большую помощь в проведении экспериментальных исследований и в обсуждении их результатов оказали к.ф.-м.н. Н.А. Теплякова, к.т.н. О.В. Макарова и инженеры: А.А. Габаин, Р.А. Титов, В.М. Воскресенский, за что автор им искренне признателен. Отдельно автор выражает особую благодарность С.Б. Рыльчиковой, А.М. Рыльчикову и А.Н. Бобреву за неоценимую поддержку и терпение.

ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

1.1 Фазовая диаграмма двойной системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$

Фазовая диаграмма номинально чистого ниобата лития хорошо изучена и ее описание подробно изложено в работах [20-24]. Впервые фазовая диаграмма системы была описана в работе [22]. Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$, полученная в работе [20], изображена на рисунке 1.1. Как видно из фазовой диаграммы, ниобат лития является фазой переменного состава и обладает широкой областью гомогенности. При температуре 1460 К область гомогенности находится от 44.5 до 55.5 мол.% Li_2O . С понижением температуры до 293 К происходит сдвиг области гомогенности от 49.5 до 50.5 мол.% Li_2O [20]. Внутри области гомогенности многие свойства кристалла претерпевают изменения, поскольку зависят от отношения главных компонентов (Li/Nb).

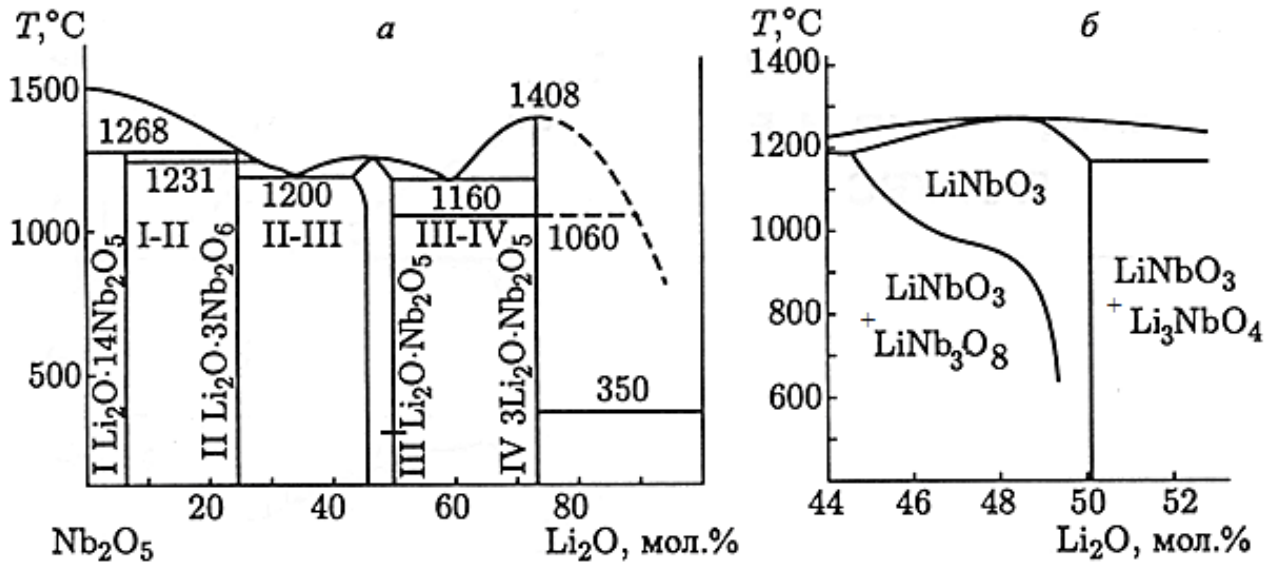


Рисунок 1.1 – Фазовая диаграмма двойной системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ (а) [23], фрагмент фазовой диаграммы (б) [20]

На фазовой диаграмме системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ представлено наличие четырех ниобатов лития: два инконгруэнтно плавящихся $\text{Li}_2\text{Nb}_{28}\text{O}_{71}$ с $T_n =$

1268°C; LiNb_3O_8 с $T_n = 1200^\circ\text{C}$; два конгруэнтно плавящихся LiNbO_3 с $T_n = 1253^\circ\text{C}$ и Li_3NbO_4 с $T_n = 1408^\circ\text{C}$ [20-24]. Метаниобат лития (LiNbO_3) – наиболее изученная фаза в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$. LiNbO_3 является труднорастворимым соединением. В температурном интервале 1200-1250°C, в диапазоне концентраций от 40 до 60 мол.% Nb_2O_5 , образуется LiNbO_3 . Вследствие потери кислорода, LiNbO_3 иногда обладает коричневым цветом. По окончании процедуры нагрева в окислительной атмосфере при температуре 1100°C образцы LiNbO_3 имеют матово-желтый цвет. Увеличение концентрации Li_2CO_3 приводит к уменьшению восстановления LiNbO_3 и его обесцвечиванию. Плотность LiNbO_3 равна 4.82 г/см³ [23].

Состав конгруэнтного кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$ был определен в работе [21] между 48.50 и 48.60 мол.% Li_2O , в работах [21, 25] – между 48.35 и 48.60 мол.% Li_2O ($\text{Li}/\text{Nb}=0.946$). Причины такого разброса состава конгруэнтного плавления далеко неоднозначны и являются предметом специальных исследований (обзор в работах [23, 26-28]). Одной из причин изменения точки конгруэнтного состава на фазовой диаграмме является недостаточное количество кислорода в Nb_2O_5 , которое невозможно точно контролировать. На этапе подготовки смеси это неоднозначным образом влияет на отношение $R=\text{Li}/\text{Nb}$ [29]. Летучесть главных компонентов во время синтеза шихты так же приводит к изменению отношения R [23, 26, 29]. Необходимо так же отметить, что при достаточно широком и размытом максимуме кривой ликвидус-солидус (рисунок 1.1, б) экспериментальное определение разными методами положения дистектической точки существенно затруднено, поскольку её положение определяется физико-химическими, и термодинамическими свойствами определенной системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$. Однако и технологические факторы так же влияют на ее положение [27, 28]. Неоднозначность в определении конгруэнтного состава заложена и в особенностях прекурсора для синтеза шихты, и в особенностях самой шихты [27, 28]. Здесь необходимо отметить, что пятиокись ниобия (Nb_2O_5) так же является фазой переменного состава и, кроме того, имеет десятки полиморфных модификаций, причем структура многих кристаллических фаз не является кислородно-октаэдрической. Из рисунка 1.1 видно, что фаза метаниобата лития LiNbO_3 имеет асимметричный непрерывный диапазон,

существенно сужающийся по отношению к стехиометрическому составу с понижением температуры [20].

Уникальность фазовой диаграммы системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ заключается в сглаженном максимальном значении на линии полного плавления твердых фаз и линии, при которой исчезает расплав, а также в сдвиге дистектической точки, относительно стехиометрического состава (рисунок 1.1, б), что означает неполный распад (диссоциацию) соединения переменного состава LiNbO_3 . Отклонение данной точки напрямую зависит от степени диссоциации [27, 28]. Чем более диссоциировано соединение, тем больше дистектическая точка сдвигается в сторону от стехиометрического состава, тем шире область гомогенности. Для таких частично диссоциированных соединений характерно наличие широко развитой вторичной¹ (дефектной) структуры и в кристаллах в пределах области гомогенности должно наблюдаться монотонное изменение различных физических свойств [27, 28, 30]. Такое возможно только для глубокодефектных кристаллов, характеризующихся сильно развитой вторичной структурой [21, 24].

В работе [20] выполнены измерения верхнего значения температуры солидуса стехиометрического состава LiNbO_3 , которая составляет $\sim 1170^\circ\text{C}$. Выше этой температуры состав твердой фазы сдвигается в сторону дефицита лития, т.е. в сторону конгруэнтного кристалла. Таким образом, чтобы сдвинуть термодинамическое равновесие в сторону стехиометрического состава, температура кристаллизации должна быть близка или ниже 1170°C .

Важно отметить, что согласно фазовой диаграмме, наибольшей температурой расплава обладает конгруэнтный состав ≈ 48.65 мол.% Li_2O , где $R \approx 0.946$, а не стехиометрический состав, где $R = 1$ (рисунок 1.1, б). В точке конгруэнтного плавления состав растущего кристалла соответствует составу расплава. Значение величины R неизменно для конгруэнтного состава кристаллов. Это означает, что такие кристаллы обладают высоким

¹ 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, особенно для фаз переменного состава, экспериментальные данные можно согласовывать с теорией, лишь приняв, что кристаллы дефектны, характеризуются взаимозамещением структурных единиц, и других микробразований с размерами обычно $<10^{-5}$ м, т.е. имеют еще и вторичную структуру.

качеством (гомогенность состава, значение коэффициента преломления кристаллической були по всей ее длине) и на их состав не влияет изменение температуры в зоне роста и снижение количества расплава на этапе кристаллизации. В иных случаях, в частности, при значении $R=1$ (стехиометрический состав кристалла) наблюдается несоответствие состава расплава составу выращиваемого из него кристалла. Таким образом, при выращивании кристаллов LiNbO_3 из составов в пределах области гомогенности (за исключением состава конгруэнтного плавления) отмечается непостоянство состава расплава и состава, растущего из него кристалла, что влияет на постоянство показателя преломления вдоль оси роста монокристалла [23, 27, 29, 31].

Необходимо так же отметить, что в настоящее время нет методов надежного точного определения отношения Li/Nb в кристалле LiNbO_3 , являющимся соединением переменного состава. Для соединений переменного состава коэффициенты вхождения элементов, как правило, отличны от единицы. Поэтому концентрация элементов в расплаве не совпадает с концентрациями тех же элементов в кристалле. Обычно в статьях авторы указывают априори заданную при синтезе шихты величину отношения Li/Nb в шихте. При этом считают, что для строго конгруэнтного кристалла, когда состав кристалла полностью совпадает с составом расплава, отношение Li/Nb в шихте и в кристалле совпадают. Однако, для ниобата лития – это далеко не так однозначно, поскольку существуют сложности определения точки конгруэнтного плавления, ввиду особенностей фазовой диаграммы двухфазной системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$. Что касается более чем двухфазных систем (легированные кристаллы), то там ситуация еще сложнее. Вопрос о «точке» конгруэнтного плавления кристалла ниобата лития в литературе впервые подробно исследован еще более 50 лет назад. Результаты исследований систематизированы в ряде обзорных статей и монографий [23-25, 31-45]. О точном составе конгруэнтно плавящейся фазы LiNbO_3 в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$, несмотря на более чем 50-ти летнюю историю исследований, в литературе пока нет единого мнения. Многие авторы определяют точку расположения конгруэнтного состава на фазовой диаграмме системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ в интервале 48.3-48.65 мол.% [23, 24-43]. Факторы наличия диапазона конгруэнтного состава не ясны и являются целью дополнительных

исследований с помощью различных физических методов: ГВГ, ЯМР, КРС, ДТА люминесценция и др. Необходимо отметить, что указанные методы исследования косвенны. В основе этих методов лежит определение физических свойств кристалла. Их применение для установления состава фазы переменного состава имеет ограничения, вызванные корреляцией физических свойств с особенностями дефектной структуры кристалла и наличием неконтролируемых примесей. Прямые методы исследования (химический и физико-химический анализ) строятся на градуировке основных компонентов кристалла. Главными недостатками метода химического анализа является сложность установления концентрации основных компонентов и низкая точность их определения.

Определение конгруэнтного состава на фазовой диаграмме системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ осуществляется методом физико-химического анализа на основе координаты положения дистектической точки. Однозначно определить положение этой точки сложно и для номинально чистого расплава, поскольку кривая ликвидус-солидус обладает достаточно широким и размытым максимумом. А для легированных расплавов максимум еще более размыт и уширен. На фазовой диаграмме системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ дистектическая точка оказывается важной концентрационной точкой. На определение соотношения $R=\text{Li}/\text{Nb}$, соответствующего составу конгруэнтного плавления для реальных кристаллов, оказывают влияние еще и технологические факторы, а не только физико-химические свойства системы.

1.2 Фазовые диаграммы тройных систем $\text{Li}_2\text{O} - \text{MeO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$

Рассмотрение взаимодействия в тройных системах $\text{Li}_2\text{O} - \text{MeO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ (Me – легирующий металлический элемент) представляет большой интерес в связи с получением легированных кристаллов LiNbO_3 , а также с целью выявления новых фаз соединений и их исследования. Особенно актуальны исследования тройных систем для получения сильно легированных монокристаллов с высокой композиционной однородностью. В сильно легированных кристаллах при концентрациях легирующей добавки вблизи порогового значения и выше есть вероятность выпадения примесных фаз.

1.2.1 Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$

Исследование системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ проведено в работе [46]. Были обнаружены два новых соединения – $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Nb}_{12}\text{O}_{34}$ и $\text{Li}_2\text{Zn}_5\text{Nb}_{16}\text{O}_{46}$. Исследования, выполненные в работе [47], дополнили систему $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ новыми фазами, характеризующимися формулами $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$, $\text{LiZnNb}_4\text{O}_{11.5}$ (фаза 1:1:4) и $\text{LiZnNb}_6\text{O}_{16.5}$ (фаза 1:1:6). Область существования состава этой системы приведена на рисунке 1.2. Перечисленные фазы имеют несколько кристаллических модификаций [47]. Важно отметить, что для соединения $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ наблюдается высокая ионная проводимость высокотемпературной модификации, возможно означающая наличие суперионного состояния [47].

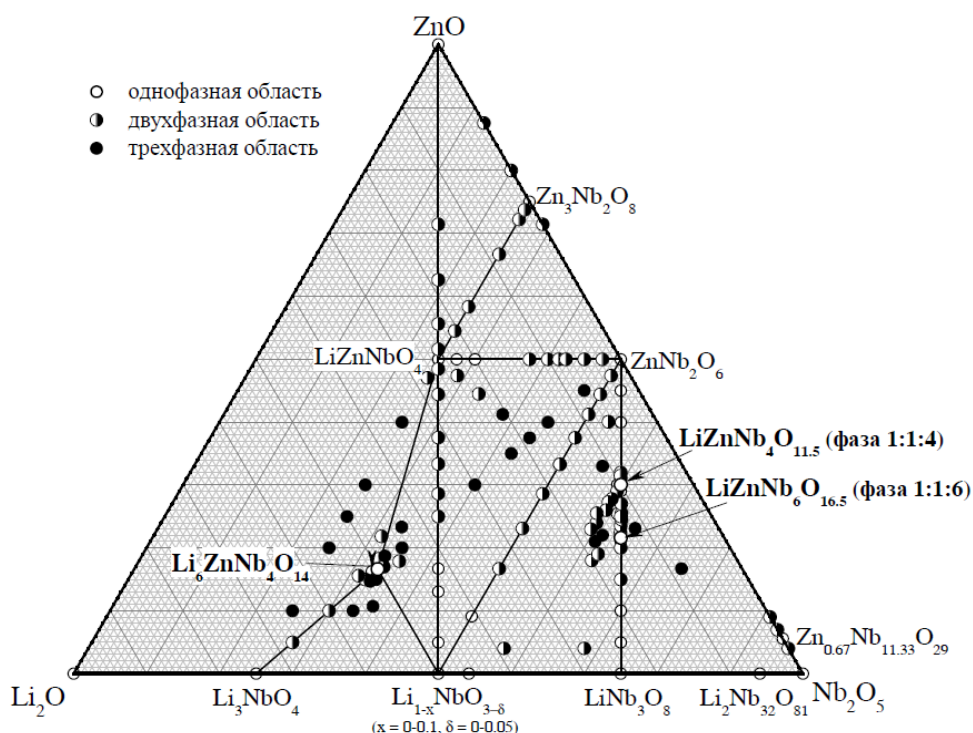


Рисунок 1.2 – Составы тройной системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ [47]

1.2.2 Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$

Исследование системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ подробно проведено в работе [48]. Было установлено, что существует широкий диапазон области

твёрдого раствора в псевдосистеме $\text{MgO} - \text{LiNbO}_3$. Авторами [49] изучено фазовое равновесие системы и установлено, что добавление 1 мол.% оксида магния в конгруэнтный расплав LiNbO_3 приведет к избытку ~ 0.6 мол.% Li_2O в расплаве, если наклон ликвидуса будет соответствовать постоянному значению Nb_2O_5 . Исследования фазовой диаграммы системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$, выполненные в работах [47-50], позволили получить и охарактеризовать новые соединения – оксиды $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$, $\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$ и $\text{LiMgNb}_4\text{O}_{11}$, рисунок 1.3. Кристаллическая структура этих сложных соединений существенно отличается от кристаллической структуры LiNbO_3 [47-50]. В то же время исследование фазовой диаграммы $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$, выполненное в работе [48], показало существование более простого соединения $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, кристаллическая решетка которого подобна кристаллической решетке кристалла LiNbO_3 (таблица 1.1).

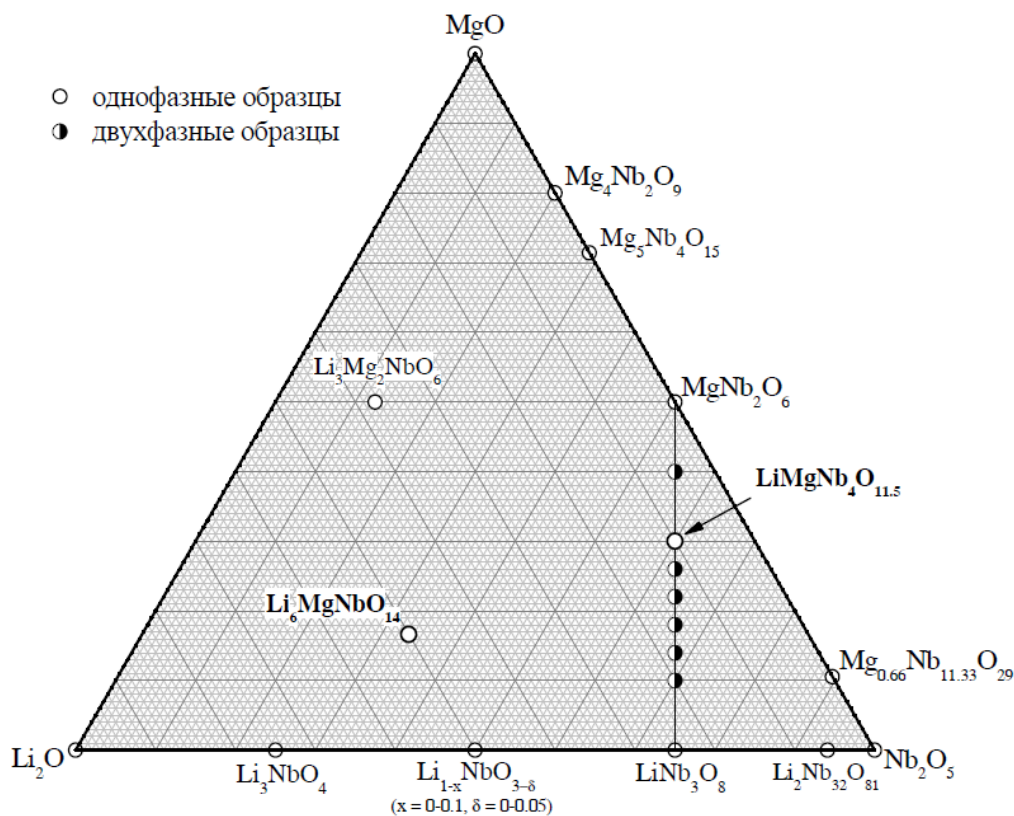


Рисунок 1.3 – Составы тройной системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ [47]

Таблица 1.1 – Параметры кристаллической решетки соединений LiNbO_3 и $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

Кристалл	Кристаллическая система	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки
LiNbO_3 [48]	Гексагональная	R_3c	$a=5.150$ $c=13.876$
$\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ [48]	Гексагональная	P_3c1	$a=5.163$ $c=14.099$

1.2.3 Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O}$

Получение монокристаллов ниобата лития стехиометрического состава представляет отдельный фундаментальный и прикладной интерес. Идеальный монокристалл LiNbO_3 стехиометрического состава характеризуется следующим расположением катионов вдоль полярной оси: Li, Nb, вакансия. При этом в нем отсутствуют дефекты Nb_{Li} . Реальные стехиометрические кристаллы обладают существенно более низкой величиной коэрцитивного поля² и более высоким электрооптическим коэффициентом r_{33} , чем конгруэнтные кристаллы ($R = 0.946$) [32, 51, 52]. Эти качества делают кристаллы LiNbO_3 с $R \approx 1$ привлекательными в качестве материалов для преобразования лазерного излучения на периодически поляризованных доменных структурах микронных и субмикронных размеров [53]. Стехиометрические кристаллы можно получить из расплава с 58.6 мол.% Li_2O [26]. Однако полученные таким способом кристаллы характеризуются высокой неоднородностью показателя преломления вдоль оси роста и для практических приложений непригодны.

Достаточно результативный способ выращивания стехиометрических монокристаллов LiNbO_3 – выращивание кристаллов из тройных систем $\text{X}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ (где $\text{X}=\text{Na}_2\text{O}, \text{Rb}_2\text{O}, \text{Cs}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$). Флюсы на основе оксидов щелочных металлов снижают температуру кристаллизации во время роста кристаллов. При этом ионы щелочных металлов, обладающие большими ионными радиусами [51] практически не входят в кристаллическую решетку

² Величина коэрцитивного поля в конгруэнтном кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ составляет $\approx 22\text{-}23$ кВ/мм. В стехиометрическом ≈ 3 кВ/мм

LiNbO_3 , за исключением ионов $\text{Na}_2\text{O} \sim 0.2$ [54]. С конца 1970-х годов был предпринят ряд попыток получения номинально чистых кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ методом НТТССГ из расплавов конгруэнтных составов [51, 55-58], используя флюсы (Na_2O , Rb_2O , Cs_2O , K_2O , V_2O_5 , WO_3 , B_2O_3) для снижения температуры кристаллизации и предотвращения летучести элемента Li. Эти исследования потребовали изучения фазовых диаграмм соответствующих систем. Работы [59-65] были посвящены определению области кристаллизации в системах $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{WO}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$. Несмотря на более низкую критическую температуру кристаллизации (ниже 1170°C), результаты исследований не дали положительных результатов для систем $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{WO}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$, поскольку оказалось, что элементы V и W внедряются в структуру кристаллов. В тоже время результаты исследований для систем $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ оказались очень информативными. Здесь необходимо отметить, что неметаллический элемент B, имеющий ионный радиус 15 пм для B^{3+} и 25 пм для B^{4+} , характеризуется очень низким коэффициентом вхождения ($K_p \ll 1$) в структуру кристалла LiNbO_3 [64, 65]. В расплаве диапазон содержания $\text{B}_2\text{O}_3 \sim 1-2$ мол.%, когда в кристалле наличие B_2O_3 только $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ мол.%, это соответствует концентрациям посторонних следовых примесей: Zn, Mo, Ca, Fe, Ti, Si и др. [64, 65] (см. главу 2, таблица 2.1). Однако, как показано в работах [64-67], введение бора в шихту позволяет путем направленного структурирования расплава получить номинально чистые монокристаллы LiNbO_3 , по упорядочению структурных единиц катионной подрешетки и дефектов Nb_{Li} приближающихся к кристаллу стехиометрического состава.

Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ была исследована в работах [51, 68-70], рисунок 1.4. Авторами [69] были изучены соединения $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ и $\text{K}_3\text{LiNb}_6\text{O}_{17}$. В работе [70] исследование системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ выполнено по линии g_1 , которой соответствует область $\text{LiNbO}_3 - \text{K}_2\text{O}$, g_2 – область LiNbO_3 и область тройной эвтектической жидкости (E: 45.0 ± 1.5 мол.% Nb_2O_5 , 26.0 ± 1.5 мол.% K_2O и 29.0 ± 1.5 мол.% Li_2O), а также по линии g_3 , которой соответствует область $\text{LiNbO}_3 - \text{KNbO}_3$, рисунок 1.4. Кристаллы стехиометрического состава, выращенные методом НТТССГ, с использованием K_2O , возможно, получить в серой области фазовой

диаграммы, рисунок 1.4. Авторы работы [71] считают, что рост кристаллов LiNbO_3 из расплавов с добавлением K_2O приводит также и к улучшению кристаллической структуры LiNbO_3 путем «заживления», нестехиометрических точечных дефектов Nb_{Li} , V_{Li} . Поскольку, имеется отличие в значениях ионных радиусов Li^+ и K^+ (0.68 \AA и 1.38 \AA , соответственно), то ионы K^+ практически не входят в кристаллическую решетку LiNbO_3 . Но в то же время его содержание в расплаве достаточно, чтобы он стал катализатором в электрохимической реакции роста кристаллов LiNbO_3 .

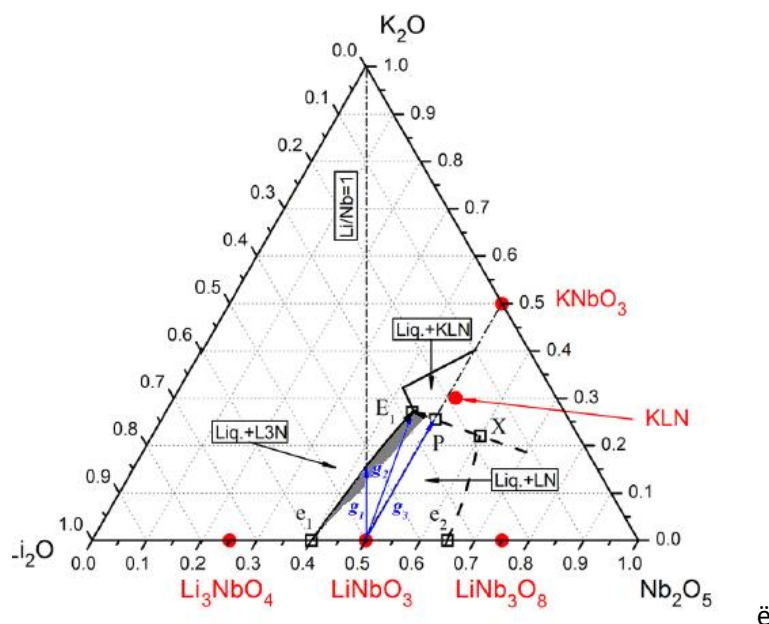


Рисунок 1.4 – Составы тройной системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ [51, 70]

В работе [26] было изучено политермическое сечение системы $\text{LiNbO}_3 - \text{K}_2\text{O}$ фазовой диаграммы $\text{Li}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ (рисунок 1.5). Установленная в работе [26], температура тройной эвтектики, равная 960°C , совпадает с результатами исследования [71]. Для LiNbO_3 стехиометрического состава найдена область первичной кристаллизации. Установлено в работе [56], что состав конгруэнтного плавления (48.6 мол.% Li_2O) с добавлением около 6 мас.% K_2O позволяет выращивать монокристаллы ниобата лития стехиометрического состава. Кристаллизация двух фаз LiNbO_3 и Li_3NbO_4 наблюдается при увеличении в расплаве содержания K_2O . Использование РФА закаленных образцов позволило диагностировать фазы [26, 56] (рисунок 1.5).

Объяснение кристаллизации в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ стехиометрического ниобата лития, возможно на основании:

- больших размеров ионов калия, который не встраивается в структуру ниобата лития;
- образования комплексов в расплаве некоторым количеством Nb_2O_5 с K_2O . Это позволяет установить кристаллизацию фазы, обогащенной по литию;
- свойств ниобата лития и особенностей фазовой диаграммы [56].

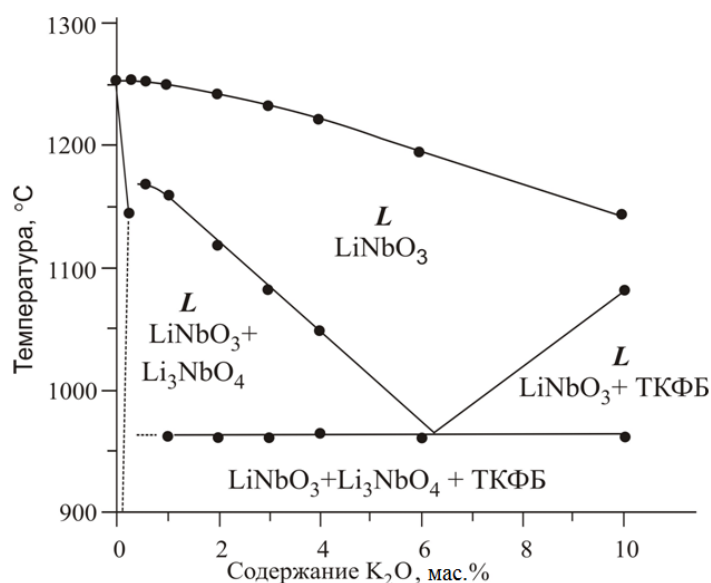


Рисунок 1.5 – Политермическое сечение системы $\text{LiNbO}_3 - \text{K}_2\text{O}$ фазовой диаграммы $\text{Li}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ [26]

Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ имеет ряд отличий от систем с иными растворителями: неизменные кривые ликвидуса на фазовой диаграмме системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ для расплавов в области 48.6-58.0 мол.% и расплавов конгруэнтного состава с содержанием оксида калия в области 0-6 мас.%, сходство в расплаве температуры плавления системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ с содержанием $\text{Li}_2\text{O} = 58$ мол.% и $\text{K}_2\text{O} = 6$ мас.% [56]. В данной работе исследованы близкие к стехиометрическим по составу кристаллы LiNbO_3 , которые были выращены из конгруэнтного расплава с содержанием калия 4.5 и 6.0 мас.%.

1.3 Особенности строения монокристаллов ниобата лития, как кислородно-октаэдрической фазы переменного состава

В работах [72, 73] была подробно изучена кристаллическая структура LiNbO_3 методами рентгеноструктурного анализа и рассеяния нейтронов. Анализ корреляции температуры и параметров гексагональной ячейки в исследованиях [72-80] обнаружили 11 структурных перестроек вторичной структуры кристалла, происходящих без изменения симметрии элементарной ячейки. Рост температуры приводит к фазовому переходу и к изменению параметров элементарной ячейки кристалла [33, 76, 77].

Основу структуры кристалла LiNbO_3 составляют слегка деформированные кислородные октаэдры O_6 , соединенные между собой так, что у них имеются общие грани и ребра в искаженной гексагональной плотнейшей упаковке [72, 73]. Октаэдрические пустоты в структуре идеально стехиометрического кристалла заняты на одну треть ионами Nb, на одну треть ионами Li, треть октаэдров вакантна, рисунок 1.6. При отклонении от стехиометрии ($R < 1$) избыточные ионы Nb^{5+} начинают замещать ионы Li^+ в их позициях. Поэтому развернутая химическая формула кристалла имеет вид $(\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{V}_{4x})\text{NbO}_3$. Формула конгруэнтного кристалла $(\text{Li}_{0.925}\text{Nb}_{0.015}\text{V}_{0.060})\text{NbO}_3$. При этом литиевый октаэдр в структуре кристалла имеет размер больший, чем ниобиевый. Свободно расположенный ион лития имеет связь с ионом кислорода электростатического характера. Ион ниобия и легирующие ионы (Me) обладают прочной ковалентной связью [72, 73, 81, 82]. При этом одна из связей Nb(Me)-O (вдоль полярной оси) является электростатической. Таким образом, в октаэдрах, занятых ионами Li^+ и Nb^{5+} и легирующими ионами, вдоль оси Z (полярная ось) существует два значения расстояния Me-O 1.879 и 2.126 Å. Это приводит в направлении оси Z существования большой анизотропии кристаллического поля (спонтанная поляризация) и к наличию сегнетоэлектричества. Ионы кислорода лежат в слоях перпендикулярных полярной оси и расположены друг от друга вдоль полярной оси на расстоянии $1/6$ периода решетки. При температуре, близкой к точке плавления, в кристалле LiNbO_3 существует сегнетоэлектрический фазовый переход. Точка перехода колеблется от 1380 до 1490 К в зависимости от химического состава и технологий получения кристалла.

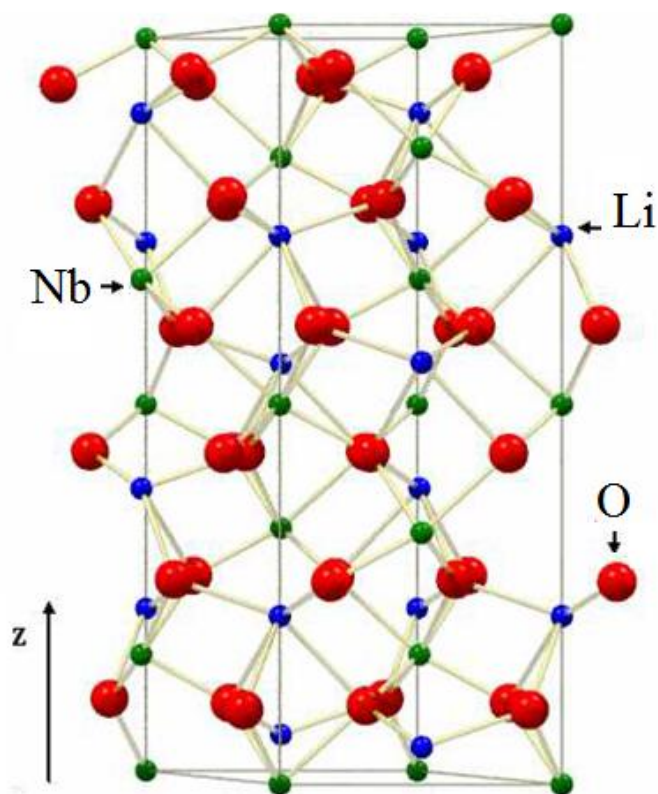


Рисунок 1.6 – Трехмерная модель структуры LiNbO_3 [54]

Поскольку кристалл LiNbO_3 является нестехиометрическим соединением с дефицитом Li в конгруэнтном составе ($R=0.946$), то в подрешетке катионов основными точечными дефектами будут катионы Nb^{5+} расположенные, в позиции катионов Li^+ идеальной структуры (Nb_{Li}), и вакансии в положениях катионов Li^+ (V_{Li}). Число собственных дефектов Nb_{Li} уменьшается при увеличении отношения $R=\text{Li}/\text{Nb}$ или при введении в структуру легирующей добавки [32, 83]. Расчеты минимальной энергии кристаллической решетки LiNbO_3 выявили энергетически выгодные варианты вхождения легирующих нефоторефрактивных примесей в позиции Nb_{Li} и V_{Li} [82]. В идеальной структуре стехиометрического состава ($R=1$) дефекты Nb_{Li} отсутствуют. При этом большинство легирующих добавок при малых концентрациях вытесняют дефекты Nb_{Li} и занимают позиции ионов Li идеальной структуры [32].

Уникальной особенностью монокристаллов LiNbO_3 , полученных в атмосфере воздуха, является присутствие гидроксильных групп (OH^-) в их структуре [51, 84-89]. Механизм включения атома водорода в

кристаллическую решетку кристалла LiNbO_3 не совсем понятен. Считается, что он входит в решетку из воздушной атмосферы во время или после процесса роста кристалла LiNbO_3 [51, 52]. Необходимо отметить, что в идеальной структуре кристалла LiNbO_3 строго стехиометрического состава ($R=1$, в которой отсутствуют полностью дефекты Nb_{Li}), размещение атомов водорода невозможно [51]. На рисунке 1.7 указаны возможные варианты размещения атомов водорода в структуре реального кристалла LiNbO_3 .

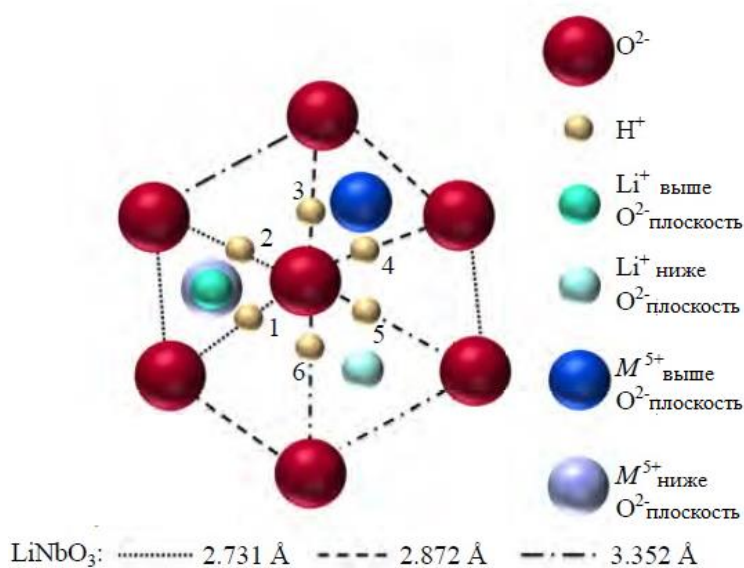


Рисунок 1.7 – Проекция структуры кристалла LiNbO_3 на кислородную плоскость, с указанием предположительных вариантов расположения атомов водорода [86]

В искажённой кислородной плоскости конгруэнтного кристалла LiNbO_3 существует три различные длины О-О связи (272, 288 и 336 пм), на которых может расположиться атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью (рисунок 1.7) [86]. В работе [89] предложено ионы ОН-групп рассматривать как анионные (отрицательно заряженные) дефекты. При этом атом водорода располагается в кислородной плоскости на расстоянии около 1 Å от атома кислорода в кислородном треугольнике, что меньше радиуса иона кислорода (1.2 или 1.4 Å). Положение атомов водорода, связанных с атомом кислорода водородной связью, в структуре

нестехиометрических кристаллов меняется в зависимости от величины R , вида и концентрации легирующей примеси [86, 90-96].

1.4 Точечные дефекты и пороговые эффекты в легированных монокристаллах ниобата лития

Скачкообразное влияние легирующей примеси на структуру и физические свойства кристалла LiNbO_3 позволяет ввести понятие «концентрационный порог» [32, 97-99]. В области пороговых концентраций происходят наиболее сильные изменения в расплаве и в механизмах вхождения легирующей примеси в структуру кристалла. При этом коэффициент распределения легирующего элемента скачкообразно уменьшается [27, 97, 99, 100]. Многочисленные экспериментальные и расчетные данные (обзор исследований представлен в работах [32, 52, 100]) иллюстрируют влияние концентрации легирующих примесей Zn, Mg, Gd, In и др. на изменение параметров элементарной ячейки кристалла, на порядок расположения катионов вдоль оси Z , на искажение кислородных октаэдров O_6 . При прохождении концентрационных порогов происходят существенные изменения во вторичной структуре кристалла. Важной особенностью концентрационных порогов является то, что при их прохождении наблюдается существенное уменьшение эффекта фоторефракции [32, 52, 97]. Этот факт используется на практике – монокристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ с концентрацией легирующей добавки Mg вблизи основного концентрационного порога (~5.5 мол.% MgO) являются коммерческим продуктом и находят применение в устройствах для преобразования когерентного лазерного излучения [101, 102]. Изменения состава кристалла в области концентрационного порога вызывают изменения только во вторичной структуре кристалла, в подрешетке дефектов. При этом пространственная группа симметрии кристалла, несмотря на небольшие изменения параметров элементарной ячейки, не изменяется [32].

В работах [32, 103-109] показано, что в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$ при включении «нефоторефрактивных» металлических добавок (Me) в катионную подрешетку работают два механизма упорядочения, находящиеся в конфронтации. При малых концентрациях легирующей примеси Me

сначала происходит вытеснение примесью избыточных катионов ниобия, расположенных в литиевых октаэдрах (дефектов Nb_{Li}) и сокращение вакансий лития (рисунок 1.8). Внедрение катионов Me в вакантные октаэдры, несмотря на уменьшение литиевых вакансий, приводит к росту дефектности катионной подрешетки в целом из-за нарушения порядка чередования катионов вдоль оси Z кристалла. Таким образом, при небольших концентрациях легирующей добавки действует механизм упорядочения, который, в частности, проявляется в уменьшении ширин линий в спектре КРС вследствие упорядочения в чередовании катионов в кристаллической решетке [32, 104-107]. Дальнейший рост концентрации легирующей примеси Me приводит к вытеснению катионов ниобия из их основных позиций и образованию ниобиевых вакансий (рисунок 1.8). Данный механизм разупорядочения уменьшает порядок расположения катионов в кристаллической решетке и приводит к росту ширин линий в спектре КРС [32, 105, 107].

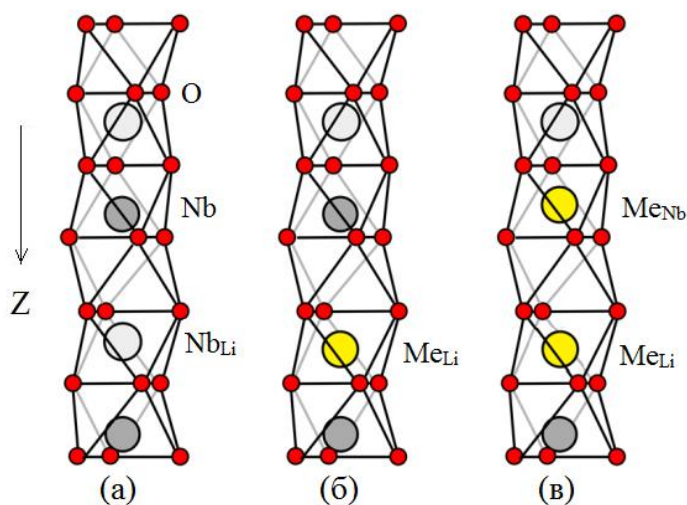


Рисунок 1.8 – Распределение структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси в кристаллах $LiNbO_3$.

а – в конгруэнтном кристалле,

б – в легированном конгруэнтном кристалле, когда легирующий элемент Me занимает позиции точечных дефектов Nb_{Li} , образуя дефект Me_{Li} ,

в – в легированном конгруэнтном кристалле, когда легирующий элемент образует дефекты Me_{Li} и Me_{Nb} [110]

Для номинально чистых кристаллов рост порядка чередования катионов в кристаллической решетке приводит к повышению дефектности кристалла в целом. При этом в кристалле LiNbO_3 образуются дефекты в виде мелких и глубоких электронных ловушек, влияющие на фоторефрактивный эффект [109, 110]. Новые комплексные и точечные дефекты могут образовываться, в том числе, за счет перестройки системы водородных связей в кристалле LiNbO_3 при изменении его состава [85, 86]. Необходимо отметить, что дефектность кристалла в значительной степени определяется также и технологическими факторами, в том числе особенностями методов синтеза шихты и прекурсоров [8, 16, 17, 19, 100, 111]. Учет тонких особенностей реальной дефектной структуры кристалла LiNbO_3 , во многом определяемой их технологией, на современном этапе является исключительно важным для создания высокосовершенных нелинейно-оптических материалов с заданными оптимальными физическими характеристиками.

1.5 Комплексные дефекты в структуре монокристалла ниобата лития, обусловленные наличием водородных связей

Выращивание кристалла LiNbO_3 , независимо от состава, в условиях воздушной атмосферы, содержащей водяные пары, приводит к наличию водорода в его структуре. В идеальном стехиометрическом кристалле, для которого $\text{Li/Nb} = 1$ и отсутствуют дефекты $\text{Nb}_{\text{Li}}, \text{V}_{\text{Li}}$, нет позиций для размещения водорода и образование комплексных дефектов, обусловленных наличием водородных связей, невозможно [51]. Поскольку в реальных стехиометрических кристаллах LiNbO_3 всегда присутствуют точечные дефекты $\text{Nb}_{\text{Li}}, \text{V}_{\text{Li}}$ и др., то проявляются и связанные с ними более сложные комплексные дефекты вида $\text{M}_{\text{Nb}}\text{-OH}$ и др. [85-87].

Атомы водорода связаны с атомами кислорода водородной связью и способны локализоваться в разных позициях в кислородных октаэдрах O_6 около дефектных центров с отрицательным зарядом [5, 10, 17, 51, 85-87]. В монокристалле LiNbO_3 концентрация ионов гидроксидов OH^- находится в диапазоне $10^{18}\text{-}10^{19}\text{ см}^{-3}$ [51, 86, 91]. Кристаллы LiNbO_3 , выращенные в разных условиях воздушной атмосферы, по разным технологиям, содержат

различные концентрации OH^- -групп. Концентрацию OH^- -групп можно изменять путем нагрева в соответствующей атмосфере кристаллов LiNbO_3 [86]. Изучение расположения атомов водорода в кристаллах LiNbO_3 позволяет исследовать особенности образования комплексных дефектов. Необходимо отметить, что поскольку катионная подрешетка конгруэнтного кристалла LiNbO_3 более дефектна, чем катионная решетка стехиометрического кристалла, то в ней образуются существенно больше локальных нейтральных комплексов с OH^- -группами: $\text{V}_{\text{Li}}-\text{OH}^-$, $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{OH}^-$ и др. [51, 52, 84-87].

В структуре кристалла LiNbO_3 атомы водорода, благодаря малым размерам, имеют быстрое распространение (скорость дрейфа) и локализуются вследствие образования водородных связей вблизи отрицательно заряженных центров. При изменении концентрации легирующей примеси или отношения Li/Nb в кристалле образуются новые равновесные заряженные комплексные центры (дефекты), которые можно обнаружить по колебательным спектрам (ИК и КРС в области частот валентных колебаний OH^- -групп). Присутствие в легированных кристаллах LiNbO_3 OH^- -групп формирует в структуре кристалла следующие комплексные дефекты: $\text{V}_{\text{Li}}-\text{OH}^-$, $\text{Me}-\text{OH}^-$, $\text{Me}-\text{OH}-\text{Me}$, где Me – основные (Li^+ , Nb^{5+}) или примесные катионы [84-87]. Тип и концентрация легирующей примеси в кристалле LiNbO_3 существенно влияют на формирование и вид комплексных дефектов [51, 86, 87]. Существование точечных и связанных с ними комплексных дефектов, обусловленных наличием в кристалле многозарядных (фоторефрактивных) катионов (Fe , Cu и др.), оказывает влияние на их композиционную однородность и стойкость кристалла к повреждению оптическим излучением [4, 9, 17, 32, 52, 112].

Даже номинально чистые кристаллы LiNbO_3 имеют сложный примесный состав (таблица 2.2). Присутствие комплексных дефектов влияет на формирование вторичной структуры и физические характеристики кристалла LiNbO_3 , повышает низкотемпературную проводимость, понижает эффект фоторефракции и величину коэрцитивного поля [51, 52, 86]. Поэтому для понимания механизма образования комплексных дефектов и исследования динамики их локализации в кристалле с изменением концентрации примеси необходимо учитывать валентность (степень

окисления), электроотрицательность и ионный радиус легирующих добавок. Когда существует несколько видов легирующей примесей в кристалле LiNbO_3 то возможна конкуренция во взаимодействии за занятие позиций примесями в структуре кристалла.

1.6 Методы синтеза шихты ниобата лития

Получение шихты ниобата лития, которую впоследствии используют для роста однородных кристаллов, обладающих высоким оптическим качеством, является достаточно сложным процессом, в котором необходимо учитывать несколько факторов. Высокий уровень чистоты главных компонентов (пентаоксида ниобия и карбоната лития), который влияет на физические характеристики шихты. Повышенное требование к концентрации катионных примесей, которое должно быть не выше значения $3 \cdot 10^{-3}$ мас.%. В частности, содержание многозарядных примесей, таких как железо, оказывает влияние на оптическое поглощение монокристаллов LiNbO_3 в практически значимой видимой области спектра и фоторефрактивный эффект, а превышение нормы содержания примесей хрома приводит к появлению центров окраски в кристалле. Появление в кристалле двойников, трещин связано с содержанием катионов Si, Ca, Al. Данные примеси должны быть сведены к минимуму еще при твердофазном синтезе шихты в начальном составе пентаоксида ниобия Nb_2O_5 и карбоната лития Li_2CO_3 [100]. Точно установленное соотношение главных компонентов, однофазность конечного продукта, крупнодисперсность, химическая однородность и высокая насыпная плотность являются также важными условиями, позволяющими получить высококачественную шихту.

Методы синтеза шихты ниобата лития и подходы к легированию шихты и монокристаллов существенно влияют на состоянии дефектности, композиционную однородность и свойства кристалла. Важно получить монофазный, химически однородный, с точно заданным отношением основных компонентов и примесей продукт [26, 100, 113]. Состояние вторичной структуры кристалла LiNbO_3 в значительной степени формируется уже на стадии приготовления шихты [26].

В литературе решению физико-химических задач синтеза исходных продуктов (прекурсоров) и шихты ниобата лития высокой степени гомогенности уделено значительное внимание. Результаты отечественных исследований систематизированы в работе [26]. Большинство результатов в области синтеза шихты ниобата лития выполненных за рубежом, к сожалению, недоступны анализу. При этом отечественные базовые исследования были выполнены еще более 40 лет назад при обработке технологий монокристалла LiNbO_3 для приложений в акустооптике [115-126]. Однако, в этих работах не исследовалось влияние особенностей приготовления исходного Nb_2O_5 на композиционную однородность и структурное совершенство конгруэнтных кристаллов LiNbO_3 . На основе исследований механизмов твердофазного взаимодействия в реакционной смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ [113] в работе [114] были разработаны условия получения гранулированной шихты ниобата лития. Необходимо отметить, что шихта ниобата лития различных отечественных производителей часто приводит к появлению слегка желтой окраски кристаллов LiNbO_3 [26, 100]. Наличие такой окраски существенно ограничивает возможности приложения монокристаллов в оптике. Появление окраски может быть связано с возникновением в кристалле микроструктурных образований (кластеров) в виде молекулярных комплексов [26]. Причем кластеры в значительной степени закладываются еще при стадии синтеза Nb_2O_5 экстракционными методами [26].

Существует несколько методов синтеза шихты ниобата лития [100, 111]: высокотемпературный твердофазный синтез; синтез из водных пероксидных растворов; синтез ниобатов щелочных металлов в водных растворах веществ, проводящих электрический ток; синтез компонентов, находящихся в жидкой фазе [100]. Твердофазный высокотемпературный синтез является наиболее используемым способом получения шихты. Основная проблема данного вида синтеза – сложность образования продукта, обладающего одной фазой с воспроизводимым соотношением Li/Nb . Полное прохождение реакции взаимодействия, однофазность, состав итогового продукта зависят от размеров зерен, гомогенности смеси, перехода частиц в продукты реакции. На изменение воспроизводимого соотношения Li/Nb при высокотемпературном синтезе влияет нестехиометрия по кислороду в Nb_2O_5 ,

количество компонентов смеси, участвующих в реакции [100]. Поэтому важно учитывать особенность процесса получения Nb_2O_5 и проводить синтез шихты ниобата лития при оптимально наименьших температурах [100].

Другие известные методы получения ниобатов щелочных металлов (обзор исследований представлен в работе [100]) часто имеют такие же основные проблемы, как и проявляющиеся при высокотемпературном синтезе. Например, главная проблема при синтезе из водных пероксидных растворов – получение монофазного продукта, имеющего заданное соотношение Li/Nb [100]. Применение при таком синтезе органических растворителей приводит к росту концентрации углерода в конечных продуктах синтеза, что сопряжено с экологическим риском и увеличением финансовых вложений. Синтез ниобатов щелочных металлов в водных растворах веществ, проводящих электрический ток, не дает получить в шихте заданного соотношения главных компонентов [111]. Конечным продуктом синтеза компонентов, находящихся в жидкой фазе, представленного в работе [127], является шихта, полученная из растворов высокой чистоты на этапе экстракционной переработки ниобийсодержащего сырья [111].

1.6.1 Химическое взаимодействие при твердофазном синтезе шихты ниобата лития

Изучению химических взаимодействий компонентов при высокотемпературном синтезе шихты ниобата лития посвящены работы [26, 113, 128]. Взаимодействие в системе $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ начинается при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$. В работах [124, 128-130] показано, что при химических взаимодействиях в смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{CO}_3 = 1:1$ возможно образование не только метаниобата лития, но и ниобатов других составов: Li_3NbO_4 , LiNb_3O_8 , т.е. фаз с большим отношением Li/Nb . В частности, в исследовании [129] была изучена диаграмма фазовых состояний системы $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$, на основе которой авторы работы считают возможным образование соединения $\text{Li}_2\text{Nb}_{28}\text{O}_{71}$, где $\text{Li}/\text{Nb}=14$. Данные работы [129] позже были подтверждены в работе [113].

При высокотемпературном синтезе ниобаты разных составов взаимодействуют друг с другом и с начальными компонентами [26, 113, 128].

Во время синтеза наблюдается непрерывная череда химических превращений. Для уточнения границ определенных этапов реакций в исследовании [113] проанализированы кинетические данные и рассчитаны степени химического превращения (α) для разных реакций. Оказалось, что соединения ниобатов нескольких составов (LiNbO_3 , Li_3NbO_4 , LiNb_3O_8) могут существовать даже при $\alpha=1$, $T=740^\circ\text{C}$ [113]. В работе [113] определен порядок прохождения химических реакций. В химическую реакцию вступает Li_2CO_3 с Nb_2O_5 , когда температура становится более 400°C . Продуктом такого взаимодействия, при значении температуры не превышающем 550°C , считается лишь LiNb_3O_8 [100, 113], что объясняется невысоким уровнем химических переходов ($\alpha=0.05\div 0.1$) в таком температурном интервале. Когда температура превышает значение 550°C происходит образование LiNbO_3 . Последующая взаимосвязь реакционных продуктов с пентаоксидом ниобия приводит к смене системы, ограниченной химическим взаимодействием, к системе, ограниченной химической диффузией [100, 113]. Данные энергии активации взаимодействия в системе $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (1:1) подробно описаны в исследовании [113]. Следует указать, что до температурного диапазона $600\text{--}650^\circ\text{C}$ в системе наблюдаются реакции, в которых образуются соединения: LiNb_3O_8 , CO_2 и LiNbO_3 [100].

Возможна диссоциация карбоната лития при температурах, близких к его температуре плавления ($t_{\text{пл}} = 732^\circ\text{C}$ [113, 132, 133]). Процесс диссоциации Li_2CO_3 имеет маленькую скорость, а выделившийся при этом газ увеличивает парциальное давление. В отсутствии непрерывного газообмена возможно прекращение диссоциации [113]. Данные ДТА равного количества Li_2CO_3 (кривая 1) и смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (2), полученные в работе [100], представлены на рисунке 1.9 (а). Эндозффект, соответствующий плавлению Li_2CO_3 , находится в температурном интервале эндозффекта, связанного с началом интенсивного взаимодействия в смеси. Три наложенных друг на друга эндотермических эффекта наблюдаются в смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5$ при скорости нагревания $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ (рисунок 1.9 (б)).

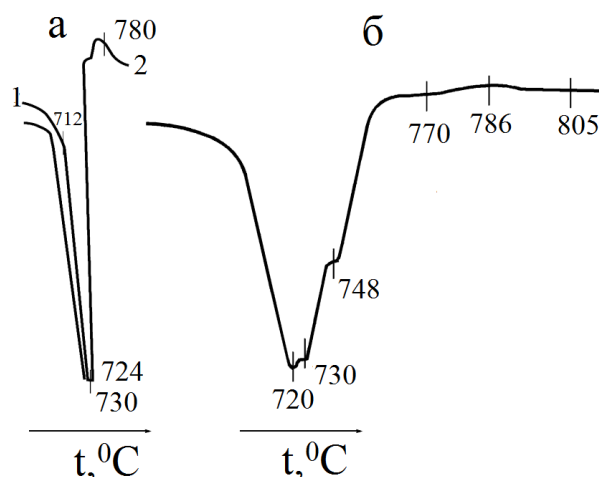


Рисунок 1.9 – Кривые нагревания ДТА: Li₂CO₃ (скорость нагревания = 20°C/мин) (1), смеси Li₂CO₃ + Nb₂O₅ (скорость нагревания = 20°C/мин) (2) (а) и смеси Li₂CO₃ + Nb₂O₅ (скорость нагревания = 5°C/мин) (б) [100]

Полученные в работах [113, 128] экспериментальные данные показывают поэтапное взаимодействие Li₂CO₃ и Nb₂O₅. Стоит отметить участки, относящиеся к реакциям, без выделения газа, и продуктом которых является CO₂. В области первого эндотермического эффекта, которому соответствует температура 720°C, наблюдается появление в смеси соединения Li₃NbO₄ [113]. Ко второму эндотермическому эффекту относится процесс плавления в смеси Li₂CO₃ ($t_{\text{эффекта}}=730^\circ\text{C}$). После этапа плавления Li₂CO₃ наблюдается увеличение химического взаимодействия, которое связано с заключительным эндотермическим эффектом ($t_{\text{эффекта}}=748^\circ\text{C}$). Исследование [113] показало присутствие небольшого количества Li₃NbO₄ и LiNb₃O₈ вместе с LiNbO₃ при температуре 920°C. Дополнительное прокалывание при 1060°C позволило получить монофазный продукт LiNbO₃.

1.6.2 Получение шихты для выращивания легированных монокристаллов ниобата лития методом гомогенного легирования Nb₂O₅

Впервые идея использовать легирование пятиоксида ниобия (Nb₂O₅) с получением прекурсора Nb₂O₅:M (M – легирующий металл) была высказана в работе [66]. В дальнейшем этот способ легирования получил название метод гомогенного легирования. Метод гомогенного легирования подробно изложен в работах [100, 111]. Результаты исследований, представленные в

обзоре [111] и в монографии [100], свидетельствуют о высокой эффективности метода гомогенного легирования при концентрациях, превышающих и близких к пороговым значениям. Данный метод имеет ряд особенностей, зависящих от типа легирующей примеси [111]. Например, чтобы получить близкие к «пороговым» (и превышающие пороговые значения) концентрации магния в кристаллах LiNbO_3 , легирование магнием пентаоксида ниобия производят на этапе ввода добавки в ниобийсодержащий раствор высокой степени чистоты [111]. Но, при этом примесь цинка вводится в гидроксид ниобия высокой степени чистоты, который образуется из ниобийсодержащего раствора после осаждения с использованием аммиака [111]. Важно отметить, что вид легирующей примеси и ее концентрация влияют на температуру грануляции.

Способ гомогенного легирования пентаоксида ниобия позволяет получить значение коэффициента распределения легирующей примеси $K_p > 1$, по сравнению с методом прямого легирования расплава [100]. Этот способ (за счет высоких значений концентрации «нефоторефрактивной» примеси в кристалле) позволяет получить композиционно однородный кристалл с более низким фоторефрактивным эффектом, в сравнении с методом прямого легирования. При гомогенном способе легирования получают кристаллы с отсутствием полос роста, а также дефектов на микро- и макроуровнях [100]. Особенности гомогенного легирования цинком и магнием кристаллов, исследованных в данной работе, получение гомогенно легированной шихты подробно изложены в главе 2, раздел 2.1.2.

1.7 Выращивание кристаллов ниобата лития разного состава методом Чохральского

Метод Чохральского – один из наиболее распространённых методов промышленного выращивания кристаллов. Данный метод применим для выращивания кристаллов, не подверженных химическим изменениям при температурах плавления-кристаллизации. Кристаллы LiNbO_3 возможно так же выращивать методами Степанова, Стокбаргера [23]. Однако кристаллы, полученные методом Чохральского, имеют более совершенную структуру, композиционную однородность и оптические свойства.

1.7.1 Выращивание номинально чистых и легированных конгруэнтных монокристаллов ниобата лития

Технологии кристаллов LiNbO_3 методом Чохральского в настоящее время хорошо отработаны и описаны в литературе [23, 100, 128]. Этот метод удобен для получения композиционно однородных номинально чистых, легированных и сильнолегированных кристаллов. Получение монокристаллов ниобата лития высокого оптического качества методом Чохральского предполагает соблюдение многих условий [100, 128]. Помимо высоких требований к качеству исходной шихты большое значение имеет оптимизация температурных режимов и тепловых условий выращивания [128]. Основной подход к выращиванию монокристаллов из расплава включает в себя:

1. Создание высоких осевых температурных градиентов на границе «расплав-кристалл»;
2. Формирование в зоне послеростового отжига кристалла минимально возможных радиальных и осевых температурных градиентов;
3. Обеспечение формирования плоской границы раздела фаз в процессе выращивания монокристаллов;
4. Соблюдение температурно-временного режима охлаждения кристаллов, чтобы предотвратить появление в них механических напряжений и растрескивания.

Существует большое количество технологических факторов, оказывающих влияние на температурные режимы (конструкция элементов теплового узла, выбор размеров тигля) [100, 128]. Формирование и стабилизация тепловых условий является достаточно сложным процессом и технологически реализуется для конкретного типа ростового оборудования, а так же для конкретного состава и конкретных размеров выращенного кристалла [100, 128]. Форма фронта кристаллизации, обеспечивающая плоскую, морфологически устойчивую и параллельную поверхность расплава – наиболее важное условие из ряда существующих для получения композиционно однородных монокристаллов. Форма фронта кристаллизации зависит от соотношения гидродинамических потоков свободной и вынужденной конвекции в расплаве от конструкции теплового узла и

технологических режимов выращивания [100, 128]. Существует взаимосвязь формы фронта кристаллизации, температурного градиента в кристалле и расплаве. Понижение в расплаве радиального температурного градиента, и рост в кристалле осевого градиента температур обуславливает выпуклую форму фронта кристаллизации. Плоская форма границы раздела «кристалл-расплав» наиболее подходящая и достигается при высоких осевых и минимальных радиальных значениях градиентов температур при кристаллизации [100, 128].

В методе Чохральского особое внимание необходимо уделить начальной стадии процесса выращивания – подготовке расплава перед затравливанием. С целью гомогенизации расплава применяется продолжительная выдержка (несколько часов) до этапа затравливания, который проходит при температуре, выше температуры плавления. Затем происходит плавное охлаждение до температуры затравливания [100, 128]. При гомогенизации в расплаве происходит полное протекание синтеза, высвобождение газообразных продуктов реакции, разрушение микрогетерогенной структуры расплава и перевод его к более однородному состоянию.

Выращенные методом Чохральского кристаллы LiNbO_3 имеют дефекты. [100]. Для устранения дефектов применяют послеростовой отжиг (ПО) монокристаллической були, который проводят в ростовой камере после отрыва кристалла от расплава, и послеростовой термический отжиг монокристаллической були в печах сопротивления, а так же монодоменизацию кристаллов. В отечественной практике монодоменизацию обычно проводят методом высокотемпературного электродиффузионного отжига (ВТЭДО) на установке «Лантан».

Существует несколько методов легирования кристаллов LiNbO_3 , позволяющих получить кристаллы с высокой степенью структурного совершенства и оптической однородности, подробно изложенных в работе [100]. Прямое легирование расплава основано на непосредственном добавлении соответствующего оксида в шихту перед наплавлением тигля. К недостаткам такого метода относится растрескивание и образование ростовых полос в кристалле LiNbO_3 , причина которых кроется в образовании

термических напряжений после процесса роста, что особенно характерно для сильно легированных кристаллов крупных размеров.

При твердофазном легировании гранулированная шихта синтезируется при высокой температуре в процессе химических реакций из предварительно полученной лигатуры: смеси гомогенизированной Nb_2O_5 , примесного оксида, Li_2CO_3 . Этот метод легирования эффективен в случаях, когда коэффициент вхождения легирующей примеси в кристалл $LiNbO_3$ $K_p < 1$. То есть, когда концентрация легирующей примеси в кристалле меньше, чем в расплаве. Особенностью этого метода является то, что по мере роста кристалла расплав будет обогащаться легирующей примесью.

Метод твердофазной лигатуры позволяет получить сильно легированные монокристаллы с однородно распределенной примесью, коэффициент вхождения которой $\ll 1$. В данном методе используют специально приготовленную лигатуру на основе $LiNbO_3$, существенно обогащенную по легирующему оксиду по сравнению с его требуемой концентрацией в кристалле, которую добавляют в шихту перед наплавлением. При этом лигатуру получают методом твердофазного синтеза (как в методе твердофазного легирования), только концентрация легирующего оксида должна быть в 8-10 больше.

Метод гомогенного легирования, при котором введение легирующих катионов (Me) может производиться в структуру Nb_2O_5 после его получения из ниобийсодержащих растворов высокой степени чистоты. Полученный, таким образом, допированный пентаоксид ниобия $Nb_2O_5:Me$ используют в качестве прекурсора в последующем синтезе шихты [66, 100]. Метод гомогенного легирования кристаллов $LiNbO_3$ впервые предложен и реализован в ИХТРЭМС КНЦ РАН [100, 111, 127]. Способ применительно к кристаллам, исследованным в данной работе более подробно изложен в разделе 2.2.

Условия роста номинально чистых кристаллов отличаются от условий роста легированных кристаллов ниобата лития, поскольку наличие примеси влияет на вязкость, формирование электрохимически активных комплексов в расплаве и температуру кристаллизации расплава [100, 134]. Неоднородности и дефекты, возникающие в процессе кристаллизации, подразделяют на фундаментальные и технологические [100]. Первые зависят от изменений

состава и физических характеристик кристалла, на которые влияет значение эффективного коэффициента распределения $K_{эф}$ легирующей добавки³, наличие следовых количеств посторонних примесей в твердой фазе, гомогенности исходной шихты и охватывают весь объем кристалла. К технологическим неоднородностям относят случайные флуктуации примесного состава. Нестабильные условия роста, искажение симметрии теплового поля, некорректно подобранные тепловые условия и технологические режимы кристаллизации приводят к образованию таких неоднородностей и дефектов [100].

Выращивание сильно легированных кристаллов ниобата лития методом Чохральского затрудняется концентрационными флуктуациями примесного компонента по длине и поперечному сечению монокристалла, а также колебаниями соотношения Li/Nb [100, 134]. Случайные температурные флуктуации приводят не только к незначительным отклонениям состава расплава на фронте кристаллизации от конгруэнтного, но и к значительным неоднородностям состава кристалла и вызывают существенные изменения его свойств.

1.7.2 Выращивание стехиометрических кристаллов ниобата лития

Рост монокристаллов стехиометрического состава является непростой задачей из-за некоторых особенностей на фазовой диаграмме системы $Li_2O - Nb_2O_5$. Из рисунка 1.1 видно, что стехиометрический состав находится на границе области гомогенности. То есть, стехиометрические кристаллы при комнатной температуре находятся фактически в метастабильном состоянии. Кроме того, вследствие особенностей фазовой диаграммы (рисунки 1.1) при выращивании из стехиометрического расплава, происходит значительное изменение состава кристалла из-за более существенного испарения легколетучего элемента лития с поверхности расплава.

Кристаллы $LiNbO_3$ стехиометрического состава методом Чохральского получают, в основном, первыми двумя способами, которые представлены ниже.

³ $K_{эф}$ - отношение концентрации легирующей добавки в твердой фазе к ее средней концентрации в расплаве.

1. Выращивание из расплава с избытком лития (58.6 мол.% Li_2O) [23, 26].

2. Методом НТТSSG из конгруэнтного расплава с добавлением щелочного флюса K_2O , Na_2O , Rb_2O , Cs_2O [51, 55-57, 135].

Метод НТТSSG является наиболее подходящим для выращивания кристаллов с содержанием $\text{Li}_2\text{O} \sim 50$ мол.%, характеризующихся высокой однородностью показателя преломления вдоль оси роста. Такие кристаллы, могут быть пригодны для промышленного производства оптических элементов высоко качества. Метод НТТSSG позволяет понизить температуру кристаллизации. Наличие щелочного флюса в расплаве, ограничивающего испарение лития, дает возможность получить кристаллы LiNbO_3 стехиометрического состава больших размеров, обладающих высокой композиционной однородностью низким эффектом фоторефракции и величины напряженности коэрцитивного поля [51, 58, 135-138]. При этом концентрация щелочного металла в таком кристалле не больше 10^{-2} - 10^{-3} мас.%. Выбор подходящего растворителя очень важен для технологии НТТSSG [51, 139]. Обычно в качестве флюса при выращивании кристаллов LiNbO_3 используют K_2O [51, 54, 58, 136, 138]. Главные критерии выбора флюса: флюс не должен реагировать с кристаллом LiNbO_3 , не должен входить в кристаллическую решетку LiNbO_3 в качестве легирующей примеси, должен значительно снизить температуру кристаллизации и температурную зависимость растворимости растворенного вещества в расплаве. Технически выращивание кристаллов методом НТТSSG похоже на выращивание обычным методом Чохральского, но есть существенные различия. В методе НТТSSG температура растущей границы раздела фаз уменьшается во время роста кристалла. В то время, как в процессе роста по обычному методу Чохральского, температура растущей границы раздела фаз постоянна в точке плавления [54]. Вертикальные температурные градиенты при методе выращивания методом НТТSSG должны быть чуть выше поверхности расплава, в пределах 0.5 - $7^\circ\text{C}/\text{мм}$, скорость вытягивания кристалла на затравку должна быть малой, в диапазоне 0.1 - 0.2 мм/ч, скорость вращения затравки от 4 до 45 оборотов в минуту (об/мин) [51, 55]. Необходимо так же отметить, что повышенная вязкость расплава ограничивает смешивание и перенос массы, затрудняет получение равномерного пресыщения и

эффективной конвекции к межфазным границам роста [51, 55, 135, 139, 140]. Выращивание кристалла по методу HTTSSG может длиться несколько недель, что намного дольше, чем при выращивании кристаллов обычным методом Чохральского. Коэффициент распределения K_2O в $LiNbO_3$ составляет менее 0.004 [51, 55]. Ионы K^+ вследствие большого ионного радиуса не входят в кислородные октаэдры O_6 кристалла.

Среди отличительных особенностей флюса K_2O , в сравнении с другими (Na_2O , Rb_2O , Cs_2O), обращают на себя внимание практически одинаковые кривые ликвидуса для расплавов ниобата лития, содержащих от 48.6 до 58 мол.% оксида лития и конгруэнтных составов расплавов, обладающих концентрацией оксида калия 6.0 мас.%, что при пересчете составляет почти 9.3 мол.%. Такое совпадение не является случайным. Действительно, если учесть, что ~ 6.0 мас.% K_2O составляют ~ 9.3 мол.% K_2O , то получается, что общее количество щелочного компонента в расплаве составляет ~ 48.6 мол.% $Li_2O + 9.3$ мол.% $K_2O \approx 58$ мол.%, то есть близко к доле щелочного компонента (58.6 мол.% Li_2O) при выращивании кристаллов $LiNbO_{3\text{стех}}$ из двухкомпонентного расплава $Li_2O-Nb_2O_5$. Согласно данным работ (обзор представлен в работах [51, 135]) кристалл с отношением главных компонентов равным единице может быть получен из расплава конгруэнтного состава с добавлением флюса оксида калия ~ 6 мас.%. Содержание флюса, превышающее это значение, приведет к кристаллизации нескольких фаз в кристалле. При значении концентрации флюса ниже 6 мас.% происходит образование кристалла $LiNbO_3$ из дефицитной по литию фазы. Таким образом, будет получен кристалл близкий к стехиометрическому составу ($0.946 < Li/Nb < 1$). Ионы калия не присутствуют в кристаллах, полученных способом HTTSSG, из-за разных значений ионных радиусов лития (0.68 Å) и калия (1.38 Å).

В работах [51, 55-57, 70, 135, 140, 141] было наиболее подробно исследовано получение стехиометрических кристаллов $LiNbO_3$ из конгруэнтного расплава $R = 0.946$ с примесью K_2O . В расплав $LiNbO_3$ добавлялось такое количество K_2CO_3 , чтобы примесь в расплаве в пересчете на K_2O менялась от 0.1 до 6 мол.%. При этом авторами работ [58, 135-138] были получены и исследованы кристаллы близкие к стехиометрическому составу. В работе [51] методом HTTSSG были выращены и исследованы

стехиометрические монокристаллы высокого оптического качества при гораздо больших концентрациях флюса K_2O 13-16 мас.%. Тонкие структурные отличия монокристаллов, полученных способом, описанным в работе [57], близких к стехиометрическому составу и монокристаллы высокой степени структурного совершенства, полученных авторами [51, 55], подробно обсуждают в главе 3 диссертации.

3. Выращивание стехиометрических кристаллов $LiNbO_3$ путем их продолжительного высокотемпературного нагрева с составом близким стехиометрическому, в атмосфере богатой литием (метод VTE). Обогащение кристаллов $LiNbO_3$ литием происходит в этом случае через паровую фазу с помощью процесса диффузии. Этот метод эффективен для тонких пластин поскольку дает возможность получить состав образца достаточно близкий к стехиометрическому (49.95 мол.% Li_2O). Основным недостатком метода в том, что для пластин с большой толщиной процесс диффузии достаточно длителен по времени и наблюдается существенное отклонение от стехиометрии, наиболее сильное в центре пластины [142].

4. Метод двойного тигля.

Исходным материалом для этого метода выступают Li_2CO_3 и Nb_2O_5 , которые после гомогенного смешивания проходят процедуру обжига и пресса при температуре от $1000^\circ C$ до $1150^\circ C$. Ростовой процесс начинается в реакторе, где происходит плавление обогащенной литием шихты. Платиновая перегородка, которая разделяет внешний тигель и реактор, поднимается после расплава всей шихты во внешнем тигле, что приводит к изменению уровня расплава в реакторе. Данный метод имеет ряд недостатков: усложнение ростовой установки дополнительным автоматическим устройством подачи шихты, сложность загрузки в систему тиглей компонентов шихты [134, 143-148]. Более совершенным является метод двойного тигля с подпиткой расплавом по Чохральскому [146]. Ростовая установка для этого метода включает системы двойных тиглей (вторичный тигель с расплавом и тигель, в котором происходит рост кристалла), сообщение которых протекает за счет нескольких отверстий. Достоинство метода – непрерывная подача расплавленной шихты в реактор из тигля за счет аппарата роста. Основным недостатком является постоянное сообщение между собой системы тиглей, что приводит к диффундированию расплава из внешнего тигля в реактор и наоборот, а также высокая стоимость

установки за счет использования большого количества платины, сложность контроля температуры в реакторе.

5. Метод зонной плавки в системе двойных тиглей по Чохральскому [134].

В данном методе отсутствует платиновый поршень, что значительно удешевляет ростовую установку. В процессе роста кристалла из расплава, идет пополнение расплава на основе плавления стехиометрической шихты, находящейся внизу и имеющей твердое состояние. Расплавление шихты происходит за счет подъема внешнего тигля. Во время подпитки из твердой фазы используют реактор с отверстиями в дне, чтобы исключить образование пузырьков в расплаве. Недостаток метода – возможная диффузия между тиглями, которая влияет на состав расплава. Основными достоинствами является возможность поддержания в стабильном состоянии состава и уровня расплава подпитки, обеспечение необходимой массовой скорости подпитки за счет перемещения основного тигля. Необходимое условие данного метода – соблюдение точных значений основного состава расплава [149-151].

Выводы главы 1

Выполненный анализ исследований показывает, что заметный вклад в разброс и особенности физических характеристик, композиционную однородность легированных и номинально чистых монокристаллов LiNbO_3 с низким фоторефрактивным эффектом фоторефракции вносят, прежде всего, особенности их дефектной структуры, как фазы переменного состава, существенно зависящие от технологий прекурсоров, шихты и монокристаллов. Особенности синтеза шихты и легирования монокристаллов определяют структурное совершенство и физические свойства кристалла LiNbO_3 . Управляя состоянием дефектности кристалла LiNbO_3 путем легирования и изменения стехиометрии, можно получать высокосовершенные нелинейно оптические материалы с заданными характеристиками. При этом актуальной практически значимой задачей, нерешенной к настоящему времени, является разработка точных методов контроля стехиометрии и структурного совершенства монокристаллов, полученных по разным технологиям.

Несмотря на большое количество публикаций исследователей разных специальностей (физиков, химиков, материаловедов, технологов), в которых

представлено получение, изучение структуры легированных и номинально чистых кристаллов LiNbO_3 , существуют некоторые особенности его вторичной структуры, которые в полной мере не изучены и окончательно не ясно их влияние на физические характеристики материалов. Присутствие в структуре монокристалла LiNbO_3 (ОН) гидроксильных групп и связанных с ними комплексных дефектов различного типа является одной из таких особенностей. При этом расположение атомов водорода в структуре, а также особенности комплексных дефектов, обусловленных наличием водородных связей, зависят и от технологических факторов. Анализ исследований свидетельствует о влиянии процессов легирования и стехиометрии кристалла на полное изменение системы водородных связей при изменении состава и технологии кристалла. Изучение серии кристаллов, легированных в широком диапазоне концентраций, захватывающих пороговые значения, позволяют более детально понять формирование комплексных дефектов, обусловленных присутствием водородных связей. Именно при пороговых значениях легирующей примеси во вторичной структуре наблюдаются кардинальные изменения. Поскольку атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, очень чувствителен к изменению кристаллического поля, то параметры линий колебательного спектра, соответствующих валентным колебаниям ОН-групп чувствительны к особенностям локализации атома водорода в структуре кристалла. Ранее в отечественной литературе практически не уделялось внимания технологическим факторам формирования структурного состояния гидроксильных групп в кристалле LiNbO_3 и влиянию этого состояния на физические свойства и композиционную однородность кристалла.

В данной работе предпринята попытка применить ИК-спектроскопию поглощения в области частот валентных колебаний ОН-групп в сочетании с методами лазерной коноскопии, ФИРС и оптической спектроскопии (дающими информацию о фоторефрактивных свойствах и композиционной однородности кристалла), для разработки и сопровождения оптимальных технологических подходов к получению оптически высокосовершенных монокристаллов ниобата лития, номинально чистых и легированных; характеризующихся низким эффектом фоторефракции. Конкретные основные задачи исследования сформулированы в разделе Введение.

ГЛАВА 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБЪЕКТОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ, ИХ ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Приготовление шихты для выращивания монокристаллов

Выращивание номинально чистых монокристаллов LiNbO_3 , исследованных в данной работе, производилось с использованием шихты ИХТРЭМС КНЦ РАН, полученной методом твердофазного синтеза при высоких температурах [114]. Легирование кристаллов осуществляли как по традиционной технологии прямого легирования расплава [100, 128], так и методом гомогенного легирования, с использованием шихты, полученной по оригинальной, разработанной в ИХТРЭМС КНЦ РАН технологии гомогенного легирования реэкстракта на этапе экстракционного выделения пентаоксида ниобия. Основные этапы технологии гомогенного легирования кристалла LiNbO_3 магнием и цинком представлены в исследованиях [66, 100, 152-156].

2.1.1 Приготовление шихты для выращивания номинально чистых конгруэнтных и стехиометрических монокристаллов LiNbO_3

Шихта для выращивания абсолютно бесцветных монокристаллов LiNbO_3 была синтезирована из смеси в определенных пропорциях исходных компонентов: пентаоксида ниобия, полученного с использованием в качестве экстрагента циклогексанона (шихта ЦГН) и пентаоксида ниобия, полученного с использованием в качестве экстрагента диметиламидов карбоновых кислот (шихта ЦГН+А), смешанной [159, 160]. С использованием гранулированной шихты ниобата лития (ТУ 0.027.039) разработанной и синтезированной в ИХТРЭМС КНЦ РАН [114] были выращены номинально чистые кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$, а так же легированные кристаллы, полученные по технологии прямого легирования расплава: серия кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19\div 5.91 \text{ мол.}\% \text{ MgO})$, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\div 6.5 \text{ мол.}\% \text{ ZnO})$; кристаллы двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24 \text{ мас.}\%):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25 \text{ мас.}\%):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$ Содержание примесей в шихте дано в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Содержание примесей в шихте ниобата лития (ТУ 0.027.039), созданной в ИХТРЭМС КНЦ РАН [114]

Содержание примесей, мас.%·10 ⁻⁴																		
Mn	Mg	Pb	Sn	Ni	Cr	V	Cu	Co	Bi	Mo	Ti	Si	Ca	Fe	Sb	Al	Te	Zr
1	1	1	1	1	1	1	1	4	4	4	5	10	10	10	10	10	10	30

Синтез гранулированной шихты LiNbO_3 состоит из следующих стадий [128]:

1. Отжига Nb_2O_5 при температуре 1000°C в течение 2 часов. Процедура отжига не только понижает концентрацию технологических примесей в пентаоксиде ниобия, прежде всего Fe и Cl, но и приводит к стабилизации кислородно-октадрической структуры пентаоксида ниобия.

2. Процессы сушки при 250°C в течение 2 часов исходного карбоната лития путем прокаливания.

3. Процессы взвешивания, смешения и гомогенизации реакционной смеси ($\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5$) с концентрацией $[\text{Li}_2\text{O}] = 48.6$ мол.% в смесителе.

4. Нахождения смеси под прессом в тигле.

Синтез гранулированной шихты номинально чистого монокристалла ниобата лития происходил в температурном режиме:

1. Нагрев от $T_{\text{комн.}}$ до 720°C в течение 2 часов.

2. При $\sim 720^\circ\text{C}$ выдержка в течение 1 часа.

3. Нагрев от ~ 720 до 1100°C в течение 1 часа.

4. Выдержка при 1100°C в течение 2 часов [100, 113, 151].

Получение гранулированной шихты важно, вследствие, возможного неполного прохождения твердофазного синтеза ($>1100^\circ\text{C}$), особенно, при взаимодействии больших объемов начальной смеси в замкнутом пространстве, когда наблюдается сложность газоотвода из зоны реакции. По этой причине в шихте имеются примесные фазы и остаток непрореагировавшего щелочного компонента. Это приводит к коррозии платинового тигля в процессе наплавления, а так же к присутствию в расплаве платины (до 0.03 мас.%). Процедура гранулирования является важнейшим фактором в создании высококачественной шихты. Процесс

гранулирования изменяет свойства шихты, приводит к ее «стандартизации». Процедура высокотемпературной грануляции приводит к повышению насыпного веса шихты, к получению однофазного, продукта с однородным грансоставом. Образование в шихте достаточно крупных (до 1 мм), отделенных друг от друга гранул позволяет исключить сложность газоотвода из реакционной зоны, что приводит к более полному прохождению синтеза. Высокий насыпной вес гранулированной шихты позволяет снизить количество промежуточных наплавлений в цикле роста кристалла, снижая экономические затраты на получение готовой продукции. Необходимо отметить, что достоинством гранулирования является и то, что отжиг при высокой температуре шихты в виде гранул ($\sim 1250^\circ\text{C}$) не способствует летучести лития [100, 128].

2.1.2 Приготовление шихты для выращивания легированных цинком и магнием монокристаллов ниобата лития методом гомогенного легирования с использованием прекурсоров $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ и $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$

Технология получения легированной шихты методом гомогенного легирования Nb_2O_5 описана в работах [66, 100, 111, 152-155]. Для получения прекурсоров $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$, используя фторидно-серноокислотную технологическую схему, была произведена переработка вторсырья ниобата лития [157, 158]. Состав начального раствора после вскрытия вторсырья был следующий г/л: Nb_2O_5 – 137.0, Li_2O – 44.0, HCl – 92.5, F^- – 96, Fe – 0.32, Ta – 0.2, Ti – 0.44. Предварительно перед экстракцией ниобия проводили очистку исходного раствора от примесей железа и тантала. Потери ниобия при этом составили $\sim 20\%$. Используя определенного типа каскад для экстракции, процесс в котором состоит из 16 ступеней, был получен высокочистый ниобийсодержащий реэкстракт ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \sim 50 \div 60$ г/л, $\text{F} \sim 50$ г/л) в количестве 80 л с максимальным содержанием железа $3 \cdot 10^{-4}$ мас.% в пересчете на пентаоксид ниобия (анализ выполнен методом масс-спектрологии на приборе Elan-9000 DRC-e). В виде экстрагента применяли смесь: 35% диметиламидов карбоновых кислот фракции $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$, 30% октанола-1, 35% разбавителя Эскайд. Процесс экстракции проходил на оборудовании постоянного

действия, состав высокочистого ниобиевого реэкстракта составлял Nb~70-85 г/л, F⁻~100-120 г/л.

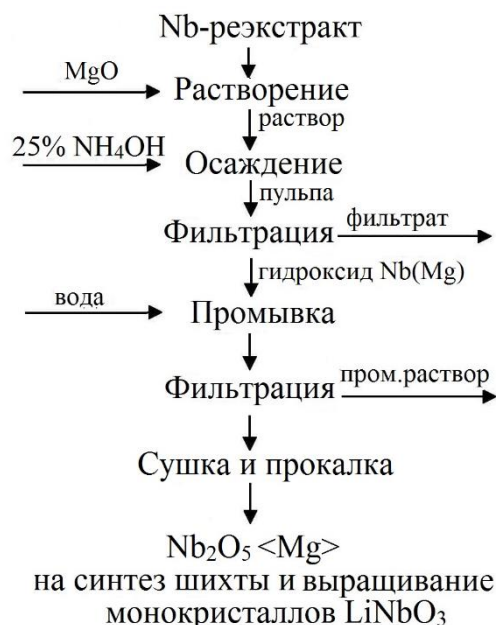


Рисунок 2.1 – Схема получения высокочистого прекурсора Nb₂O₅:Mg [156]

По схеме, представленной на рисунке 2.1, возможно произвести пентаоксид ниобия с допирующей добавкой Mg²⁺ [156]. Введение оксида магния марки особой чистоты в реэкстракт высокой степени чистоты произвели на основе расчета его концентрации. В выбранном диапазоне концентраций оксид магния полностью растворялся с образованием фторниобата магния MgNbF₇ со следующими реакциями:



Раствор аммиака (25%-ный) способствовал осаждению гидроксида ниобия из полученного раствора, в котором присутствовал магний. Далее произвели процесс промывания полученного гидроксида водой, очищенной от ионов примесей, репульпацией в количестве трех раз, используя определенное соотношение (Т:V_ж=1:3÷5). Заключительный этап схемы состоял из процесса сушки и процедуры прокаливания в температурном

режиме 1000°C. Согласно исследованию [111], раствор аммиака (25%-ный) должен иметь достаточно высокий уровень pH (>11.5), создавая нужное содержание ионов OH⁻ и способствуя осаждению гидроксида ниобия, при этом так же идет процесс осаждения гидроксида магния. Содержание магния в фильтрах на выходе не больше 0.3%, проанализированная концентрация магния в промывных водах составила <0.5 мг/л. Разность в содержании магния в конечных растворах и расчетных не больше 5%, что соответствует погрешности расчета. Однако различия в значениях концентраций Mg в Nb₂O₅ существенны и превышают 20%. Данные по содержанию Mg в фильтрах и промывных водах, иллюстрируют количественный переход магния в гидроксид ниобия и далее, после процесса сушки и прокалики – в пентаоксид ниобия.

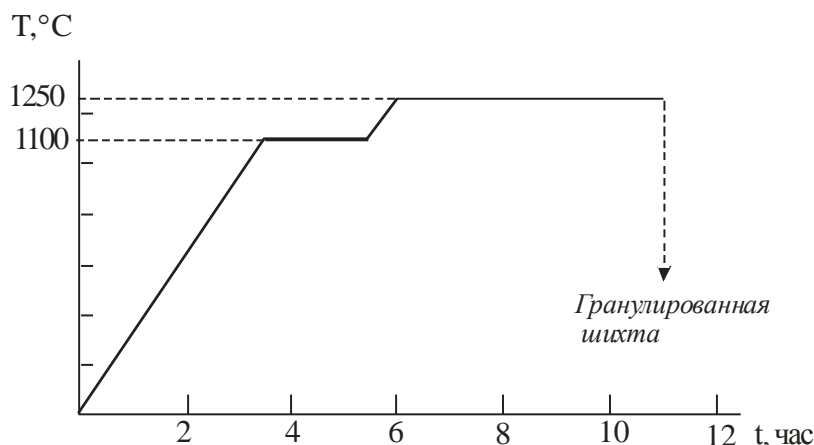


Рисунок 2.2 – Этапы обработки гранулированной шихты из смеси Li₂CO₃ и Nb₂O₅:Mg(Zn) в едином цикле синтез – грануляция [111]

Концентрация следовых количеств катионных примесей в прекурсор Nb₂O₅:Mg была следующая, в мас. %: Mo, Zr, Al, Ti, Co < 5·10⁻⁴; Mn, Ni, Cu, V < 1·10⁻⁴; Fe ≤ 2·10⁻⁴; Cr, Pb, Sn < 3·10⁻⁴; Si < (1 – 2)·10⁻⁴; Ca < 1·10⁻³; Ta ≤ 2·10⁻³. Используя метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ELAN 9000 DRC-е, получено значение концентрации оксида магния ~ 8.76 мол. % в прекурсор Nb₂O₅:Mg [15]. Для синтеза шихты LiNbO₃:Mg(4.6 мол. %), прекурсор Nb₂O₅:Mg (5.1 мол. %), предварительно прокаленный при 1250°C, соединяли с Li₂CO₃. При этом отношение главных компонентов составило 0.946 (конгруэнтный состав). Процедура смешивания

и гомогенизации смеси происходила в специальном смесителе продолжительное время с последующим подпрессовыванием. Дальнейшая процедура высокотемпературной обработки смеси шла по следующим режимам, представленным на рисунке 2.2. Получение ниобата лития составило 98.7%. Состав главных компонентов шихты был следующий, мас. %: Nb 62.28, Li 4.40. Средняя величина гранул шихты ниобата лития – 1.2 мм [111].

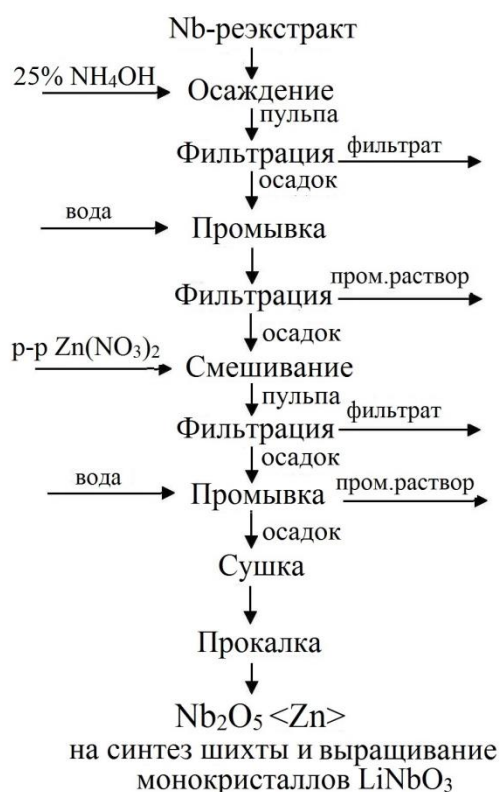


Рисунок 2.3 – Схема получения высокочистого прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$ [8]

Процесс получения гомогенно легированного прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$ (2.83 мас. %), согласно технологической схеме, показан на рисунке 2.3 [8]. Сначала необходимо получить прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$ с определенным содержанием легирующей добавки цинка из высокочистых Nb-реэктрактов (Nb – 85, F⁻ – 120 г/л). Раствором аммиака (25%-ным) из реэктракта производили осаждение гидроксида ниобия, полученный осадок подвергался процедуре фильтрации и промывки водой, очищенной от ионов примесей, чтобы избавиться от ионов NH_4^+ и F⁻. Далее следовала процедура сушки гидроксида ниобия до уровня влажности ~65% и смешивание с раствором

$Zn(NO_3)_2$ с определенной концентрацией легирующей примеси в соотношении $T:V_{ж} = 1:1.5$. После процесса смешивания длительностью один час, полученный осадок подвергали процедуре отфильтрации, промывки водой, очищенной от ионов примесей, сушки и прокаливания продолжительностью три часа при $1000^\circ C$.

Следующий этап включал взаимодействие прекурсора $Nb_2O_5:Zn(2.83 \text{ мас.}\%)$, предварительно прокаленного при $1325^\circ C$ в течение 8 ч с карбонатом лития, в соотношении главных компонентов равных 0.946 (конгруэнтный состав) для последующего синтеза конгруэнтной гранулированной шихты $LiNbO_3:Zn(2.44 \text{ мас.}\%)$. Процесс гомогенизации смеси происходит за сутки, далее наступал процесс подпрессовывания в специальном тигле под определенным давлением. Последующий высокотемпературный режим шихты приведен на рисунке 2.2. Выход ниобата лития составил 98.9%. Средняя величина гранул легированной шихты ниобата лития находится в пределах 1.2-1.4 мм, насыпная плотность $\sim 3.1-3.4 \text{ г/см}^3$. Концентрация микропримесей в шихте была, мас. %: Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al не выше $2 \cdot 10^{-4}$, Ca, Si меньше $1 \cdot 10^{-3}$, Ta меньше $1 \cdot 10^{-2}$, F меньше $1 \cdot 10^{-4}$, что удовлетворяет основным условиям для применения шихты для роста монокристаллов $LiNbO_3$ [114].

2.1.3 Приготовление шихты для выращивания монокристалла двойного легирования $LiNbO_3:Mg(5.05 \text{ мол.}\% \text{ MgO}):Fe(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2O_3)$ методом гомогенного легирования с использованием прекурсора $Nb_2O_5:Mg(0.912 \text{)}:Fe(0.005 \text{ мас.}\%)$

В соответствии с технологической схемой, рисунок 2.4, прекурсор $Nb_2O_5:Mg(0.912):Fe(0.009 \text{ мас.}\%)$ выделяли на стадии экстракционной очистки от примесей фторидно-солянокислых растворов. Эти примеси, согласно данным [152, 156], образуются при переработке монокристаллических отходов ниобата лития. Экстрагентом была смесь составом: 35% диметиламидов карбоновых кислот фракции C10-C13, 30% октанола-1 и 35% разбавителя Эскайд [17-19]. Процесс экстракции проходил, используя экстракционный каскад, для выделения реэкстракта высокой чистоты (состав в г/л: $Nb_2O_5 - 55$, F - 45). Данный реэкстракт также содержал

железо, которое экстрагировалось при экстракционной очистке ниобийсодержащих фторидно-солянокислых растворов выбранной смесью экстрагента.

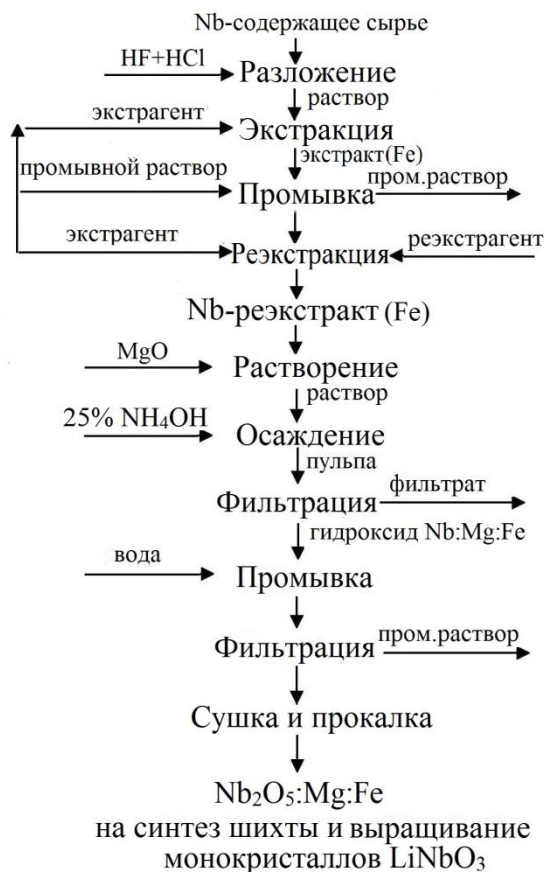


Рисунок 2.4 – Технологическая схема получения шихты ниобата лития для выращивания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\% \text{ MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$ [19]

В данном реэкстракте разводили оксид магния в определенной концентрации, из полученного раствора раствором аммиака (25%-ным) при значении $\text{pH} > 11.5$ осаждали гидроксид ниобия [17]. Далее произвели процесс промывания водой, очищенной от ионов примесей, репульпацией в количестве трех раз, используя определенное соотношение ($T:V_{\text{ж}}=1:3$). Конечный этап схемы состоял из процесса сушки и процедуры прокаливания в температурном режиме 1000°C . Потери магния с фильтратом не превышали 0.3 мас.%, а содержание магния в водах фильтрата и промывки составило < 0.5 мг/л. В представленном варианте условий примесь магний без остатка

входит в гидроксид ниобия и далее, после процесса сушки и прокалки – в пентаоксид ниобия

Используя метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ELAN 9000 DRC-e, была определена концентрация магния в прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Fe}$, которая оказалась равна 0.912 мас.%. Содержание катионных микропримесей в прекурсор Nb_2O_5 изучалось с помощью атомно-эмиссионного спектрографического анализа на приборе ДФС-13 и составляла, мас.%: Mo, Zr, Al, Ti, Co $< 5 \cdot 10^{-4}$; Mn, Ni, Cu, V $< 1 \cdot 10^{-4}$; Cr, Pb, Sn $< 3 \cdot 10^{-4}$; Fe $5 \cdot 10^{-3}$; Ca $< 1 \cdot 10^{-3}$; Si $< 1 \cdot 10^{-3}$ [17]. В работе [159], представлена методика, по которой прекурсор использовали для синтеза гранулированной шихты ниобата лития $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5.2 \text{ мол.}\%)\text{:Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$.

2.2 Выращивание номинально чистых конгруэнтных и стехиометрических кристаллов

Из шихты конгруэнтного состава (48.6 мол.% Li_2O) был произведен рост конгруэнтных кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$ методом Чохральского в воздушной атмосфере на ростовой установке «Кристалл 2». Значение скорости роста кристаллов конгруэнтного состава находилось в диапазоне 3-5 мм/ч. На выходе получали кристаллы, у которых диаметр равен 40 мм, а значение однородности Δn (n – показатель преломления) достигало $2\text{-}5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$.

Кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ были выращены из расплава, который содержит избыток лития ~ 58 мол.% Li_2O . Скорость роста кристаллов стехиометрического состава $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ была не выше 0.1 мм/ч, диаметр достигал 10 мм, однако однородность Δn показателя преломления существенно отличалась от конгруэнтного кристалла [58, 137]. Используя такой метод роста невозможно получить монокристаллы стехиометрического состава большого диаметра, которые будут использоваться в оптическом приборостроении, квантовой электронике и т.д. [58, 137]. Кроме того при выращивании из расплавов с 58.6 мол.% Li_2O , чем больше размер кристалла, тем больше неоднородность показателя преломления вдоль оси роста.

Монокристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (4.5 мас.% K_2O) и $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (6 мас.% K_2O) были получены методом НТТSSG из раствора в расплаве) из конгруэнтного

расплава с добавлением, соответственно, 4.5 и 6 мас.% флюса K_2O . Необходимо отметить, что, согласно литературным данным [58], происходит при содержании K_2O более 6 мас.% кристаллизация двух фаз. При меньших концентрациях оксида калия происходит рост монокристалла промежуточного состава между конгруэнтным и стехиометрическим составом ($0.946 < Li/Nb < 1$). Однако в работах [51, 141, 161] были получены монофазные кристаллы $LiNbO_{3\text{стех.}}:K_2O$ высокой степени стехиометрии очень высокого оптического качества из расплавов с содержанием флюса K_2O 13-16 мол.%, что существенно больше 6.0 мас.%.

По результатам химического анализа кристаллов, выращенных из расплава с 6 мас.% калия, содержание Nb_2O_5 в них составляет 89.86 мас.%, что согласуется с содержанием пентаоксида ниобия Nb_2O_5 в стехиометрических составах кристаллов ниобата лития, рисунок 2.5 [135]. Следовательно, при ≈ 6.0 мас.%, состав расплава и состав кристалла соответствуют стехиометрическому составу $LiNbO_3$, т.е. реализовано конгруэнтное выращивание стехиометрического состава ниобата лития. При этом, согласно данным атомно-адсорбционного анализа, концентрация калия в кристаллах $LiNbO_{3\text{стех.}}(4.5 \text{ мас.}\% \text{ K})$ и $LiNbO_{3\text{стех.}}(6.0 \text{ мас.}\% \text{ K})$ находится в диапазоне 10^{-2} - 10^{-3} мас.%, что сравнимо с концентрацией многочисленных следовых примесей в кристалле (таблица 2.1). Соответствие выращенных кристаллов $LiNbO_{3\text{стех.}}(4.5 \text{ мас.}\% \text{ K})$ и $LiNbO_{3\text{стех.}}(6.0 \text{ мас.}\% \text{ K})$ стехиометрическому составу подтверждено такими физическими методами как температурный анализ 90^0 -градусного синхронизма, ЯМР, величины параметров элементарной ячейки [135]. Кроме того, кристаллы, полученные из расплава с 58.6 мол.% Li_2O ($LiNbO_{3\text{стех.}}$) и кристаллы $LiNbO_{3\text{стех.}}(6.0 \text{ мас.}\% \text{ K})$ полученные по технологии НТТSSG в работах [57, 135] имеют одинаковые температуры плавления. При этом кристаллы $LiNbO_{3\text{стех.}}(6.0 \text{ мас.}\% \text{ K})$ отличаются от кристаллов существенно более высокой композиционной однородностью и существенно меньшим эффектом фоторефракции [160]. При концентрации в расплаве оксида калия 4.5 и 6 мас.% получают близкие к стехиометрическим кристаллы $LiNbO_3$ с $Li/Nb \approx 1$, достаточно высокой оптической однородности [135]. Однако, как уже упоминалось выше, в работах [51, 141, 161] получены гораздо более высокоупорядоченные кристаллы при существенно большем содержании

K_2O (13-16 мол.%). Сравнение тонких особенностей структуры и состояния дефектности кристаллов, выращенных из конгруэнтных расплавов с содержанием K_2O 4.5 и 6.0 мас.% и кристаллов, полученных в работах [51, 57, 135] обсуждается в главе 3.

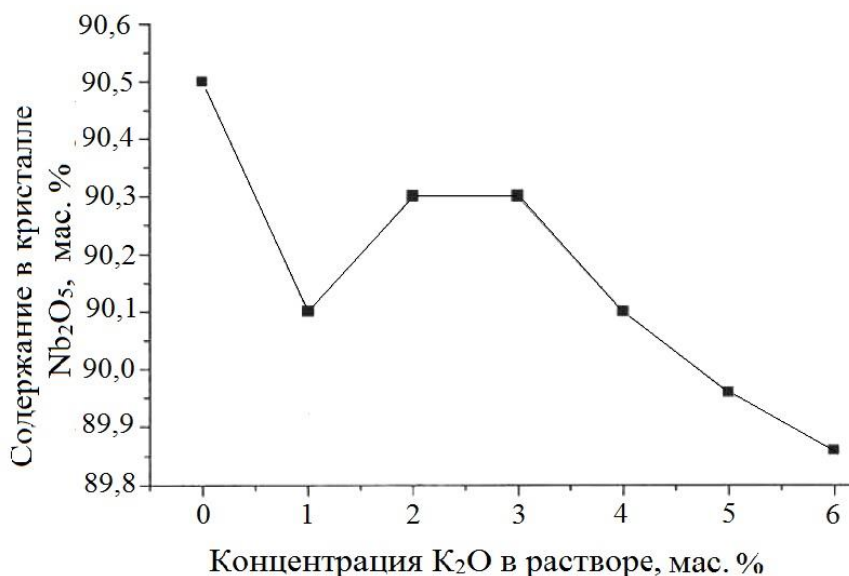


Рисунок 2.5 – Зависимость содержания Nb_2O_5 в кристаллах ниобата лития, выращенных из конгруэнтного расплава ($R=0.946$) с различным содержанием K_2O [135]

2.3 Выращивание монокристаллов $LiNbO_3:Zn(0.04-6.5$ мол.% $ZnO)$, $LiNbO_3:Mg(0.19-5.91$ MgO), $LiNbO_3:Mg(5.05$ мол.% $MgO):Fe(0.009$ мол.% $Fe_2O_3)$, $LiNbO_3:Y(0.24$ мас.%): $Mg(0.63$ мас.%) и $LiNbO_3:Gd(0.25$ мас.%): $Mg(0.75$ мас.%)

Выращивание серий легированных монокристаллов $LiNbO_3$ осуществлялось на ростовой установке «Кристалл 2» методом Чохральского в воздушной атмосфере в одинаковых условиях: градиента температуры, показателя уровня расплава в тигле, скорости вращения и перемещения кристалла, а также количества расплава, который прошел закристаллизацию в процессе роста каждого монокристалла. Нагрев шихты в тигле происходил в несколько этапов. Ускоренно, продолжительностью 1 час до температуры $1100^{\circ}C$ и медленно, в течение 6 часов в температурном диапазоне $1100-1280^{\circ}C$. Далее расплав, который был получен, подвергли процессу гомогенизации в течение 5-7 часов. Затем, плавно охлаждали расплав [100].

Монокристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\% \text{ MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.3 \text{ мол.}\%)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.5 \text{ мол.}\%)$ были выращены на установке «Кристалл 2» из шихты, синтезированной методом гомогенного легирования Nb_2O_5 (см. раздел 2.1.2) [111, 152-156]. Размеры выращенного монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$: диаметр 30 мм, длина цилиндрической части составила 25 мм. Значение скорости вытягивания кристалла было ~ 2 мм/ч. Значение скорости вращения равно 12 об/мин и зависела от состояния фронта кристаллизации. Размер выращенного монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.3 \text{ мол.}\%)$: диаметр 30 мм, длина цилиндрической части была 25 мм.

Для выращивания серии монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19\text{-}5.91 \text{ MgO}$ в кристалле), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-6.5 мол.% ZnO в кристалле), и монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24 \text{ мас.}\%):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25 \text{ мас.}\%):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$ применялась гранулированная шихта конгруэнтного состава (48.6 мол.% Li_2O) с повышенной насыпной плотностью, созданная по методу синтеза грануляции, и описанная в разделе 2.1.1 [114]. Использовалось прямое легирование расплава. Допирующие примеси Mg, Zn, Gd, Y в виде особо чистых оксидов добавляли в шихту до образования расплава в процессе наплавления в тигель. Концентрация следовых количеств катионных примесей в шихте была 10^{-4} мас.% (таблица 2.1). Рост кристаллов осуществлялся в направлении (001) на ростовой установке «Кристалл 2» из платиновых тиглей, имеющих диаметр 75 мм. Были получены кристаллы диаметром ~ 40 мм, и длиной цилиндрической части 30 мм. Скорость вытягивания кристаллов составляла 1.75 мм/час, скорость вращения – 12-16 оборотов в минуту. Величина осевого градиента составляла 1 град/мм.

2.4. Подготовка монокристаллических образцов для исследований

Выращенные монокристаллы LiNbO_3 имеют широко развитую доменную и дефектную структуру. Для уменьшения этих недостатков все кристаллы были подвергнуты термической и электротермической обработке [100]. Послеростовой отжиг кристаллов ниобата лития заключался в продолжительной выдержке кристалла в течение 1-2 часов над расплавом и последующем охлаждением теплового узла, со скоростью 50 град/час. Скорость охлаждения измерялась с помощью термопары ТПП в отсутствие

монокристалла при полном воспроизведении режима его охлаждения. Окончательный сьем кристаллов происходил после полного охлаждения кристаллизационного узла до комнатной температуры, через 12 часов после отключения установки [100]. Для снятия термоупругих напряжений после выращивания кристаллов LiNbO_3 была проведена их термическая обработка при температуре 1195°C в течение 20 ч непосредственно в печах сопротивления. Процесс монодоменизации выполняли при высоких температурах ($1238\text{-}1000^\circ\text{C}$) электродиффузионным отжигом на установке (Лантан), используя ток. ВТЭДО существенно влияет на образование определенного монодоменного состояния кристалла, на снижение числа различных дефектов в кристалле [100].

Перед ВТЭДО кристаллов LiNbO_3 необходимо было провести шлифовку торцов монокристаллической були. Далее на слой шихты, которая является одним из электродов, помещали в Pt-чашу булю хвостовой частью вниз. Затем на конусную часть кристалла, через слой микрокристаллического порошка, устанавливали пластины LiNbO_3 и проволочный Pt-электрод. В процессе монодоменизации кристалл включали в электрическую цепь, через которую проходил постоянный ток плотностью $1\text{-}2 \text{ mA/cm}^2$. Монодоменизация кристаллов LiNbO_3 первоначально проводилась после длительной выдержки при максимальной температуре от 1180 до 1243°C (выбор температурного режима зависел от концентрации легирующей примеси) без подключения электрического поля. Далее к кристаллу LiNbO_3 с использованием источника питания Б5-50, работающего в режиме стабилизации тока, подключалось электрическое напряжение. На источнике питания Б5-50 первоначально напряжение поднималось до его изменения в режим стабилизации тока (величина тока составляла $\sim 4 \text{ mA}$).

Исходное напряжение стабилизации находилось в диапазоне $4\text{-}7 \text{ В}$. На это напряжение влияли геометрические размеры (диаметр и длина цилиндрической части) кристалла LiNbO_3 и концентрация его примесей. Значение этих составляющих варьировалось для разных образцов кристаллов LiNbO_3 . Начальная напряженность электрического поля в кристаллах в течении процесса монодоменизации была в диапазоне $\sim 1.7\text{-}2.3 \text{ В/см}$. При приложении электрического напряжения выдержка кристалла при

максимальной температуре проходила в течение 1-5 часов. Последующее охлаждение кристалла от максимальной температуры до температуры $\sim 900-1100^{\circ}\text{C}$ осуществляли под напряжением со скоростью $\sim 20^{\circ}/\text{час}$. Заключительный этап охлаждения проходил со скоростью $\sim 50^{\circ}/\text{час}$ без электрического поля [100]. В монографиях [100, 162] представлены более детально режимы монодоменизации номинально чистых и легированных цинком и магнием монокристаллов ниобата лития

Предварительная оценка оптического качества кристаллов осуществлялась по визуализации центров рассеяния, используя He-Ne лазер. Луч лазера пропускали через предварительно отполированные плоскости (001) конусной и торцевой частей кристаллической були, затем сканировали весь объем кристалла с целью визуального обнаружения протяженных и точечных центров рассеяния. Во всех выращенных монокристаллах количество центров рассеяния не превышало 10 см^{-3} .

Таблица 2.2 – Данные спектрального анализа пластин, полученных с разных частей номинально чистого конгруэнтного кристалла ниобата лития

Примесь	Содержание примесей, мас.%	
	Верх	Низ
Zr	$< 1 \cdot 10^{-2}$	$< 1 \cdot 10^{-2}$
Mo	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Ca	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$
Fe	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Ti	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Si	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Pb, Ni, Cr, Co	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Al	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
Cu	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
Mn, V, Mg, Sn	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
$T_k, ^{\circ}\text{C}$	145.0	$T_k, ^{\circ}\text{C}$

Концентрация легирующей и посторонних примесей внизу, в основной части и вверху були определялась методами атомно-эмиссионной

спектрометрии (ICPS 9000 фирмы Shimadzu). Проверку гомогенности состава по главным компонентам осуществляли для пластин из разных частей були по величине значений температуры Кюри, полученной методом ДТА. С помощью метода спектрального анализа, была произведена оценка следовых количеств катионных примесей. Результаты представлены в таблице 2.2. Одинаковое значение температур Кюри в разных частях були (таблице 2.2) показывает высокую однородность монокристаллической були вдоль оси роста. Для легированных кристаллов ниобата лития были получены идентичные результаты.

Для изучения распределения по объему кристалла концентраций легирующей добавки и следовых количеств примесей монокристаллическая буля разрезалась на три части: конусную, цилиндрическую и торцевую. Дальнейшие исследования проводили на вырезанных из цилиндрической части монокристаллической були, монодоменизированных образцах в виде прямоугольных параллелепипедов, размеров $\sim 8 \cdot 7 \cdot 6$ мм³, ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями. Грани параллелепипедов тщательно полировались.

2.5 Регистрация ИК-спектров поглощения и спектров КРС монокристаллов

Спектры ИК-поглощения были зарегистрированы на Фурье-спектрометре IFS 66 v/s фирмы Bruker. Поскольку поляризация всех полос в ИК спектре поглощения, соответствующих валентным колебаниям ОН-групп в кристалле LiNbO₃, одинакова и хорошо известна в литературе [51, 84-86], то использовалось неполяризованное ИК-поглощение. Для регистрации спектров КРС применяли спектрометр ДФС-24. Часть спектров получено, используя спектрометр Horiba Jobin Yvon T64000 с конфокальным микроскопом. Для подавления влияния фоторефрактивного эффекта на спектры КРС, мощность воздействующего на образец излучения в спектрометре была минимальной и составляли 3-10 мВт. Возбуждение спектров осуществляли линией 514.5 нм аргоновых лазеров PLA-120 и Spectra Physics. Спектры КРС зарегистрированы в поляризованном излучении при комнатной температуре.

Для регистрации спектров использовались 90 и 180-градусные геометрии рассеяния, в которых активны фононы только $A_1(TO)$ типа симметрии. При этом наиболее оптимальной оказалась геометрия рассеяния $X(ZZ)Y$, в которой возбуждающее лазерное излучение направлено вдоль кристаллографической оси X , рассеянное излучение – вдоль оси Y , а поляризации возбуждающего и рассеянного излучений – вдоль оси Z (полярная ось кристалла). Особое внимание было уделено регистрации спектров КРС в низкочастотной области. Для получения наиболее качественных спектров КРС в низкочастотной области и с целью устранения паразитного рассеянного излучения на щель спектрометра фокусировался только лазерный трек в кристалле. Остальное излучение отсекалось черным экраном с отверстием в виде сильно вытянутого прямоугольника по размеру лазерного трека.

2.6 Обработка ИК-спектров поглощения и спектров КРС монокристаллов, графическое представление результатов

Для обработки контуров спектральных линий были использованы пакеты программ: Origin 8.1, производства фирмы Origin Lab-Corporation, LabSpec 5.5, Vomem Grammes V. 2.03. Процесс определения основных параметров спектральных линий (частоты, ширины и интенсивности) с использованием программы Vomem GrammesV. 2.03 можно условно поделить на несколько этапов. Прежде всего, в программу загружается требуемый файл (спектр) в формате txt. Затем, необходимо задать область обработки спектров. Правильный выбор области обработки чрезвычайно важен, поскольку от него зависит точность программного расчета. Затем запускается автоматический поиск спектральных максимумов. Зачастую, программа может не определить интересующий нас малоинтенсивный максимум или же наоборот, найти «лишний» максимум. Поэтому после автоматического поиска пиков следует ручная корректировка результатов поиска программы. По отмеченным нами спектральным линиям строится теоретический спектр, который затем подгоняется к экспериментальному. После этого в отдельном окне программа выдает данные об основных параметрах линий, соответствующих изначально выбранному нами участку.

Программный продукт OriginPro представляет собой многофункциональный научный пакет для обработки математических и статистических функций, объемов данных и построения графиков, а также инструмент разработки узко специализированных математических программ и средств визуализации графических данных. Программа функционирует под управлением операционной системы Microsoft Windows. Эта программа позволяет проводить и математическую обработку результатов: искать зависимости в данных, проводить численное дифференцирование и интегрирование, осуществлять интерполяцию и экстраполяцию, проводить необходимые преобразования данных непосредственно в самой программе. Преимуществом программы является подробный анализ спектра (изменение размеров необходимого участка, возможность совмещения нескольких спектров).

2.7 Регистрация коноскопических картин монокристаллов в широкоапертурных пучках лазерного излучения

Метод лазерной коноскопии позволяет анализировать оптическую и композиционную однородность кристаллов, исследовать их фоторефрактивные свойства. Рисунок 2.6 схематично иллюстрирует использованную нами установку для регистрации коноскопических картин. Метод лазерной коноскопии подробно описан в работе [163]. Суть метода состоит в воздействии лазерного излучения Y:Al-гранате MLL 100, с длиной волны 532 нм, на подготовленный образец кристалла. Кристалл, располагался на координатном столике, перед которым был помещен рассеиватель (между скрещенным поляризатором и анализатором), а ось пропускания поляризатора и анализатора находилась под углом 45° с вертикалью.

Применение анализатора позволяло разделить световые колебания по одному направлению, таким образом выполнить условие интерференции. Использование поляризатора дало возможность сделать постоянной во времени картину интерференции. Направление лазерного излучения совпадало с полярной осью кристалла. Коноскопическая картина

проявлялась на полупрозрачном экране и регистрировалась цифровой фотокамерой.

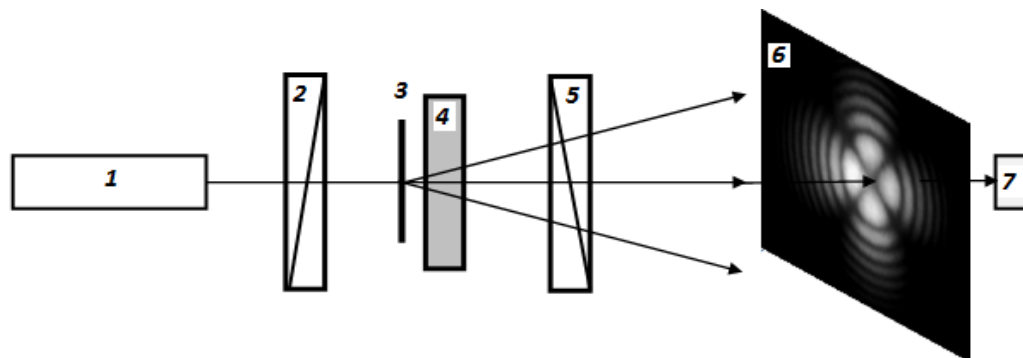


Рисунок 2.6 – Схема экспериментальной установки для получения коноскопических картин кристаллов: 1 – лазер на иттрий-алюминиевом гранате MLL 100; 2 – поляризатор; 3 – рассеиватель; 4 – объект исследования; 5 – анализатор; 6 – полупрозрачный экран; 7 – цифровая фотокамера [163]

Для исследования методом лазерной коноскопии необходимы монокристаллические образцы, в виде тонких полированных пластин, толщиной не более 2-3 мм. Вид коноскопической картины фоторефрактивных кристаллов зависит от плотности мощности лазерного излучения, падающего на кристалл. В наших исследованиях значение мощности лазерного излучения находилось в диапазоне от 1 до 90 мВт и контролировалось измерителем мощности Curl Zeisc LM-2. В работах [100, 160, 163] более подробно представлены особенности проведения исследования методом лазерной коноскопии.

2.8 Регистрации фотоиндуцированного рассеяния света в монокристаллах

Схема установки эксперимента для регистрации картин ФИРС изображена на рисунке 2.7. Для исследования был использован лазер MLL 100 на иттрий-алюминиевом гранате с длиной волны 514.5 нм. Подготовленный образец располагается по пути следования лазерного луча. В наших экспериментах лазерный луч был направлен вдоль оси Y, по нормали к входной грани кристалла, а вектор напряженности электрического

поля лазерного излучения \vec{E} был расположен параллельно полярной оси кристалла. В данной геометрии рассеяния фоторефрактивный эффект проявляется максимально.

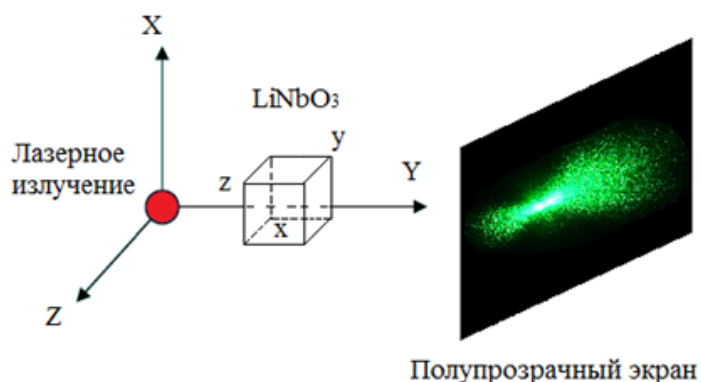


Рисунок 2.7 – Схема экспериментальной установки для регистрации фотоиндуцированного рассеяния света [163]

Контроль мощности излучения, воздействующего на образец, проводили, используя измеритель мощности Carl Zeiss LM-2. Рассеянное кристаллом излучение проявлялось на полупрозрачном экране, размеры которого составляли 50·65 см. На полупрозрачном экране располагалась метрическая линейка, позволяющая определить геометрический размер индикатрисы ФИРС. Ввиду того, что индикатриса рассеянного излучения обладает разной формой и многослойностью, то за крайнюю точку на картине ФИРС выбирают ту, которая обладает низкой интенсивностью рассеянного излучения. По данной точке и рассчитывался угол рассеяния. Эмпирически определялось расстояние между образцом и экраном, позволяющее при наибольшем раскрытии индикатрисы ФИРС оставаться картине на полупрозрачном экране и не выходить за его рамки. Запись ФИРС проводили на цифровую видеокамеру с разрешением 4912·3264 пикселя. Обработка полученных видеороликов и вырезание с определенным интервалом времени кадров ФИРС осуществлялось с помощью компьютерных программ Microsoft Office Image Manager и GIMP 2.6.12.

2.9 Регистрация оптических спектров поглощения и края фундаментального поглощения монокристаллов

Спектры оптического поглощения и края фундаментального поглощения кристаллов исследовали с использованием спектрофотометров СФ-256 УВИ и Cary 2300 при комнатной температуре. Принцип работы таких устройств заключается в сопоставлении интенсивности двух световых потоков. Первый световой поток проходит через анализируемый образец, второй через образец, представленный для сравнения. Ранее в классических работах с реальными кристаллами положение края фундаментального поглощения определяли по длине волны, у которой значение поглощения соответствовало 100 (λ_{100}). Для кристаллов ниобата лития такое возможно только на сверхтонких образцах. Приготовление сверхтонких образцов LiNbO_3 является сложной процедурой, к тому же большие проценты потерь пропускания привели к поиску другой величины. При работе с реальными кристаллами необходимо учитывать толщину образца, она должна быть до 2 мм. В настоящее время классические методы измерений рекомендуют использовать для расчетов касательную к кривой пропускания или величину λ_{20} . Таким образом, граница поглощения имеет строго определенное значение.

Используя зависимость края поглощения λ_0 (просто край поглощения), полученного при исследовании спектров пропускания одного и того же монокристалла, в зависимости от толщины образца, нами была произведена качественная оценка уровня дефектности и степени пространственной неоднородности монокристаллов LiNbO_3 разного состава (разделы 3.3, 4.2, 5.4, 6.3) По спектрам пропускания рассчитывались значения края поглощения и строилась зависимость $\lambda_0 = f(l)$, где l – толщина образца. Далее проводилась линейная аппроксимация зависимости $\lambda_0 = f(l)$, угол наклона которой графически демонстрирует уровень дефектности и степень пространственной неоднородности кристалла: чем больше угол наклона, тем менее пространственно однороден кристалл. Это весьма наглядный параметр для сравнения структурной и оптической однородности в серии монокристаллов LiNbO_3 .

ГЛАВА 3. СТЕХИОМЕТРИЯ НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО РАЗНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

Актуальной фундаментальной и практически значимой научной задачей, необходимой для сопровождения технологии кристаллов ниобата лития (LiNbO_3), близких к стехиометрическому составу ($R = \text{Li}/\text{Nb} \approx 1$) является развитие методов исследования, позволяющих определить соответствие выращенного кристалла структуре стехиометрического кристалла высокой степени структурного совершенства и оптической однородности. Для идеального стехиометрического кристалла, для которого отношение $\text{Li}/\text{Nb} = 1$, полностью должны отсутствовать дефекты Nb_{Li} и другие точечные дефекты в виде рядом расположенных одноименных катионов или вакантных октаэдров [32, 51, 52]. В реальных кристаллах LiNbO_3 неизбежно образуются точечные дефекты Nb_{Li} , V_{Li} и др., а также комплексные дефекты, обусловленные наличием водородных связей. При этом атомы водорода, связанные с атомами кислорода водородной связью, имеют несколько позиций в структуре кристалла. Количество позиций зависит от состава кристалла [51, 86]. Анализ положения атомов водорода в структуре позволяет изучить многие особенности комплексных дефектов, обусловленных наличием водородных связей, и структурную однородность номинально чистых и легированных кристаллов LiNbO_3 с разным отношением Li/Nb .

Информативным методом исследования комплексных дефектов, обусловленных наличием водородных связей, в кристалле LiNbO_3 является ИК-спектроскопия поглощения и спектроскопия КРС в области частот валентных колебаний OH^- -групп. При этом метод ИК-спектроскопии наиболее чувствителен к наличию и локализации OH^- -групп в веществах различной природы [51, 52, 86]. В данной главе методом ИК-спектроскопии исследованы особенности локализации атомов водорода и структурное совершенство номинально чистых кристаллов LiNbO_3 , близких к стехиометрическому составу, полученных по разным технологиям. Результаты исследований, изложенные в главе 3, опубликованы в работах [5, 10].

3.1 Комплексные дефекты, обусловленные наличием водородных связей, в близких к стехиометрическому составу кристаллах ниобата лития

Как уже упоминалось в главе 1, кристаллы LiNbO_3 , близкие по составу к кристаллам стехиометрического состава, обладают более низкой величиной коэрцитивного поля (≈ 3 кВ/мм и ≈ 22 кВ/мм, соответственно) и более высоким электрооптическим коэффициентом r_{33} , чем конгруэнтные кристаллы ($R = 0.946$) [23, 53, 135]. Эти качества делают кристаллы LiNbO_3 с $R \approx 1$ привлекательными для разработки материалов для преобразования лазерного излучения на периодически поляризованных доменных структурах микронных и субмикронных размеров [53]. В настоящее время близкие к стехиометрическому составу номинально чистые кристаллы LiNbO_3 выращивают в атмосфере воздуха несколькими методами:

- из расплава оксида ниобия и избытка оксида лития (58.6 мол.%) [100];
- из конгруэнтного расплава с добавлением растворителя, в составе которого оксиды щелочных металлов K_2O , Rb_2O , Cs_2O (метод НТТССГ) [51, 55-58, 135]. При выращивании кристалла методом НТТССГ чаще всего в качестве флюса используется K_2O .

Необходимо отметить, что в настоящее время невозможно практическое использование стехиометрических кристаллов, выращенных из расплава с избытком оксида лития (58.6 мол.%) вследствие высокой неоднородности состава и величины двулучепреломления кристалла по всему его объему [23, 32]. Метод НТТССГ позволяет из конгруэнтного расплава получать монокристаллы высокой степени композиционной однородности. Добавление флюса оксида калия в конгруэнтный расплав позволяет вырастить кристалл с отношением $\text{Li}/\text{Nb} \sim 1$, когда концентрация этого флюса ≈ 6.0 мас.% [51, 56-58]. При концентрации щелочного растворителя ниже этого значения получают кристаллы ($0.946 < R < 1$) с промежуточным составом. При концентрации оксида калия выше 6.0 мас.% в кристалле происходит образование двух фаз [51, 56-58].

Исследования показывают (обзор дан в работах [27, 164, 165]), что основные отличия между равновесным состоянием кристалл-расплав и состоянием, реализуемым в условиях реальной кристаллизации расплава ниобата лития конкретного состава, связаны с процессами образования

химически активных ионных комплексов в расплаве, а также с особенностями их термического поведения при приближении к точке кристаллизации. Состав ионных комплексов в расплаве даже при выращивании номинально чистого кристалла LiNbO_3 является чрезвычайно сложным и неравновесным [100, 164, 165]. Реальные условия выращивания кристаллов LiNbO_3 , как номинально чистых, так и легированных, всегда отличаются от равновесных. Независимо от состава кристалла, при его росте, в условиях, приближенных к равновесным, в первую очередь кристаллизуются те ионные комплексы, которые обладают наибольшей электрохимической активностью [100, 165]. Такие ионные комплексы в расплаве, в конечном итоге, формируют особенности вторичной структуры кристалла.

Изучения физико-химических характеристик кристаллов ниобата лития с составами в пределах области гомогенности (обзор представлен в исследованиях [26-28]) не обнаружили особых точек на диаграмме состав-свойство, в том числе, в окрестности концентрации $\text{Li/Nb} \approx 1$. Как уже упоминалось в главе 1, кристаллические структуры фаз переменного состава отличаются значительной пространственной неоднородностью, развитой вторичной структурой, включающей в себя многочисленные структурные дефекты различной природы, точечные и комплексные. При этом на фазовой диаграмме (рисунок 1.1) стехиометрический состав LiNbO_3 не является какой-либо особой точкой, имеющей необычные свойства, хотя и находится вблизи границы области гомогенности [26, 27].

Разбросы результатов определения отношения Li/Nb различными методами, во многом, определяются степенью размытости максимума на кривой ликвидус-солидус на фазовой диаграмме $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, рисунок 1.1. Именно по этой причине разные методы определения отношения Li/Nb (обладающие разной чувствительностью к особенностям вторичной структуры кристалла) могут давать разные результаты даже при одинаковом, априори заданном, отношении Li/Nb в кристалле [23, 26-34, 38, 51]. Так, форма и положение края оптического фундаментального поглощения в номинально чистых кристаллах LiNbO_3 могут определяться не только отношением Li/Nb и композиционной однородностью кристалла, но и особенностями вторичной структуры: наличием точечных дефектов в виде

двух рядом расположенных одноименных основных катионов (Li^+ , Nb^{5+}) и связанных с ними комплексных дефектов, обусловленных присутствием OH^- -групп, а также наличием примесных катионов [32, 38, 51, 52, 100, 166-168]. Такие дефекты нарушают порядок локализации катионов и вакантных октаэдров (Li^+ , Nb^{5+} , вакансия) вдоль полярной оси, образуют в запрещенной зоне оптически активные энергетические подуровни и увеличивают фоторефрактивный эффект, электрическую проводимость в кристалле [23, 29, 31-34, 51, 52, 58, 100].

Существует метод определения соответствия кристалла LiNbO_3 стехиометрическому составу (отношения Li/Nb) по концентрационной зависимости ширины линий в спектре КРС [167, 169]. Ширина линий в спектре стехиометрического кристалла намного меньше, чем в спектре кристаллов иных составов. Это обусловлено тем, что катионная подрешетка стехиометрического кристалла более упорядочена, а кислородные октаэдры более близки к идеальным по сравнению с кристаллами любого другого состава. Кроме того, в спектре КРС строго стехиометрического кристалла отсутствует линия с частотой $\sim 120 \text{ см}^{-1}$, соответствующая спектру второго порядка – двухчастичным состояниям акустических фононов $A_1(\text{TO})$ типа симметрии с суммарным волновым вектором, равным нулю [32, 170]. Отсутствие этой линии в спектре КРС используют как достаточно строгий спектроскопический критерий соответствия кристалла ниобата лития структуре стехиометрического состава [32]. В работах [171, 172] показано, что интенсивность этой линии чувствительна также и к изменению добротности кристалла, которая определяется многими структурными факторами, в том числе, состоянием вторичной структуры кристалла.

В идеальном стехиометрическом кристалле, где отношение $\text{Li/Nb} = 1$, должны полностью отсутствовать, как дефекты Nb_{Li} , так и обусловленные их наличием комплексные дефекты, содержащие OH^- -группы. В этой связи для определения соответствия состава и структуры кристалла LiNbO_3 составу и структуре кристалла стехиометрического состава могут быть перспективны методы, позволяющие регистрировать и исследовать концентрационное поведение различных характеристик кристалла LiNbO_3 , обусловленных присутствием в структуре кристалла комплексных дефектов, содержащих OH^- -группы.

Точечные дефекты катионной подрешетки в кристаллах Nb_{Li} , V_{Li} и др., вследствие изменения длин О-О связи при образовании дефекта, приводят не только к нарушению порядка следования структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси, но и к «возмущению» кислородных октаэдров O_6 [23, 32, 51, 52, 58]. При этом степень «возмущения» октаэдров (вакантных, а также занятых катионами Li^+ и Nb^{5+}) и длины расстояний О-О в октаэдрах существенно зависят от величины $R = Li/Nb$, которая, собственно, и определяет количество точечных дефектов Nb_{Li} и V_{Li} и др. в беспримесных кристаллах. Благодаря наличию в кристалле $LiNbO_3$ водорода, эти точечные дефекты образуют комплексы с OH^- -группами. Возможные комплексные дефекты в структуре номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$ с $0.946 < R < 1$ показаны на рисунке 3.1.

Отрицательно заряженные дефекты $(V_{Li})^-$ притягивают атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, который находится около длинных О-О связей (336 пм). Таким образом, согласно данным работы [91], образуются комплексные дефекты $(V_{Li})^- - OH^-$, которым в ИК-спектрах поглощения соответствуют полосы с частотами 3481 и 3489 cm^{-1} . Для исследованных в данной работе кристаллов $LiNbO_{3\text{конгр}}$ это полосы поглощения с частотами 3483 и 3486 cm^{-1} . Небольшие различия в частотах могут быть обусловлены особенностями получения шихты и методик выращивания кристаллов.

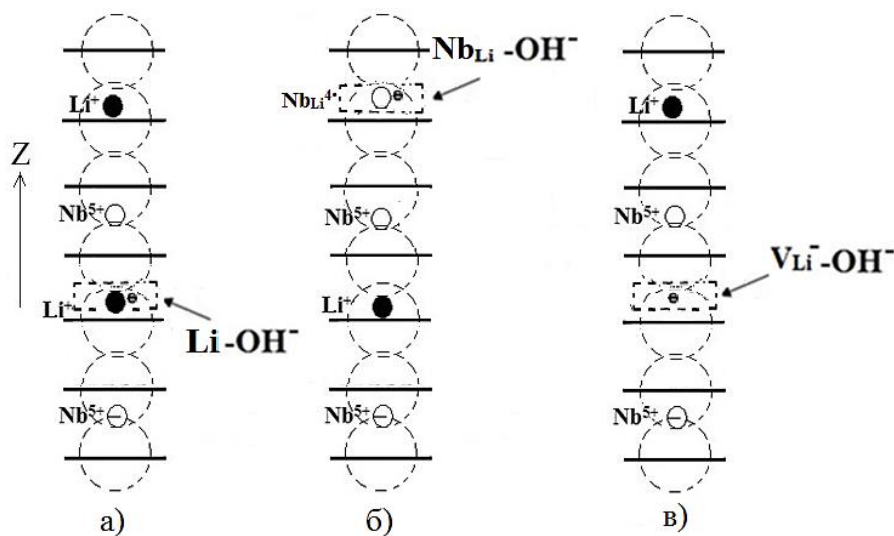


Рисунок 3.1 – Комплексные структурные дефекты в стехиометрическом $LiNbO_{3\text{стех}}$ (а, б) и конгруэнтном (в) кристалле $LiNbO_{3\text{конгр}}$.

При изменении состояния ионной среды (электроотрицательности) вокруг атомов водорода, связанного с атомом кислорода водородной связью, в ИК-спектрах поглощения в области частот валентных колебаний водородных связей наблюдаются существенные изменения. В наших работах [9, 13] показано, что появление полос поглощения с частотами 3483 см^{-1} и 3486 см^{-1} свидетельствует о том, что атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, находится в вакантных октаэдрах, в которых ранее в идеальной структуре находились катионы Li , что свидетельствует о появлении дефектов V_{Li} [90, 91]. При этом данные полосы поглощения указывают на то, что точечные дефекты V_{Li} находятся вблизи дефектных центров Nb_{Li} . Таким образом, неизбежно, валентные колебания О-Н связей комплексов ОН- V_{Li} будут взаимодействовать с дефектными центрами Nb_{Li} [9, 13].

На рисунке 3.2 представлена возможная схема дефектной структуры кристалла LiNbO_3 [13]. Положение А иллюстрирует ситуацию идеальной кристаллической решетки LiNbO_3 , в которой атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, располагается в литиевом октаэдре. При замещении катиона лития катионом ниобия вследствие сохранения электронейтральности кристалла появляются четыре вакантных октаэдра (дефекты V_{Li}), находящиеся около дефекта Nb_{Li} [13].

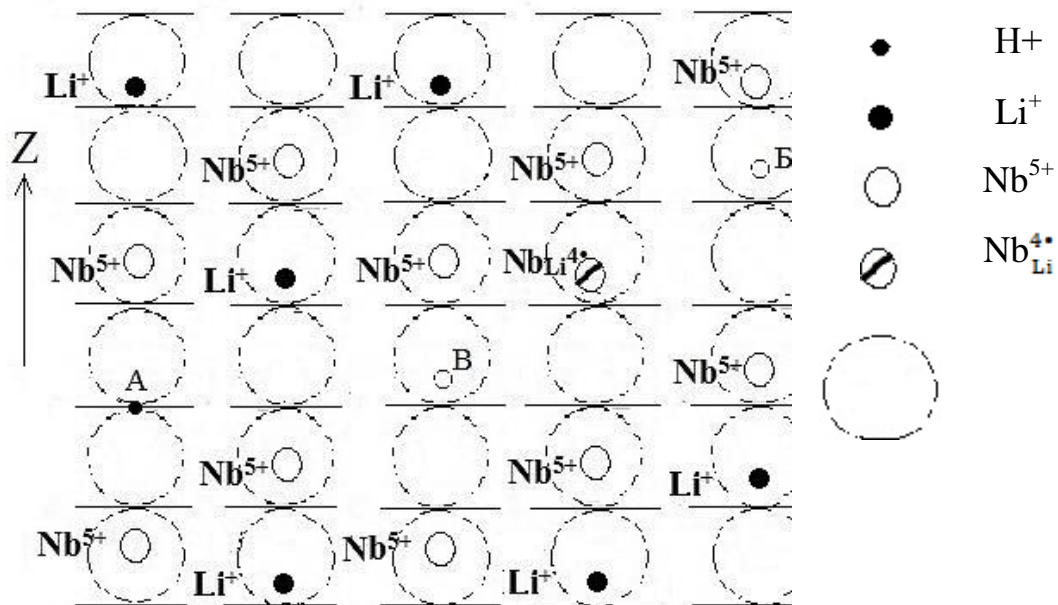


Рисунок 3.2 – Схема дефектной структуры кристалла LiNbO_3 ; А – позиция атома водорода, Б, В – ближайшие позиции появления дефектов V_{Li} . [13]

Из рисунка 3.2 видно также, что ближайшими позициями для появления дефектов V_{Li} являются позиции Б и В. Для энергетического соответствия дефекту Nb_{Li} в структуре кристалла должны появиться четыре дефекта V_{Li} : два дефекта в позиции Б, два – в позиции В; три дефекта в позиции Б и один в позиции В, один дефект в позиции Б и три – в позиции В. Таким образом, окружающая ионная среда в случае присоединения атома водорода, связанного с атомом кислорода водородной связью, по позициям Б и В не играет существенной роли, а именно: на кислородный треугольник, ниже позиции Б меньше влияет дефектный центр Nb_{Li} , чем этот же дефект влияет на позицию В. Хотя, в конгруэнтном кристалле расстояние между позицией Б и дефектом Nb_{Li} , по полученным нами расчетным данным [13], меньше ($\sim 4.17 \text{ \AA}$) в сравнении с положением В ($\sim 4.22 \text{ \AA}$). Соответственно, в позиции Б существенную роль играет дефектный центр Nb_{Li} , чем в позиции В. Этот факт дает основание считать, что в ИК-спектре поглощения полоса с частотой 3486 см^{-1} (рисунок 3.2) соответствует позиции Б, а полоса 3483 см^{-1} – позиции В [13].

3.2. Определение стехиометрии кристаллов ниобата лития, полученных по разным технологиям, по спектрам ИК-поглощения в области частот валентных колебаний OH^- -групп и спектрам КРС

Поскольку и ионы Li^+ и ионы Nb^{5+} с ионами водорода в кристалле $LiNbO_3$ образуют комплексные дефекты: $V_{Li}-OH$, $Nb_{Li}-OH$, то метод ИК-спектроскопии поглощения в области частот валентных колебаний OH^- -групп может быть эффективным методом оценки стехиометрии кристалла. ИК-спектры поглощения обладают очень высокой чувствительностью к наличию OH^- -групп в структуре кристалла [86]. Кроме того, атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, присутствующий в структуре кристалла $LiNbO_3$ очень чувствителен к изменениям кристаллического поля, возникающим, в частности, при изменении отношения Li/Nb и легировании кристалла $LiNbO_3$. Нами были проанализированы спектры ИК-поглощения в области частот валентных колебаний OH^- -групп ($3420-3550 \text{ см}^{-1}$) и спектры КРС кристаллов $LiNbO_{3\text{конгр.}}$, $LiNbO_{3\text{стех.}}$, $LiNbO_{3\text{стех.}}(4.5 \text{ мас.}\%)$, $LiNbO_{3\text{стех.}}(6.0 \text{ мас.}\%)$,

рисунок 3.3 [5, 10]. Видно, что эти спектры заметно отличаются. Характерным является то, что в ИК-спектре поглощения кристалла конгруэнтного состава LiNbO_3 _{конгр.} ($\text{Li/Nb} = 0.946$) наблюдаются три достаточно широкие полосы, с частотами 3470, 3483 и 3486 см^{-1} . С ростом отношения Li/Nb при приближении состава кристалла к стехиометрическому ($\text{Li/Nb} \approx 1$) наблюдается существенное сужение всех полос в спектре и понижение интенсивностей полос с частотами 3480 и 3488 см^{-1} , рисунок 3.3. Этот факт свидетельствует об упорядочении комплексных дефектов с OH^- -группами в кристалле LiNbO_3 , при приближении его состава к стехиометрическому, когда количество точечных дефектов Nb_{Li} и V_{Li} сокращается [5].

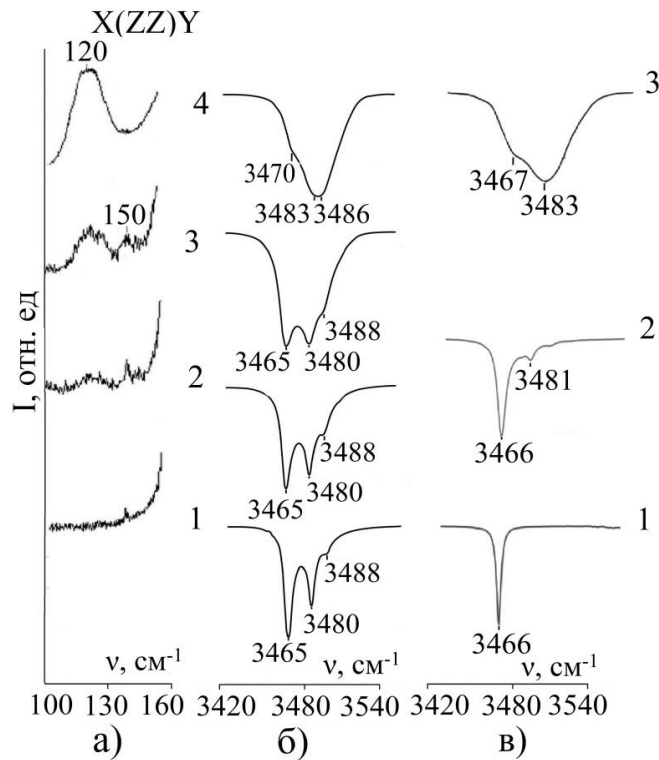


Рисунок 3.3 – Спектры КРС в области двухчастичных состояний акустических фононов $A_1(\text{TO})$ типа симметрии с суммарным волновым векторов, равным нулю (а), ИК-спектры поглощения в области частот валентных колебаний OH^- -групп кристаллов (б) 1 – LiNbO_3 _{стех.}, 2 – LiNbO_3 _{стех.} (6.0% мас.% K_2O), 3 – LiNbO_3 _{стех.} (4.5% мас.% K_2O), 4 – LiNbO_3 _{конгр.} ИК-спектры поглощения кристаллов, выращенных способом НТТSSG с использованием флюса K_2O (в [51]): 1 – LiNbO_3 _{стех.} (12.1 мас.% K_2O), 2 – LiNbO_3 _{стех.} (9.35 мас.% K_2O), 3 – LiNbO_3 _{конгр.} (48.7 мол.% Li_2O). Малоинтенсивная линия в спектре КРС с частотой 150 см^{-1} отвечает колебанию $E(\text{TO})$ типа симметрии, проявляющемуся в спектре вследствие ошибок поляризационных измерений и фоторефрактивного эффекта [5, 10]

В работах [51, 94] показано, что в идеальной кристаллической решетке строго стехиометрического кристалла нет позиции для атома водорода, связанного с атомом кислорода водородной связью. По этой причине в ИК-спектре поглощения идеального стехиометрического кристалла в области частот валентных колебаний вообще не должно наблюдаться полос поглощения, связанных с ОН-группами. В работах [51, 55] исследовали реальные кристаллы LiNbO_3 с разным отношением Li/Nb , полученные методом НТТSSG, а также влияние отношения Li/Nb в кристалле на частоту и форму полос поглощения в ИК-спектре в области частот валентных колебаний ОН-групп. При этом было показано, что конгруэнтный кристалл характеризуется наиболее широкой полосой поглощения с частотами 3467, 3481 и 3488 см^{-1} . Чем ближе состав кристалла LiNbO_3 был к стехиометрическому, тем более узкой становилась полоса поглощения в области частот валентных колебаний ОН-групп [51, 55]. Причем, согласно данным работ [51, 55], в ИК-спектре реального стехиометрического кристалла, полученного методом НТТSSG, отсутствуют наблюдаемые в настоящей работе для кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}:\text{K}_2\text{O}$, полосы с частотами 3480 и 3488 см^{-1} , а присутствует лишь единственная узкая полоса ($S=3 \text{ см}^{-1}$, $T=300 \text{ К}$) с частотой 3466 см^{-1} , рисунок 3.3.

В исследовании [51, 55], высказано предположение, что полоса поглощения частотой 3466 см^{-1} соответствует валентным колебаниям комплекса ОН-Li, когда атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, находится в литиевом октаэдре структуры. Это факт указывает на то, что авторы работ [51, 55] исследовали стехиометрический кристалл высокой степени структурного совершенства, в котором кислородные октаэдры, практически эквиваленты, а порядок расположения катионов вдоль полярной оси близок к идеальному: Li^+ , Nb^{5+} , вакантный октаэдр. Авторы работы [51] также полагают, что в стехиометрическом кристалле атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, локализуется в литиевых октаэдрах структуры, но располагается на длинных О-О связях, имеющих значение равное 336 пм в кислородной плоскости, рядом с литиевой позицией. Полоса поглощения с частотой 3466 см^{-1} соответствует валентному колебанию комплексного дефекта, образованного

именно таким атомом водорода, связанного с атомами кислорода водородной связью.

Таким образом, в ИК-спектре поглощения реального высокоупорядоченного стехиометрического кристалла согласно данным работ [51, 55], должна проявляться только одна линия, частота которой (3466 см^{-1}) намного меньше частот линий, наблюдаемых в спектре нестехиометрических кристаллов. Это говорит о том, что в реальном высокоупорядоченном стехиометрическом кристалле, в котором почти отсутствуют дефекты Nb_{Li} , позиции гидроксильных групп эквивалентны и в структуре есть только одно значение квазиупругой постоянной связи О-Н. Причем это значение меньше значений квазиупругих постоянных связей О-Н в нестехиометрических кристаллах. Эта особенность структуры обусловлена тем, что в высокоупорядоченном стехиометрическом кристалле, кислородные октаэдры структуры практически не искажены и близки к идеальным. В стехиометрическом кристалле, близком к идеальному, все октаэдры (октаэдр, в котором находится Nb; октаэдр, в котором находится Li и вакантный октаэдр) практически эквивалентны (расстояния О-О практически равны), а катионная подрешетка гораздо более упорядочена по сравнению с катионной подрешеткой кристаллов LiNbO_3 любого другого состава [32,51]. Именно эти особенности структуры обуславливают тот факт, что в близких к идеальному стехиометрических кристаллах позиции всех ОН-групп и квазиупругие постоянные связи О-Н в октаэдрах, занятых катионами Li^+ , Nb^{5+} и в вакантных октаэдрах, практически одинаковы. Это уверенно подтверждается и нашими исследованиями [5, 10].

Спектры КРС, а также расчеты колебательного спектра из первых принципов (*ab initio*), выполненные в работах [173, 174] косвенно свидетельствуют о возможности существования в структуре реальных стехиометрических кристаллов комплексных дефектов $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-OH}$. В этих работах по температурной зависимости ширин линий в спектре КРС [137] и расчетами [173, 174] показано, что колебания катиона Nb^{5+} вдоль полярной оси $A_1(\text{TO})$ типа симметрии являются существенно более ангармоничными, по сравнению с аналогичными колебаниями катионов Li^+ вследствие сильного взаимодействия катионов Nb^{5+} с анионами кислорода. При этом температурная зависимость ширины линий, соответствующих

полносимметричным ($A_1(TO)$) колебаниям катионов Nb^{5+} в кислородных октаэдрах, отлична для стехиометрического и конгруэнтного кристаллов [137], что может быть обусловлено разным количеством точечных дефектов Nb_{Li} и связанных с ними комплексных дефектов, обусловленных наличием OH^- -групп.

Оригинальное объяснение присутствия в ИК-спектре линии с частотой 3466 см^{-1} предложено в исследовании [85]. В этой работе считают, что номинально чистый стехиометрический кристалл $LiNbO_3$ можно рассматривать, как кристалл, легированный металлической примесью M^{5+} , где M^{5+} является ионом Nb^{5+} , расположенным не в своих позициях. Следовательно, в структуре кристалла стехиометрического состава $LiNbO_3$, вероятно, присутствие дефектного комплекса $M_{Nb}^{5+}-OH^-$, несмотря на отношении $Li/Nb = 1$, и возможно, по этой причине наличие дефектов в виде двух рядом расположенных катионов Nb^{5+} . Полоса поглощения с частотой 3466 см^{-1} в ИК-спектре поглощения реального стехиометрического кристалла, по мнению авторов работы [85], соответствует валентным колебаниям OH^- -группы именно в таком в комплексном дефекте $M_{Nb}^{5+}-OH^-$.

Для высокоупорядоченного стехиометрического кристалла, близкого к идеальному, число точечных дефектов подрешетки катионов Nb_{Li} , V_{Li} и др. столь мало, что их обнаружение методом ИК-спектроскопии находится за пределами погрешностей эксперимента. Обнаруженные закономерности в расположении катионов и их проявление в ИК-спектре поглощения (рисунок 3.3), а также литературные данные [51, 55, 86] дают возможность оценить соответствие структуры реальных кристаллов $LiNbO_3$, исследованных нами, высокосовершенной структуре кристаллов стехиометрического состава, основываясь на анализе колебательного спектра в области частот валентных колебаний OH^- -групп. Присутствие трех полос в спектре ИК-поглощения кристаллов $LiNbO_{3\text{конг}}$, $LiNbO_{3\text{стех.}}$, $LiNbO_{3\text{стех.}}(4.5\text{ мас.}\% K_2O)$, $LiNbO_{3\text{стех.}}(6.0\text{ мас.}\% K_2O)$ свидетельствует о наличии трех центров, в которых могут локализоваться атомы водорода, связанные с атомами кислорода водородной связью. Точечные дефекты Nb_{Li} , V_{Li} и вакантные октаэдры идеальной структуры (V) являются этими центрами и формируют комплексные дефекты с OH^- -группами. Стоит отметить, что спектры кристаллов $LiNbO_{3\text{стех.}}$ и $LiNbO_{3\text{стех.}}(6.0\text{ мас.}\%)$ практически идентичны, что свидетельствует об

одинаковой локализации атомов водорода, связанных с атомами кислорода водородной связью, в структуре этих кристаллов и об одинаковых значениях квазиупругих постоянных связей О-Н [5, 10].

Следовательно, метод НТТSSG выращивания кристаллов стехиометрического состава из конгруэнтного расплава с использованием в качестве флюса ~ 6 мас.% оксида калия, дает возможность получать такие же по составу стехиометрические кристаллы, как и метод выращивания из расплава с избытком оксида лития ~ 58.6 мол.% Li_2O [5, 10]. Однако в полученных нами методом НТТSSG кристаллах $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}:\text{K}_2\text{O}$, в отличие от данных работ [51, 55] (где кристаллы также выращивались методом НТТSSG), в спектре в области частот валентных колебаний OH^- -групп наблюдается не одна, а три полосы одинаковой поляризации с частотами 3465, 3480 и 3488 cm^{-1} (рисунок 3.3) [5, 10]. Таким образом, наши данные [5, 10] отличаются от данных приведенных в работах [51, 55], в которых кристаллы также выращивались методом НТТSSG, но в которых отмечена всего лишь 1 полоса поглощения при 3466 cm^{-1} .

Эти факты свидетельствуют о наличии в структуре исследованных нами кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(4.5 \text{ мас.}\% \text{ K}_2\text{O})$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(6.0 \text{ мас.}\%)$, выращенных методом НТТSSG и близких по составу к стехиометрическим, комплексных дефектов: $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$ и $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-OH}$. В спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$ также проявляются три полосы поглощения одинаковой поляризации, рисунок 3.3, связанные с комплексными дефектами $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$, $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-OH}$, которым, соответствуют полосы поглощения с частотами 3470, 3483 и 3486 cm^{-1} . Однако значение их частот и интенсивностей существенно отличаются от значений этих параметров в спектре близких к стехиометрическим кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(4.5 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(6.0 \text{ мас.}\%)$, рисунок 3.3. Частоты в спектре ИК-поглощения конгруэнтного кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$ в целом выше, чем в спектре кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(4.5 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(6.0 \text{ мас.}\%)$, близких по составу к стехиометрическим, что свидетельствует о большей жесткости связей О-Н в конгруэнтном кристалле [5, 10]. Кроме того, полосы поглощения в ИК-спектре конгруэнтного кристалла шире, чем в спектре стехиометрических кристаллов, что указывает на большую упорядоченность подрешетки комплексных дефектов, содержащих OH^- -группы в близких по составу к

стехиометрическим кристаллах $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(4.5 \text{ мас.}\% \text{ K}_2\text{O})$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас.}\% \text{ K}_2\text{O})$ по сравнению с конгруэнтным кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$. [5, 10].

То, что исследованные нами кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6.0 мол.% K_2O) близки по составу к стехиометрическим, подтверждают данные спектроскопии КРС. Известно, что в спектре КРС строго стехиометрического кристалла равна нулю интенсивность линии с частотой 120 см^{-1} , соответствующая двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю [32, 58, 170]. Интенсивность этой линии чрезвычайно чувствительна к изменению отношения $R = \text{Li}/\text{Nb}$ и состоянию дефектности кристаллической решетки [32, 58, 171, 172]. На рисунке 3.3 приведены фрагменты спектров КРС исследованных нами кристаллов в области частот $\sim 100\text{-}160 \text{ см}^{-1}$. Видно, что интенсивность линии с частотой $\sim 120 \text{ см}^{-1}$ практически равна нулю в спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ и близка к нулю в спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6.0 мол.% K_2O). Причем, интенсивность линии с частотой 120 см^{-1} возрастает с уменьшением содержания K_2O и максимальна в спектре кристалла конгруэнтного состава $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$. [5, 10].

Таким образом, методом НТТSSG с добавлением флюса $\sim 6.0 \text{ мас.}\% \text{ K}_2\text{O}$ в расплав конгруэнтного состава, с использованием стандартной отечественной шихты и ростовой установки Кристалл-2, можно получать кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}:\text{K}_2\text{O}$ близкие по составу к стехиометрическим. Такие кристаллы обладают сложной структурой дефектов, содержащих гидроксильные группы, как и кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, полученные из расплава обогащённого оксидом лития (58.6 мол.%). Однако композиционная однородность этих кристаллов существенно выше композиционной однородности кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$. Такое совпадение не является случайным. Действительно, если учесть, что $\sim 6.0 \text{ мас.}\% \text{ K}_2\text{O}$ составляют $\sim 9.3 \text{ мол.}\% \text{ K}_2\text{O}$, то получается, что общее количество щелочного компонента в расплаве составляет $\sim 48.6 \text{ мол.}\% \text{ Li}_2\text{O} + 9.3 \text{ мол.}\% \text{ K}_2\text{O} \approx 58 \text{ мол.}\%$, то есть близко к доле щелочного компонента (58.6 мол.% Li_2O) при выращивании кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ из двухкомпонентного расплава $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$. Этот факт в значительной степени определяет химическую природу и структуру расплавов, из которых получают близкие по составу к стехиометрическому

кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(6.0 \text{ мол.}\% \text{ K}_2\text{O})$. Представленные в разделе 3.1 результаты о стехиометрии кристаллов подтверждаются данными оптической спектроскопии, коноскопическими исследованиями и анализом фотоиндуцированного рассеяния света.

3.3 Коноскопические картины, картины ФИРС и спектры оптического поглощения близких к стехиометрическому составу монокристаллов ниобата лития, полученных по разным технологиям

Коноскопические картины, полученные методом лазерной коноскопии, картины ФИРС и спектры поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ приведены на рисунках 3.4 и 3.5. Коноскопические картины для всех исследованных кристаллов соответствуют одноосным кристаллам. Для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(6 \text{ мас.}\% \text{ K}_2\text{O})$ коноскопическая картина деформирована гораздо менее существенно, чем для кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(4.5 \text{ мас.}\%)$. Из рисунка 3.4 видно, что кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(6 \text{ мас.}\%)$ обладает высокой композиционной и оптической однородностью, близкой к таковой для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$.

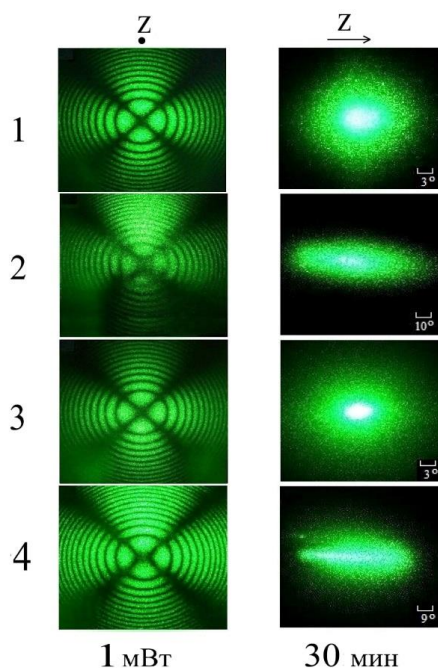


Рисунок 3.4 – Коноскопические картины ($\lambda_0 = 632.8 \text{ нм}$, $P = 1 \text{ мВт}$), картины ФИРС ($\lambda_0 = 532.0 \text{ нм}$, $P = 160 \text{ мВт}$) кристаллов: $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$ (1), $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (2), $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(4.5 \text{ мас.}\% \text{ K}_2\text{O})$ (3), $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(6.0 \text{ мас.}\% \text{ K}_2\text{O})$ [5, 10]

Из рисунка 3.4 видно, также что для кристаллов LiNbO_3 конгр. и LiNbO_3 стех.(4.5 мас.%) спекл-структура индикатрисы ФИРС не раскрывается даже после 30 минут облучения лазерным излучением мощностью 160 мВт. При этом, наблюдается только круговое рассеяние, что свидетельствует о малости эффекта фоторефракции при данной интенсивности накачки. В то же время при данной мощности накачки (160 мВт) раскрытие спекл-структуры индикатрисы ФИРС происходит у кристаллов LiNbO_3 стех.(6 мас.% K_2O) и LiNbO_3 стех. Угол раскрытия спекл-структуры составляет $\sim 46^\circ$ и 56° , соответственно, рисунок 3.4.

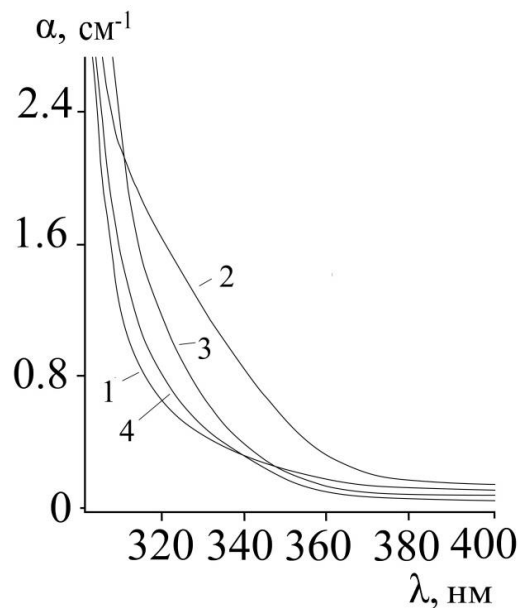


Рисунок 3.5 – Спектры поглощения кристаллов: LiNbO_3 конгр. (1), LiNbO_3 стех. (2), LiNbO_3 стех.(4.5 мас.% K_2O) (3), LiNbO_3 стех.(6.0 мас.% K_2O) (4) [5, 10]

Данные о композиционной однородности исследованных кристаллов, полученные методом оптической спектроскопии поглощения, подтверждают результаты, полученные методами лазерной коноскопии и ФИРС. Из рисунка 3.5 видно, что для кристалла LiNbO_3 стех.(6 мас.% K_2O) спектр вблизи края фундаментального поглощения близок к спектру конгруэнтного кристалла, что свидетельствует о его высокой композиционной однородности. Для кристалла LiNbO_3 стех. спектр поглощения существенно размыт в длинноволновую область, что указывает на его композиционную неоднородность.

Выводы главы 3

1. Кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(6.0 \text{ мас.}\% \text{ K}_2\text{O})$, полученные методом HTTSSG из расплава конгруэнтного состава с добавлением оксида калия с концентрацией 6.0 мас. % более оптически и структурно однородны по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$, выращенном из расплава с 58.6 мол.% Li_2O .

2. ИК-спектр поглощения кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(6.0 \text{ мас.}\% \text{ K}_2\text{O})$, полученных по технологии HTTSSG, как и спектр конгруэнтного кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$, содержит в области частот валентных колебаний OH-групп три полосы поглощения с частотами 3465, 3480, 3488 см^{-1} . В тоже время спектр стехиометрического кристалла, полученного зарубежными авторами [51, 55] по технологии HTTSSG, содержит только одну узкую полосу поглощения с частотой 3466 см^{-1} . Это факт свидетельствует о более существенном разупорядочении подрешетки атомов водорода в структуре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(6.0 \text{ мас.}\% \text{ K}_2\text{O})$ по сравнению с кристаллом, исследованным в работах [51, 55].

3. Метод ИК-спектроскопии в области частот валентных колебаний OH-групп является эффективным и очень чувствительным методом определения стехиометрии и состояния дефектности кристалла LiNbO_3 . Сравнение результатов, полученных в данной работе [5, 10] и литературных данных, полученных из западных источников [51, 55], показывает, что методы получения шихты и методы выращивания монокристаллов, задействованные в данной работе, позволяют получать композиционно однородные кристаллы LiNbO_3 близкие к стехиометрическому составу, но не строго стехиометрические кристаллы. По совершенству подрешетки атомов водорода, связанных с атомами кислорода водородной связью, кристаллы, исследованные в данной работе, существенно уступают западным аналогам. По общей композиционной однородности кристаллы соответствуют конгруэнтным кристаллам.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ЛЕГИРОВАНИЯ НА КОМПЛЕКСНЫЕ ДЕФЕКТЫ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ НАЛИЧИЕМ ОН-ГРУПП, КОМПОЗИЦИОННУЮ ОДНОРОДНОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ МАГНИЕМ

Тонкие особенности структуры и физические характеристики кристалла LiNbO_3 могут быть изменены и оптимизированы путем легирования кристалла, а также изменением свойств расплава. В конгруэнтных кристаллах LiNbO_3 , легированных магнием, цинком проводимость выше, а эффект фоторефракции и коэрцитивное поле ниже, чем в номинально чистых кристаллах [32, 100]. Увеличение проводимости кристалла может быть связано с повышением концентрации в таких кристаллах свободных атомов водорода, не связанных с атомами кислорода водородной связью. При этом прямое легирование конгруэнтного кристалла магнием с концентрацией ≈ 5 мол.% MgO приводит к уменьшению величины коэрцитивного поля на 20%, по сравнению с номинально чистым конгруэнтным кристаллом [101, 168].

Концентрационное влияние легирующего элемента на состояние дефектной структуры и некоторые физические характеристики кристалла LiNbO_3 носит скачкообразный (пороговый) характер. При прохождении концентрационного порога структурные фазовые переходы не наблюдаются, изменяется лишь вторичная структура кристалла [32, 52, 97]. Причем перестройка вторичной структуры осуществляется наиболее существенно, в основном, в ближайшей окрестности концентрационного порога вследствие изменения характера вхождения легирующих элементов в структуру кристалла. При этом происходят существенные изменения в системе водородных связей кристалла LiNbO_3 [93, 175-178].

В данной главе изложены и объяснены выявленные нами отличия в системе водородных связей, композиционной однородности и в некоторых оптических свойствах кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, полученных по технологии прямого легирования расплава и по технологии легирования кристалла с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ (метод гомогенного легирования).

Результаты исследований, изложенные в главе 4, опубликованы в работах [2, 6, 11, 13, 15].

4.1 Пороговые эффекты в кристаллах ниобата лития, легированных магнием, полученных методом прямого легирования расплава и их проявление в спектрах ИК-поглощения в области частот валентных колебаний ОН⁻-групп

В номинально чистых и легированных кристаллах LiNbO_3 степень отклонения кислородных октаэдров (вакантных, занятых основными (Li^+ и Nb^{5+}) и легирующими металлическими катионами Me) от идеального октаэдра, а также длины расстояний металл-кислород (Me-O) и кислород-кислород (O-O), существенно зависят от величины $R=\text{Li/Nb}$, определяющей количество точечных дефектов Nb_{Li} и V_{Li} , др., от концентрации и особенностей локализации основных и примесных катионов в структуре кристалла [32, 100, 175-181]. При этом для кислородных октаэдров кристалла LiNbO_3 любого состава вдоль полярной оси характерны два разных расстояния ниобий-кислород, имеющие для конгруэнтного состава значения 188.9 и 211.2 пм [32, 72]. Эта особенность структуры приводит к большому значению анизотропии кристаллического поля в направлении полярной оси (спонтанная поляризация) и к наличию сегнетоэлектрических свойств, которые можно изменять легированием.

В главе 3 показано, что состояние дефектности катионной подрешетки номинально чистых кристаллов LiNbO_3 существенно влияет на особенности локализации атома водорода, связанного с атомами кислорода водородной связью, в кислородных октаэдрах. Особенности локализации атомов водорода в структуре кристалла уверенно проявляются в ИК-спектре поглощения в области валентных колебаний водородных связей [5, 10, 86, 89, 95]. Число полос и их основные параметры существенно зависят от отношения Li/Nb . При этом в спектре высокоупорядоченного кристалла стехиометрического состава, близкого к идеальному (для которого отношение $\text{Li/Nb}=1$ и отсутствуют точечные дефекты, в виде рядом расположенных одноименных катионов) присутствует только одна узкая полоса поглощения с частотой 3466 см^{-1} , рисунок 3.3.

В номинально нестехиометрических кристаллах LiNbO_3 полосы поглощения в ИК-спектре в области частот валентных колебаний OH^- -групп состоят из двух [178], трех [182], четырех [84] или пяти компонентов [84], соответствующих различным позициям атомов водорода в кристаллической решетке. Все полосы поглощения поляризованы перпендикулярно к полярной оси Z , т.е. лежат на кислородной плоскости. Вследствие искажения кислородных октаэдров на этой плоскости существует три различные длины O-O связи (272, 288 и 336 пм), на которых может расположиться атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью [84, 86]. Расщепление полосы объясняется несколькими моделями расположения атома водорода, связанного с атомом кислорода водородной связью, в структуре кристалла [84, 178, 182]. Хотя модели сильно отличаются, ни одна из них не может быть опровергнута на основании известных экспериментальных данных. С другой стороны, не существует никаких серьезных противоречий между этими моделями. Необходимо отметить, что ни в одной из моделей [84, 178, 182] не учитываются особенности технологий шихты и монокристаллов.

На особенности расщепления полосы поглощения на компоненты в спектрах ИК-поглощения в области частот валентных колебаний водородных связей существенное влияние могут оказывать особенности технологий кристаллов ниобата лития, формирующие в структуре разные типы комплексных дефектов, обусловленных наличием водородных связей. Однако это факт в литературе не принимали во внимание.

На рисунке 4.1 представлены спектры ИК-поглощения в области частот валентных колебаний OH^- -групп кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$ и серии монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19-5.91 \text{ мол.}\% \text{ MgO})$. Диапазон концентраций 0.19-5.91 мол.% MgO захватывает концентрационные пороги при 3.0 и при 5.5 мол.% MgO [32]. При этом для получения всех этих кристаллов использовался метод прямого легирования расплава. В спектрах в области частот валентных колебаний водородных связей в допороговой области концентраций магния ($< 3.0 \text{ мол.}\% \text{ MgO}$) наблюдаются три полосы поглощения одинаковой поляризации с частотами 3470 (ν_1), 3483 (ν_2), 3486 (ν_3) см^{-1} , рисунок 4.1, что свидетельствует о разных позициях групп OH^- в кристалле и о разных значениях квазиупругих постоянных связей O-H в

вакантных октаэдрах, а так же в октаэдрах, занятых главными катионами (литий и ниобий) и допирующими катионами магния.

Рисунок 4.1 иллюстрирует, что в области концентрационного порога ≈ 3.0 мол.% MgO, в спектрах не наблюдается существенных изменений, что свидетельствует о малости разупорядочения подрешетки атомов водорода, связанных с атомом кислорода водородной связью. Рост концентрации Mg до значений первого порога (≈ 3.0 мол.% MgO) не приводит к изменению общего вида спектра и основных параметров спектральных линий. Это свидетельствует о том, что в области указанной концентрации магния происходят незначительные изменения позиций гидроксильных групп в кристалле и значений квазиупругих постоянных связей O–H [14].

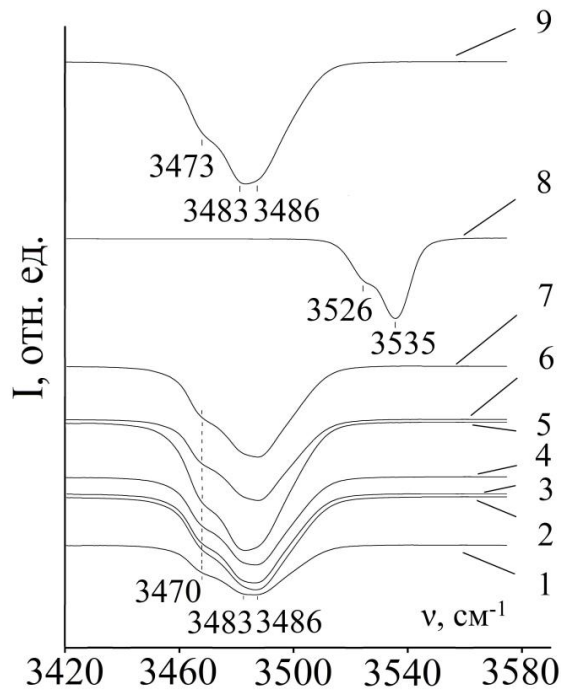


Рисунок 4.1 – Спектры ИК-поглощения монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ области частот валентных колебаний OH-групп: 1 – $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$, 2 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19$ мол.% MgO), 3 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.48)$, 4 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(1.53)$, 5 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(1.65)$, 6 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(2.13)$, 7 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(3.02)$, 8 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.29)$, 9 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.91$ мол.% MgO) [13]

Таблица 4.1 – Значения частот (ν) и ширин (S) линий в спектрах КРС монокристаллов LiNbO_3 конгр. и $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}(5.1 \text{ мол.}\%)$ в геометриях рассеяния $Y(\text{ZZ})\bar{Y}(A_1(\text{TO})$ и $A_2)$ и $Y(\text{ZX})\bar{Y}(E(\text{TO}))$ при $T = 300 \text{ К}$ [11]

	LiNbO_3 конгр.		$\text{LiNbO}_3:\text{MgO}(5.1 \text{ мол.}\%)$	
	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$S, \text{ см}^{-1}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$S, \text{ см}^{-1}$
A(TO) фононы				
	104		120	
	119			
$1A_2$			209	
$2A_2$			230	
$1A_1(\text{TO})$	254	16	265	22
$2A_1(\text{TO})$	276	12	282	17
$3A_1(\text{TO})$	332	10	338	16
$3A_2$			298	
$4A_2$			694	
$4A_1(\text{TO})$	631	25	625	29
$5A_2$			880	43
E(TO) фононы				
$1E(\text{TO})$	152	10	157	12
$3E(\text{TO})$	237	10	249	11
$4E(\text{TO})$	264	11	274	15
$5E(\text{TO})$	321	14	331	19
$6E(\text{TO})$	369	22	375	26
$7E(\text{TO})$	432	11	439	16
$8E(\text{TO})$	579	22	576	26

Однако при этом в спектрах КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ в области частот, соответствующих колебаниям внутриоктаэдрических катионов ($250\text{-}300 \text{ см}^{-1}$), атомов кислорода в кислородных октаэдрах ($350\text{-}700 \text{ см}^{-1}$) и валентных мостиковых колебаний атомов кислорода $\text{B}_1\text{-O-B}_2$ ($\text{B} =$ катион ниобия, лития, легирующий катион (Mg) или вакансия) ($850\text{-}900 \text{ см}^{-1}$) наблюдается существенное уширение линий по сравнению со спектром конгруэнтного кристалла (рисунок 4.2, таблица 4.1). Это свидетельствует о

разупорядочении катионной подрешетки и увеличении деформации кислородных октаэдров, вследствие роста концентрации магния и изменения расположения атомов водорода, связанных с атомом кислорода, в структуре кристалла [7]. При этом спектр-КРС в целом сохраняет свою индивидуальность (таблица 4.1).

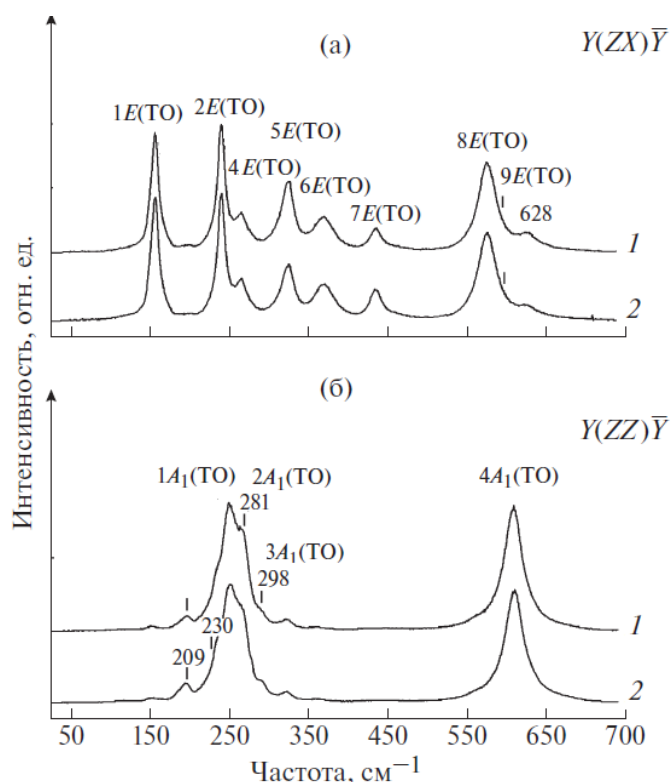


Рисунок 4.2 – Концентрационные изменения в спектрах КРС кристаллов: 1 – $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$ (5.1 мол.%), 2 – $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$ (5.3 мол.%) в области частот, соответствующих колебаниям внутриоктаэдрических катионов ($200\text{-}300\text{ см}^{-1}$) и в области колебаний кислородных октаэдров ($350\text{-}700\text{ см}^{-1}$) [192]

Этот факт свидетельствует о существенном влиянии дефектов и особенностей расположения катионов в катионной подрешетке на валентные колебания водородных связей в кристалле LiNbO_3 [13]. Согласно сплит-модели компенсации Li-вакансий, в кристаллической решетке $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$ происходит частичное замещение одного иона лития ионом ниобия с образованием четырех литиевых вакансий [32, 180]. Структура дефектного комплекса в модели литиевых вакансий состоит из точечного дефекта Nb_{Li} , окруженного 3

точечными дефектами V_{Li} в ближайших окрестностях, и одного точечного дефекта V_{Li} , рисунок 4.3. Этот дефектный комплекс обладает электрическим дипольным моментом, направленным вдоль оси Z [92].

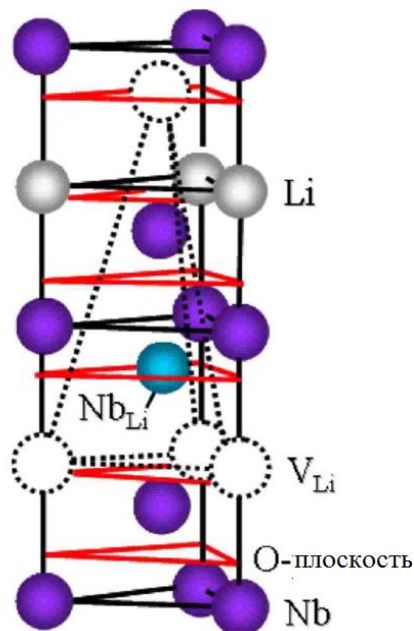


Рисунок 4.3 – Схематичное представление модели литиевых вакансий [183, 184]

Формулу номинально чистого кристалла ниобата лития на основании модели литиевых вакансий можно записать следующим образом [32, 184]:



С этих позиций концентрационные изменения в спектрах, представленные на рисунке 4.1, можно интерпретировать следующим образом. Отрицательно заряженные точечные дефекты (V_{Li}^-) притягивают атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, который располагается на длинных O-O связях (336 пм). Таким образом, согласно данным работы [89], формируются комплексные дефекты $V_{Li}^- - OH^-$, которым соответствуют полосы поглощения с частотами 3481 и 3489 cm^{-1} . Для кристаллов, исследованных в данной работе, это будут полосы поглощения с частотами 3483 и 3486 cm^{-1} [11, 13]. Небольшое различие в частотах обусловлено, на наш взгляд, особенностями получения шихты и методики выращивания кристаллов.

При изменении состояния ионной среды (электроотрицательности) вокруг атома водорода, связанного с атомом кислорода водородной связью, происходит изменение длин ОН⁻-связей и наблюдаются изменения в ИК-спектрах в области валентных колебаний водородных связей. Так, появление полос поглощения с частотами 3483 см⁻¹ и 3486 см⁻¹ свидетельствует о том, что атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, находится в вакантных октаэдрах, в которых ранее в идеальной структуре находился катион Li. То есть, этот факт свидетельствует о появлении точечных дефектов V_{Li} [89]. При этом данные полосы поглощения указывают на то, что точечные дефекты V_{Li} находятся вблизи дефектных центров Nb_{Li}. Таким образом, неизбежно, что валентные колебания О-Н связей комплексов ОН-V_{Li} будут взаимодействовать с дефектными центрами Nb_{Li} [13].

Кристалл LiNbO₃:Mg обладает концентрационными порогами (≈ 3.0 и ≈ 5.5 мол.% MgO) [32]. При концентрациях магния меньше значения первого концентрационного порога, легирующая добавка замещает дефекты Nb_{Li}, образуя дефекты Mg_{Li} [32]. Вместе с этим, около дефектов V_{Li} не происходит роста числа атомов водорода, связанных с атомом кислорода водородной связью. Полученные нами данные показывают, что при низких значениях концентрации легирующая примесь не оказывает влияние на присоединение атома водорода, связанного с атомом кислорода водородной связью. Это обусловлено тем, что легирующая примесь (Mg) представляет собой по отношению к кристаллической решетке положительно заряженный дефект, который не может притягивать к себе атомы водорода. Это подтверждается видом ИК-спектра поглощения. В спектре не наблюдается смещения полосы поглощения с частотой 3470 см⁻¹. Данная полоса поглощения относится к колебаниям гидроксильных групп в комплексе ОН-V_{Li}, рисунок 4.1. Таким образом, ИК-спектры поглощения в области частот валентных колебаний водородных связей кристаллов конгруэнтного состава LiNbO₃, легированных магнием, при концентрациях ниже первых «поровых» значений, будут аналогичны ИК-спектрам номинально чистого кристалла конгруэнтного состава LiNbO_{3конгр.}, что также видно из полученных результатов, рисунки 4.1 [13].

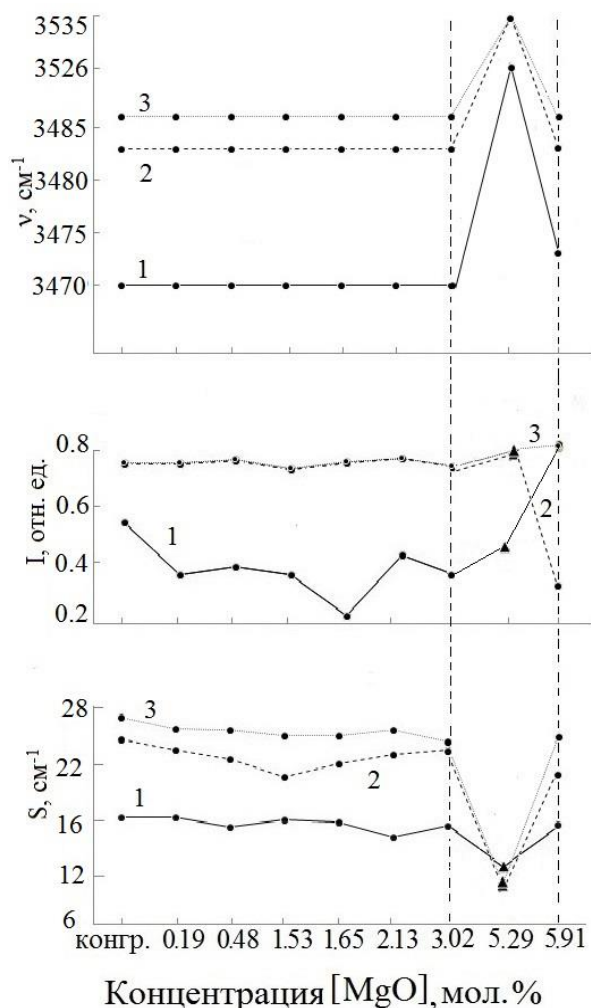


Рисунок 4.4 – Зависимость частоты (ν , см^{-1}), относительной интенсивности (I , отн. ед.) и полуширины (S , см^{-1}) линий, соответствующих валентным колебаниям OH^- -групп, в ИК-спектре поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ от концентрации магния: 1 – ν_1 , 2 – ν_2 , 3 – ν_3 [14]

Для ИК-спектра поглощения легированных кристаллов, при концентрациях вблизи второго концентрационного порога (≈ 5.5 мол.% MgO) примесной добавки, характерно смещение в область высоких частот ($\approx 50 \text{ см}^{-1}$) и исчезновение из спектра слабой полосы поглощения ν_4 , рисунок 4.1. Механизм сдвига полос поглощения в высокочастотную область можно пояснить так. Превышение концентрации легирующей примеси магния выше второго концентрационного порога приводит к тому, что каждый точечный дефект структуры Nb_{Li} замещается катионами магния и катионы магния будут в дальнейшем занимать положения катионов лития и ниобия идеальной

стехиометрической структуры, образуя точечные дефектные центры Mg_{Li}^+ и $\text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}$. При этом количество связанных с этими дефектами вакантных октаэдров и комплексных дефектов $(\text{V}_{\text{Li}})^-\text{OH}^-$, Mg-OH-Mg будет существенно изменяться вследствие сохранения электронейтральности кристалла. Точечный дефект $\text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}$, имея отрицательный заряд, способен приближать к себе атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью. Таким образом, произойдет формирование комплексного дефекта $\text{Mg}_{\text{Li}}^+-\text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}-\text{OH}^-$. Появление данных тонких особенностей дефектной структуры должно привести к увеличению величины соответствующих квазиупругих постоянных, что приведет к увеличению частоты валентного колебания водородной связи. Кроме того, надо принять во внимание и тот факт, что по данным работ [32, 48] значения постоянных кристаллической решетки кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ возрастают с ростом концентрации магния. Причем наибольшее расширение кристаллической решетки происходит в направлении полярной оси. Такие нарушения в структуре приводят к увеличению длины O-O связи. О расширении решетки вдоль полярной оси при легировании свидетельствуют также полученные нами спектры КРС, рисунок 4.2. Все это (образование комплексных дефектов и расширение решетки вдоль полярной оси) должно привести к сдвигу частот валентных колебаний водородных связей в высокочастотную область, что и наблюдается нами экспериментально для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ при прохождении второго концентрационного порога, рисунки 4.1, 4.4 [13].

Рисунок 4.4 иллюстрирует увеличение частот ν_1 и ν_2 валентных колебаний O-H связей, когда содержание магния близко ко второму концентрационному порогу (~5.5 мол.% MgO). Однако после прохождения этого концентрационного порога происходит уменьшение частот ν_1 и ν_2 [13]. Вклад в сдвиг частот может также вносить еще и следующий факт. Согласно данным работ [48, 92], в сильно легированных монокристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (>5.5 мол.% MgO) происходит образование дополнительных фаз ниобатов магния – фазы $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ [13]. Кристаллы $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ и LiNbO_3 обладают изоморфной решеткой и близкими значениями параметров элементарной ячейки (таблица 1.1) [13, 48]. Следовательно, полоса поглощения с частотой 3535 см^{-1} может соответствовать валентным колебаниям OH-группы, в фазе включения $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. Рисунок 4.4 иллюстрирует, что процесс легирования

кристалла магнием влечет за собой изменение интенсивности (уменьшение), главным образом, линии с частотой 3470 см^{-1} (ν_1). Данное явление можно объяснить уменьшением количества атомов водорода, связанных с атомом кислорода водородной связью, находящихся рядом с дефектными центрами V_{Li} , из-за формирования комплексных дефектов (Nb_{Li}). Стоит отметить, что изменения основных параметров спектральных линий в спектре ИК-поглощения происходит только при достижении второго концентрационного порога магния ~ 5.5 мол.% MgO [13]. Переход первого концентрационного порога (~ 3 мол.% MgO) не характеризуется глобальными изменениями, кроме скачка интенсивности линии ν_1 , рисунок 4.4.

В исследовании [110], на основе вычислений из первых принципов (*ab initio*) и модели компенсации Li-вакансий проанализировано влияние на тонкие особенности структуры кристалла $LiNbO_3$ (включая и электронную структуру) примеси магния. Установлено влияние ширины запрещенной зоны на формирование дефектных центров Nb_{Li} , V_{Li} , Mg_{Li} , Mg_{Nb} . Ширина запрещенной зоны составляет 3.72 эВ в $LiNbO_{3\text{конгр}}$. [185, 186]. На ширину зоны в легированных кристаллах, которая имеет диапазон 3.2-3.9 эВ, влияет тип и концентрация легирующей примеси [185, 186]. Согласно данным [110], в пределах запрещенной зоны энергия формирования точечных дефектов Nb_{Li} и Mg_{Li} положительна, то есть в кристалле затруднено создание таких точечных дефектных центров. В тоже время образование дефектов Nb_{Li} не происходит даже около дна запрещенной зоны. При этом более вероятно создание дефектных центров Mg_{Nb} и V_{Li} в диапазоне верхнего предела зоны. Формирование дефектов V_{Li} , Mg_{Li} и Mg_{Nb} соответствует области энергии ≈ 2.0 -2,32 эВ [110]. Вычисления, представленные в работе [110], согласуются с результатами, опубликованными в исследованиях [103, 106, 107, 181] и данными микроанализа [180, 189]. По результатам всех этих исследований, можно, сделать вывод, что в кристаллах с избытком ниобия катионам магния выгодно, с энергетической точки зрения, вытеснять избыточный ниобий из литиевых позиций (точечные дефекты Nb_{Li}). Таким образом, происходит формирование дефектного центра Mg_{Li} . Далее формируются такие же дефектные центры уже при замещении катионами магния литиевых позиций [15]. При этом понижение плотности локальных состояний [110], имеющих

связь с дефектами Nb_{Li} , влияет на уменьшение запрещенной зоны, что так же подтверждается экспериментально [185, 186].

Согласно данным работ [106, 107], присутствие точечных дефектов Mg_{Li} влияет на «возмущение» кислородных октаэдров, которое происходит из-за уменьшения длины связи Mg-O и изменения расстояния между катионами магния и рядом располагающимся катионом ниобия по оси Z. При этом, уменьшается расстояние между точечным дефектным центром Mg_{Nb} и рядом располагающимся катионом лития [110]. Такие важные локальные нарушения кристаллической решетки приводят к изменениям электронной структуры, особенности расположения водородных связей и оптических свойств кристаллов $LiNbO_3:Mg$ [15].

Особенности вхождения легирующей добавки магния в кристалл $LiNbO_3$ уверенно проявляются в изменении края фундаментального оптического поглощения кристалла. С ростом совершенства структуры кристалла $LiNbO_3$, по данным работ [32, 175, 187], наблюдается сдвиг в сторону области коротких длин волн края фундаментального поглощения. Спектры оптического поглощения номинально чистого кристалла $LiNbO_{3конгр.}$ и серии кристаллов $LiNbO_3:Mg(0.19-5.91 \text{ мол.}\% \text{ MgO})$ изображены на рисунке 4.5. В видимой области все спектры схожи и в них не наблюдается сильно выраженных полос поглощения. Однако спектры оптического поглощения в области края фундаментального поглощения существенно различаются [15].

Изменение концентрации магния в кристалле приводит к скачкообразному характеру сдвига края фундаментального оптического поглощения, как в область коротких волн, так и в область длинных волн (рисунок 4.5 (вставка)). Причем максимумы смещения в длинноволновую область наблюдаются при содержании магния в кристалле 1.6 мол.% MgO и 5.91 мол.% MgO. Таким образом, не наблюдается совпадения первого экстремума края фундаментального поглощения (1.6 мол.% MgO) со значением первого концентрационного порога при $\approx 3.0 \text{ мол.}\% \text{ MgO}$. Изменения в положении края фундаментального поглощения обусловлены изменением в электронной подсистеме кристалла, вследствие изменений при легировании положения в кристаллической решетке главных и допирующих катионов и возникающих при этом «возмущениях» кислородных октаэдров

О₆. Согласно данным работ [110, 190], все это влияет на энергию электронных переходов из полностью заполненных 2p-орбиталей O²⁻ на пустые 4d-орбитали Nb⁵⁺. Согласно данным работы [188], вблизи дна зоны проводимости понижается плотность локальных состояний, связанных с точечными дефектными центрами Nb_{Li}⁵⁺, V_{Li}⁻, Mg_{Li}⁺ и Mg_{Nb}³⁻. Данные дефектные центры участвуют в создании комплексных дефектов: V_{Li}⁻-ОН⁻, Me_{Li}⁺-ОН⁻, Me_{Li}⁺-ОН-Me_{Nb}⁻ [52, 86]. Эти дефекты проявляются в области частот валентных колебаний ОН-групп в спектрах ИК-поглощения [86, 92, 95, 180, 189].

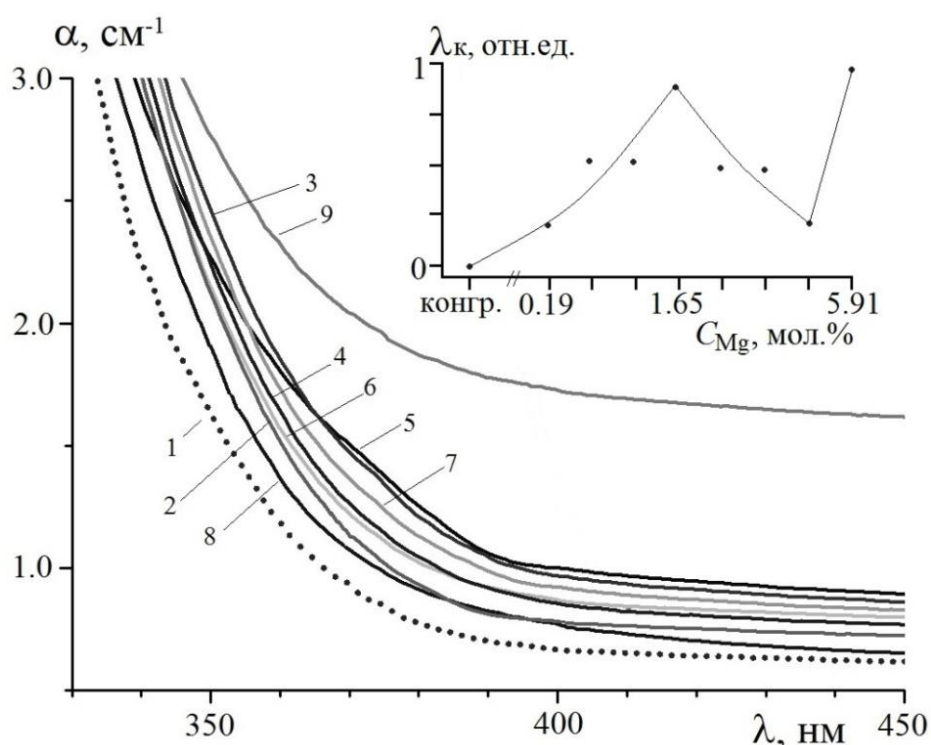


Рисунок 4.5 – Спектры оптического поглощения монокристаллов:
 1 – LiNbO₃конгр., 2 – LiNbO₃:Mg(0.19), 3 – LiNbO₃:Mg(0.48),
 4 – LiNbO₃:Mg(1.53), 5 – LiNbO₃:Mg(1.65), 6 – LiNbO₃:Mg(2.13),
 7 – LiNbO₃:Mg(3.02), 8 – LiNbO₃:Mg(5.29), 9 – LiNbO₃:Mg(5.91 мол. % MgO).
 На вставке приведена зависимость края фундаментального оптического поглощения от концентрации магния [15]

Содержание О-Н групп в кристалле, возможно, рассчитать на основе метода Клавира из спектра ИК-поглощения [190]. Полученные данные для серии изученных кристаллов представлены в таблице 4.2. Полученные значения концентрации ОН-групп показывают, что в конгруэнтных

кристаллах, легированных магнием, концентрация OH^- -групп выше, чем в конгруэнтном номинально чистом кристалле за исключением кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29 мол.% MgO). Эти различия могут обуславливать более высокую электропроводность и скорость термической фиксации голограмм в легированных образцах MgO по сравнению с номинально чистым кристаллом [32, 52, 189].

Таблица 4.2 – Концентрации OH^- -групп в конгруэнтном и легированном магнием конгруэнтных кристаллах ниобата лития

Кристалл	Концентрация OH^- - групп $C(\text{OH}^-)$ (см^{-3})
LiNbO_3 конгр.	$3.26 \cdot 10^{17}$
$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19 мол.% MgO)	$6.1 \cdot 10^{17}$
$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.48)	$5.85 \cdot 10^{17}$
$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (1.53)	$5.86 \cdot 10^{17}$
$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (1.65)	$8.5 \cdot 10^{17}$
$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (2.13)	$5.3 \cdot 10^{17}$
$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (3.02)	$5.9 \cdot 10^{17}$
$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29)	$2.76 \cdot 10^{17}$
$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.91)	$7.8 \cdot 10^{17}$

4.2 Сравнительные комплексные исследования дефектной структуры монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.26 мол.%) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.38 мол.%), выращенных из шихты различного генезиса

Методы синтеза шихты ниобата лития и способы легирования влияют на тонкие особенности структуры, гомогенность состава и свойства монокристаллов LiNbO_3 [26, 27, 28, 64, 65, 100]. Существует несколько методов легирования монокристаллов LiNbO_3 металлическими элементами (см. главу 1) [100, 111]. Для создания оптических материалов с оптимальными характеристиками необходимы сравнительные исследования

особенностей дефектной структуры и композиционной однородности монокристаллов LiNbO_3 , легированных «нефоторефрактивной» примесью в широком диапазоне концентраций, включающем пороговые значения, полученных по разным технологиям. При этом для понимания влияния процессов легирования на тонкие особенности структуры и физические характеристики кристалла является важным знание позиций легирующих добавок и возникающих при этом особенностей локализации атомов водорода в кристаллической решетке LiNbO_3 . На содержание и расположение OH^- -групп в кристалле LiNbO_3 влияет состав кристалла [51, 52, 86, 87, 112, 191, 193, 194], а также технологические факторы: методы подготовки шихты и прекурсоров, тип легирующих примесей и их расположение в структуре кристалла, термическая предыстория кристалла и др. Однако именно технологическим факторам формирования структурного состояния гидроксильных групп в кристалле LiNbO_3 в литературе не уделялось должного внимания.

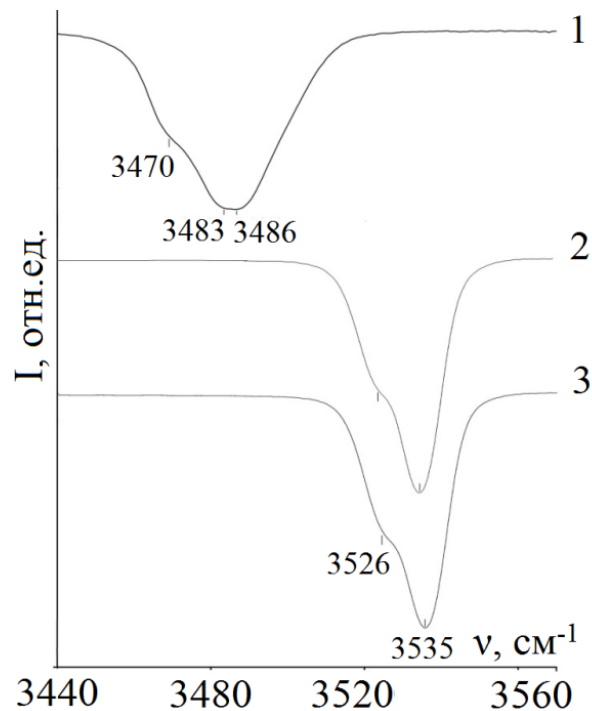


Рисунок 4.6 – Спектры ИК-поглощения в области частот валентных колебаний OH^- -групп номинально чистого конгруэнтного монокристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$ (1), монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.26 мол.% MgO), полученного методом прямого легирования расплава (2) и монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.38 мол.% MgO), полученного методом гомогенного легирования Nb_2O_5 (3) [6]

Особенности локализации OH^- -групп в структуре кристаллов LiNbO_3 , ввиду их малой концентрации ($\sim 10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [51, 52, 191]), обычно исследуют по ИК-спектрам поглощения в области частот валентных колебаний OH^- -групп. Спектры ИК-поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$ и кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (~ 5.3 мол.%) прямого легирования и гомогенного легирования изображены на рисунке 4.5. Для спектра кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$ характерно расщепление полосы поглощения на три компонента с частотами: 3470 см^{-1} , 3483 см^{-1} и 3486 см^{-1} . Наличие нескольких компонентов означает, что существуют три дефектных центра, которые могут притягивать атомы водорода. Кроме того, в спектре ИК-поглощения некоторых легированных кристаллов наблюдается существенный ($\approx 50 \text{ см}^{-1}$) сдвиг всех частот в высокочастотную область, рисунок 4.6. Механизм столь сильного сдвига полос поглощения в высокочастотную область при концентрациях магния вблизи второго концентрационного порога был объяснен ранее в разделе 4.1.

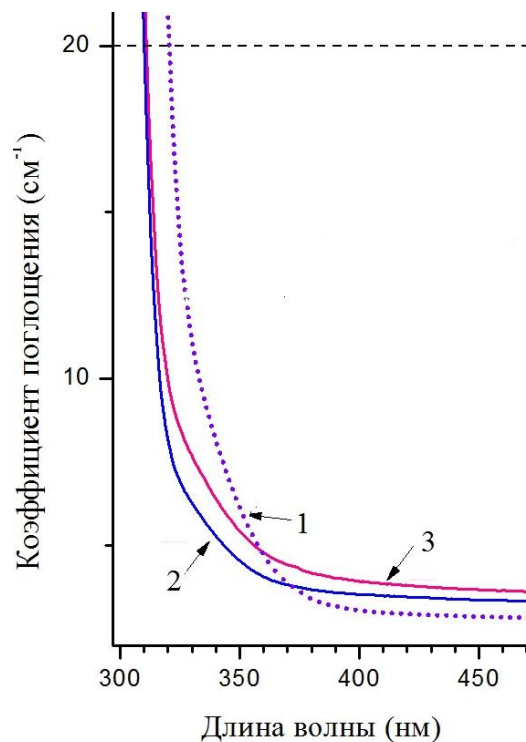


Рисунок 4.7 – Спектры оптического поглощения кристаллов LiNbO_3 :
 1 – $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$; 2 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.26 мол.% MgO); 3 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.38 мол.%
 MgO) [6]

На рисунке 4.7 изображены спектры оптического поглощения кристаллов. Видно, что спектры поглощения кристаллов LiNbO_3 _{конгр.} и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.38 \text{ мол.}\% \text{ MgO})$ существенно сдвинуты в длинноволновую область по сравнению со спектром кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.26 \text{ мол.}\% \text{ MgO})$. Этот факт указывает на более высокую композиционную однородность кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.26 \text{ мол.}\%)$ относительно кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.38 \text{ мол.}\%)$.

Согласно данным работ [32, 51], оптические спектры поглощения в области края фундаментального поглощения кристалла чувствительны как к собственным структурным дефектам кристаллической решетки, так и к различиям в поляризующей способности легирующих катионов. Эффект поляризации иона растет с понижением его радиуса и возрастанием заряда [195]. При этом поляризующая способность анионов, обладающих существенно большими размерами по сравнению с катионами, как правило, значительно меньше. На расположение края фундаментального поглощения кристалла LiNbO_3 влияет энергия области валентного электронного перехода с $2p$ орбиталей ионов кислорода на $4d$ орбитали ионов ниобия [32, 196]. В процессе легирования, когда в кристалле один ион с большей поляризующей способностью занимает место иона с более низкой поляризующей способностью, наблюдается повышение искажения кислородных октаэдров и электронного облака ионов кислорода [6]. Отклонение спектров оптического поглощения в сторону длинных волн является следствием данных изменений. Согласно работе [197], поляризующая способность иона характеризуется ионным потенциалом $\Phi = Z^2/r$, где Z и r - эффективный заряд и радиус иона, соответственно. В исследовании [110] рассчитаны данные потенциалов, где величина Φ представлена в виде пропорции 30:18:4.3:1, т.е. поляризующая способность понижается в порядке Nb^{5+} , $(\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+})^{4+}$, Mg^{2+} , Li^+ . Присутствие в кристалле водородной связи и комплексных дефектов разного типа, обусловленных наличием этой связи, так же оказывает влияние на деформацию анионов кислорода в структуре кристалла, а, следовательно, на край фундаментального поглощения кристалла LiNbO_3 .

Согласно модели литиевых вакансий, катионная подрешетка кристалла LiNbO_3 _{конгр.} обладает около 1 мол.% точечных дефектов Nb_{Li} и около 4 мол.% точечных дефектов V_{Li} [31, 82]. Применяя эту модель, мы произвели расчет концентрации точечных дефектов V_{Li} и Nb_{Li} в исследованных кристаллах

LiNbO_3 . Полученные данные отражены в таблице 4.3. Из таблицы видно, что для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ наблюдается отсутствие дефектов Nb_{Li} [6]. На особенности формирования края оптического фундаментального поглощения в кристалле LiNbO_3 (рисунок 4.7) сильно влияют дефекты Nb_{Li} .

Между положением края фундаментального поглощения и концентрацией OH^- -групп в кристалле LiNbO_3 наблюдается взаимосвязь [166]. Расчет содержания OH^- -групп в кристаллах LiNbO_3 возможно произвести по методу Клавира из основных параметров ИК-спектра поглощения [190]. Результаты вычисления для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (~5.3 мол.%) представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Концентрации точечных дефектов $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ и V_{Li}^- и дефектов OH^- -групп в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (~5.3 мол.%) различного генезиса [6]

Монокристалл	Отношение Li/Nb	Концентрация дефектов V_{Li}^- (мол. %)	Концентрация дефектов $(\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+})^{4+}$ (мол. %)	Концентрация дефектов OH^- : C_{OH^-} , см^{-3}
I - LiNbO_3 _{конгр}	0.942	39.04	9.76	$3.26 \cdot 10^{17}$
II - $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (~5.3 мол. %) Прямое легирование расплава	0.989	0.55	0	$2.76 \cdot 10^{17}$
III - $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (~5.3 мол. %) Гомогенное легирование прекурсора Nb_2O_5	0.986	0.7	0	$2.96 \cdot 10^{17}$

Таблица 4.3 иллюстрирует, что концентрации OH^- -групп в кристалле III больше, чем в кристалле II. Есть основание полагать, что это может происходить за счет присутствия органических включений, которые влияют на физические показатели расплава при росте гомогенного легированных кристаллов. При получении экстракта во время процесса синтеза прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ были применены в качестве экстрагентов вещества органического происхождения (диметиламиды карбоновых кислот фракции $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{13}$). Органические растворители разлагаются с ростом температуры, задолго до перехода в расплав. Более того, результаты анализа, представленные в работе [152], на наличие органических соединений в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.38 мол.%) гомогенного легирования, полученные методом ГХ-МС при концентрировании экстракта в 10 раз, указывают на присутствие в них

следового количества N,N- диметиламидов. При этом, органические соединения, обладающие только прочными ковалентными связями, в области высоких температур не разрушаются. Наличие органики в расплаве, даже в очень минимальном объеме, влияет на его физические характеристики и может привести к определенной «полимеризации» и увеличению вязкости расплава, к изменению состава и размеров химически активных комплексов. Вследствие этого, концентрация магния может возрастать, а вместе с ней и показатель распределения данной примеси в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.38 мол.%), относительно кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.26 мол.%). Косвенно это согласуется с данными дифференциально-термического анализа (ДТА). Результаты ДТА кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, полученных из шихты различного генезиса, фиксируют отклонение числа термических эффектов и значения их температур, рисунок 4.8.

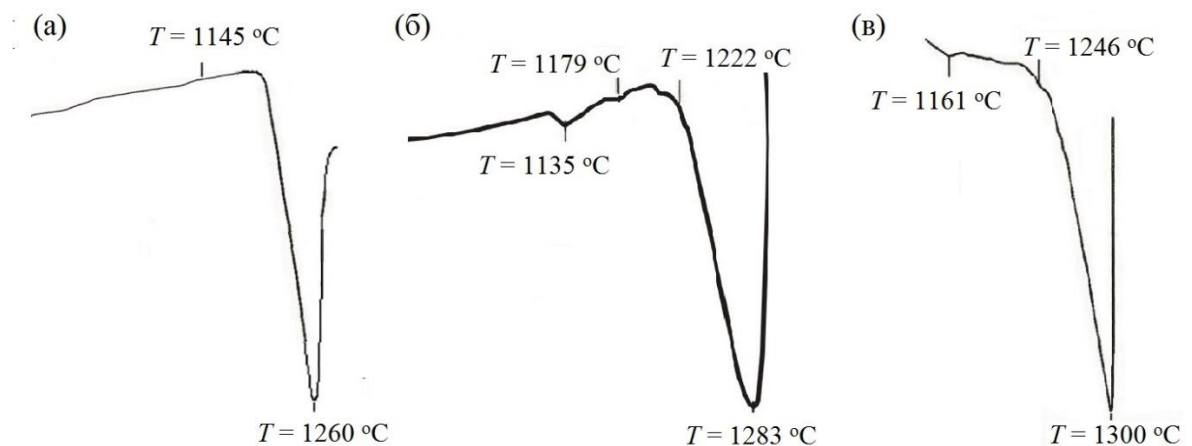


Рисунок 4.8 – Результаты ДТА монокристаллов LiNbO_3 : а – LiNbO_3 конгр., б – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.26 мол.%), полученного методом прямого легирования, в – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.38 мол.%), полученного методом гомогенного легирования [6]

В таблице 4.4 указаны значения оценочного эффективного коэффициента распределения $K_{\text{эф}}$ и концентрации примеси MgO в номинально чистой шихте ниобата лития различного генезиса. Кроме того, в таблице 4.4 указаны концентрации примеси в конусе и торцевой части исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$. Для расчета $K_{\text{эф}}$ была использована методика, описанная в работах [100, 128].

Таблица 4.4 – Оценочный эффективный коэффициент распределения $K_{\text{эф}}$ и концентрации магния в шихте ниобата лития и в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$ различного генезиса [6]

Характеристики	Способ легирования	
	Гомогенное легирование прекурсора Nb_2O_5	Прямое легирование расплава
$K_{\text{эф}}$	1.17	1.11
$[\text{MgO}]$ в исходной шихте, мол. %	4.61	4.76
$[\text{MgO}]_{\text{к}}$ в конусе кристалла, мол. %	5.38	5.26
$[\text{MgO}]_{\text{т}}$ в торце кристалла, мол. %	5.21	5.15
$[\text{MgO}]_{\text{к}} - [\text{MgO}]_{\text{т}}$, мол. %	0.17	0.11

Таблица 4.4 иллюстрирует, что исследуемые кристаллы имеют гомогенное распределение легирующей примеси (на основе данных в нескольких областях були). То есть, при меньшей концентрации MgO в шихте, концентрация магния в кристалле гомогенного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.38 мол.% MgO) выше, чем в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.26 мол.% MgO) прямого легирования, таблица 4.4. Этот факт имеет важное значение для создания легированных «нефоторефрактивной» примесью (Mg, Zn, Gd, Sc) кристаллов с низким фоторефрактивным эффектом.

4.3 Коноскопические картины, картины ФИРС, макро- и микроструктуры кристаллов ниобата лития, легированных магнием, полученных по разным технологиям

На рисунке 4.9 изображены коноскопические картины, полученные методом лазерной коноскопии, серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19-5.91 мол.% MgO) при мощности лазерного излучения 1 и 90 мВт. Рисунок 4.9 (1), (2), (6) иллюстрирует, что для кристаллов с содержанием магния около первого порогового значения (0.19, 0.48 и 3.02 мол.%) характерны коноскопические картины одноосных кристаллов. Коноскопический анализ для кристалла с содержанием легирующей примеси (5.91 мол.% MgO) близ второго порогового значения показывает размытость картины и аномалии, свидетельствующие об

уменьшении оптического качества кристалла, рисунок 4.9, (8) [15]. Для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (1.53, 1.65, 2.13, 5.29, 5.91 мол.% MgO) наблюдаются аномалии в области «мальтийского» креста и на его ветвях (рисунок 4.9) в виде дополнительных интерференционных полос. Коноскопический анализ кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29, 5.91 мол.% MgO) показал незначительные признаки аномальной оптической двуосности, такие как деформация «мальтийского» креста в горизонтальном (рисунок 4.9 (7)) и вертикальном (рисунок 4.9 (8)) направлениях, что соответствует направлению деформации оптической индикатрисы кристалла. Обнаруженные аномалии свидетельствуют о скачкообразном изменении оптической однородности кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, имеющей минимум при первом концентрационном пороге (~ 3.0 мол.% MgO) и максимум – при втором концентрационном пороге (~ 5.5 мол.% MgO), возникающей вследствие неравномерного вхождения и изменения характера вхождения легирующей добавки в структуру кристалла с увеличением концентрации [15].

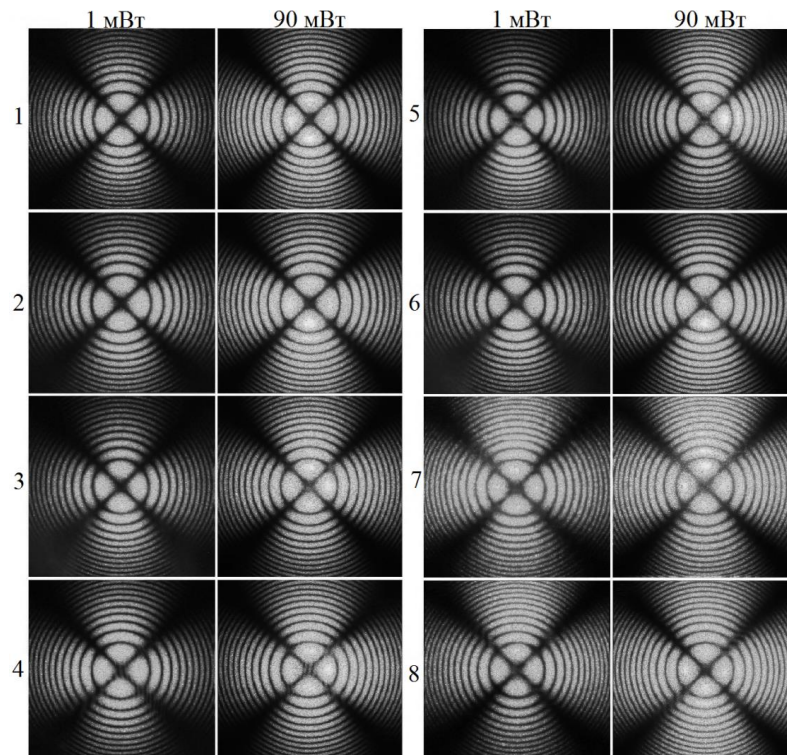


Рисунок 4.9 – Коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$:
 1 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19 мол.% MgO), 2 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.48), 3 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (1.53),
 4 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (1.65), 5 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (2.13), 6 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (3.02),
 7 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29), 8 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.91). $\lambda = 532$ нм, $P = 1.90$ мВт [15]

На рисунке 4.10 изображены зависимости картин ФИРС от времени облучения серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19\text{-}5.91\text{ мол.}\%)$ лазером мощностью 160 мВт ($p \sim 6.29 \text{ Вт/см}^2$, $\lambda_0=532 \text{ нм}$). Видно, что с увеличением времени облучения для кристаллов с малым содержанием магния 0.19-1.65 мол.% (рисунок 4.10, (1)-(4)), а также при концентрации магния близкой к первому порогу (3.02 мол.%, MgO , рисунок 4.10, (6)), наблюдается незначительная деформация центрального слоя картин ФИРС, что свидетельствует о низком эффекте фоторефракции. Для кристаллов с содержанием магния 2.13, 5.29, 5.91 мол.% индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах. Подавление эффекта фоторефракции в кристалле возможно при вытеснении точечных дефектных центров Nb_{Li} из структуры, при достижении первого концентрационного порога 3.0 мол.% MgO . Из рисунка 4.10 видно также, что при концентрации магния, близкой ко второму порогу (~ 5.5 мол.% MgO), рассеивающая способность кристаллов значительно увеличивается, что обусловлено увеличением композиционной неоднородности кристаллов [15].

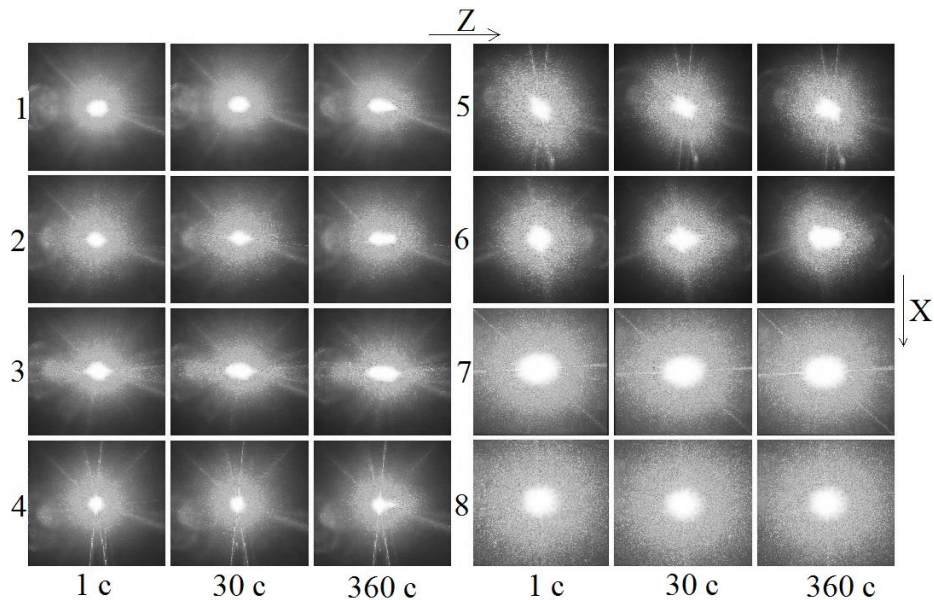


Рисунок 4.10 – Картины ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$: 1 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19 \text{ мол.}\% \text{ MgO})$, 2 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.48)$, 3 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(1.53)$, 4 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(1.65)$, 5 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(2.13)$, 6 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(3.02)$, 7 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.29)$, 8 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.91)$. $\lambda = 532 \text{ нм.}$, $P = 160 \text{ мВт}$ [15]

Изменение макро- и микроструктуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, выращенных из шихты различного генезиса после термической обработки представлены на рисунке 4.11. Необходимо отметить, что для кристалла прямого легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ проявляются полосы роста, имеющие сложную изломанную форму (рисунок 4.11 (а), 4.11 (в)). Для таких кристаллов в плоскости Z-среза фиксируются микродомены (рисунок 4.11 (д)). Кристалл гомогенного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ не имеет дефектов по любому из представленных срезов (рисунок 4.11 (б), 4.11 (г), 4.11 (е)) [6].

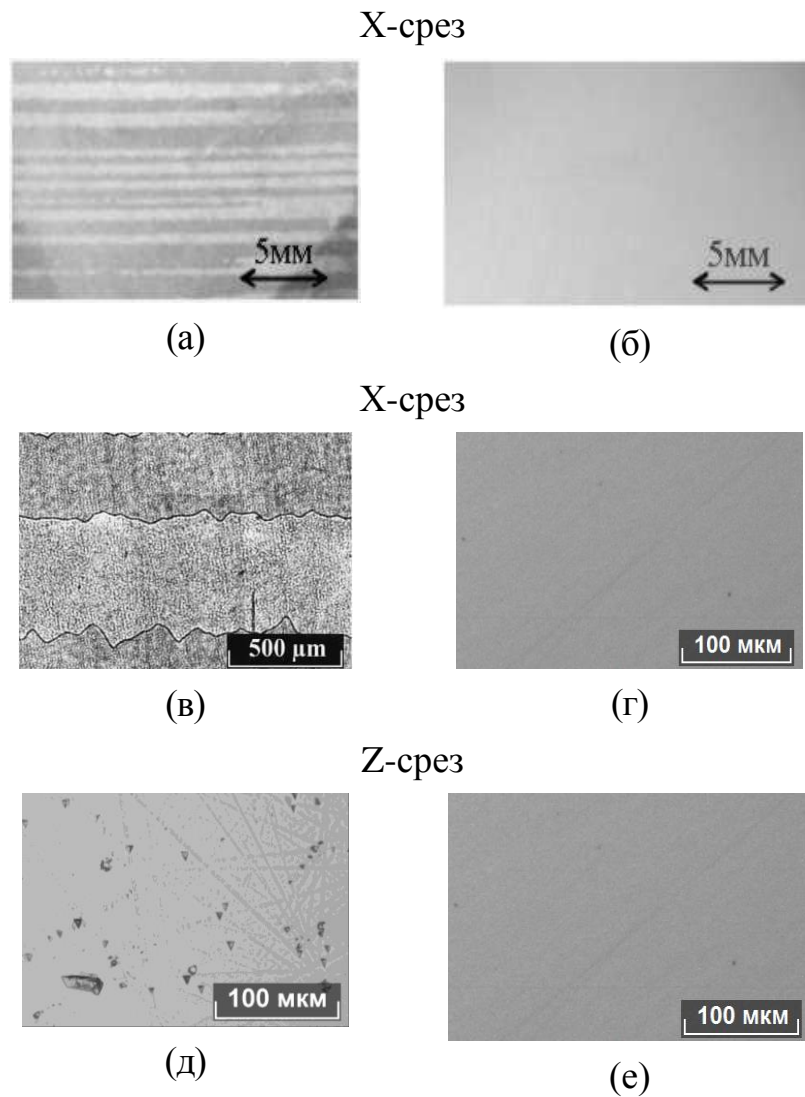


Рисунок 4.11 – Макро- (а, б) и микроструктура (в-е) кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ различного генезиса после термической обработки, полученных методом прямого легирования (а, в, д), гомогенного легирования (б, г, е) [6, 179]

Изучение оптического качества кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ различного генезиса методом лазерной коноскопии, показывает, что коноскопические картины кристалла гомогенного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.38 \text{ мол.}\%)$ как при мощности излучения лазера в 1 мВт, так и в 90 мВт характеризуются большей размытостью, снижением резкости и контраста изображения, чем для кристалла прямого легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.26 \text{ мол.}\%)$. Согласно данным ФИРС, для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$, полученных различными методами, не происходит раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС даже при мощности лазерного излучения в 160 мВт, что свидетельствует об эффективном подавлении фоторефрактивного эффекта.

Выводы главы 4

1. По изменениям в спектрах ИК-поглощения в области частот валентных колебаний OH^- -групп впервые исследованы концентрационные перестройки структуры серии монокристаллов LiNbO_3 , легированных магнием в диапазоне концентраций 0.19÷5.91 мол.% MgO . Обнаружено, что в спектре в области концентраций до второго концентрационного порога при 5.5 мол.% MgO , также как и в спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$, проявляются три полосы поглощения одинаковой поляризации с частотами 3470, 3483 и 3486 см^{-1} , что свидетельствует об идентичных позициях OH^- -групп в кристаллах легированных магнием до второго концентрационного порога и в номинально чистых конгруэнтных кристаллах LiNbO_3 .

2. Изменения в спектре ИК-поглощения и в крае фундаментального поглощения при концентрационном пороге при 5.5 мол.% MgO обусловлены образованием комплексного дефекта $\text{Mg}_{\text{Li}}^+-\text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}-\text{OH}$. Точечные дефекты $\text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}$ и Mg_{Li}^+ образуют самокомпенсирующуюся пару $\text{Mg}_{\text{Li}}^+-\text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}$, которая имеет большую силу притяжения для H^+ , что и приводит к формированию комплексного дефекта $\text{Mg}_{\text{Li}}^+-\text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}-\text{OH}$.

3. Показано, что монокристалл гомогенного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.38 \text{ мол.}\% \text{ MgO})$, выращенный из шихты, полученной с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}(4.61 \text{ мол.}\% \text{ MgO})$, синтезированного с применением смеси диметиламидов карбоновых кислот, и близкий по составу монокристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.26 \text{ мол.}\%)$, полученный с использованием прямого легирования расплава обладают одинаково высоким

значением концентрационной однородности распределения легирующей добавки по объему кристаллической булы. Однако при меньшем значении концентрации магния в шихте, концентрация магния в кристалле гомогенного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.38 мол.% MgO) выше, чем в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.26 мол.% MgO) прямого легирования, за счет большого значения $K_{\text{эф}}$. Этот результат важен для получения композиционно однородных кристаллов с максимально низким эффектом фоторефракции.

4. Высказано предположение, что отличия в тонких особенностях структуры и оптических свойствах монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, полученных методами прямого легирования расплава и из шихты, синтезированной с использованием гомогенно легированного прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ (4.61 мол.% MgO) могут быть обусловлены влиянием органических включений на строение и физические характеристики шихты, полученной методом гомогенного легирования прекурсора.

ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ЛЕГИРОВАНИЯ НА КОМПЛЕКСНЫЕ ДЕФЕКТЫ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ НАЛИЧИЕМ ОН-ГРУПП, КОМПОЗИЦИОННУЮ ОДНОРОДНОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ

Ранее были выполнены исследования серии монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0-4.93 мас.% ZnO), полученных методом прямого легирования (обзор представлен в работах [100, 198, 200]). Данные работ свидетельствуют о том, что наибольшая оптическая и композиционная однородность кристаллов наблюдаются в интервале концентраций 1.78-2.98 мас.% Zn, т.е. между концентрационными порогами при ~ 1.33 и ~ 3.0 мас.% Zn. При этом в ряду кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (1.78-2.98 мас.% Zn) фоторефракция понижается и минимальный фоторефрактивный эффект имеют кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (1.87-2.69 мас.% Zn) [100, 199, 200]. Таким образом, особый интерес для практических применений представляют кристаллы с концентрацией цинка, которая находится в середине указанного диапазона.

В данной главе приведены результаты сравнительных исследований методами ИК-спектроскопии, лазерной коноскопии и ФИРС монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.12 мас.%), в технологическом процессе получения которого использован способ гомогенного легирования прекурсора Nb_2O_5 , монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.02 мас.%), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.05 мас.%), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.12 мас.%), в технологическом процессе получения которых использован способ прямого легирования и номинально чистого кристалла LiNbO_3 конгр. Результаты исследований, изложенные в главе 5, опубликованы в работах [2, 7, 8, 16].

**5.1 Сравнительные исследования дефектной структуры
монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.02)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.05)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.12)$
мас.%), выращенных из шихты различного генезиса, методом
ИК-спектроскопии в области частот валентных колебаний OH^- -групп**

На рисунке 5.1 схематично приведена дефектная структура исследуемых кристаллов. На рисунке 5.2 представлены спектры ИК-поглощения кристаллов LiNbO_3 _{конгр.}, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.12)$ мас.%, гомогенного легирования), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.02)$ мас.%) и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.05)$ мас.%, прямого легирования). Для кристалла LiNbO_3 _{конгр.} в области частот валентных колебаний OH^- -групп в спектре ИК-поглощения регистрируется три полосы поглощения с частотами 3470 см^{-1} , 3483 см^{-1} и 3486 см^{-1} , соответственно. Присутствие трех составляющих в полосе поглощения указывает на образование трех дефектных центров, которые могут привлечь атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью. На основе исследований в работах [85, 86, 91, 112] показано, что точечные дефекты Nb_{Li} и V_{Li} являются такими центрами. Дефекты (V_{Li}^-) обладают отрицательным зарядом и имеют силу притяжения для атома водорода, связанного с атомом кислорода водородной связью. Это приводит к формированию комплексных дефектов (V_{Li}^-)- OH^- , которым соответствуют полосы поглощения с частотами 3483 и 3486 см^{-1} , рисунок 5.2, кривая 1.

В спектрах кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.02)$ мас.%) и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.05)$ мас.%, прямого легирования) не наблюдается проявление полосы поглощения с частотой 3486 см^{-1} , а значение интенсивности полосы поглощения, имеющей частоту 3470 см^{-1} намного ниже по сравнению со спектром конгруэнтного кристалла, рисунок 5.2. Полоса поглощения, имеющая частоту 3483 см^{-1} , как и в спектре кристалла LiNbO_3 _{конгр.}, соответствует дефектному комплексу (V_{Li}^-)- OH^- . Это свидетельствует о том, что дефекты (V_{Li}^-) содержатся не только в кристалле LiNbO_3 _{конгр.}, но и в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ независимо от их состава и технологии получения, рисунок 5.2. В ИК-спектре также наблюдаются полосы поглощения с частотами 3500 и 3527 см^{-1} , рисунок 5.2, кривая 4. Появление этих полос указывает на разный механизм вхождения цинка в решетку кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных с использованием

шихты, синтезированной с применением прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$ и методом прямого легирования расплава.

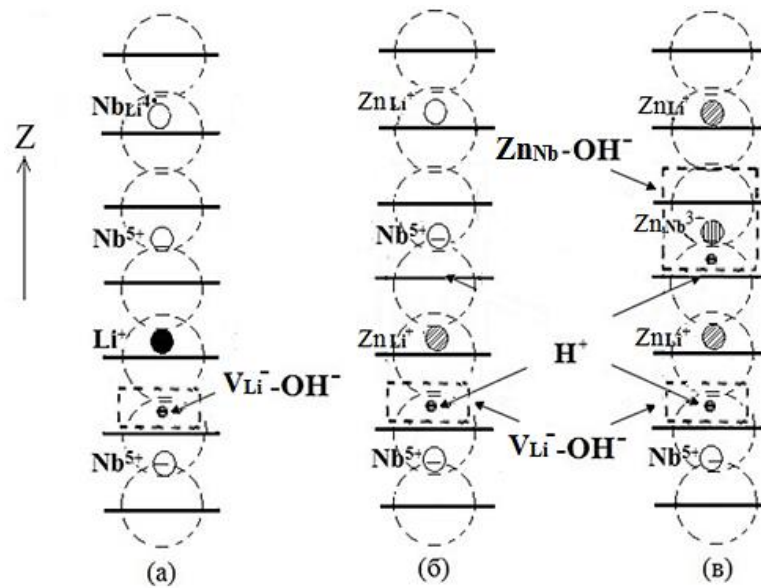


Рисунок 5.1 – Расположение дефектов в структуре конгруэнтного кристалла (а) и в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ при различных концентрациях цинка: 3 мас.% ZnO в расплаве(б), выше 3 мас.% ZnO в расплаве (в)

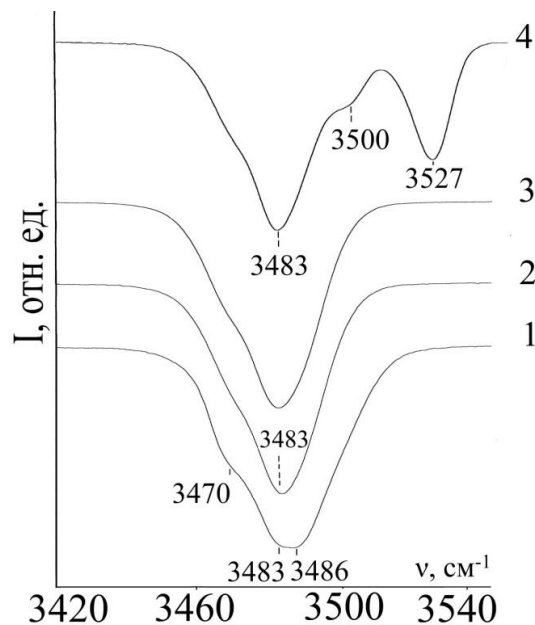


Рисунок 5.2 – Спектры ИК-поглощения монокристаллов ниобата лития в области частот валентных колебаний OH^- -групп: 1 – LiNbO_3 конгр.; 2 – $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.12 мас.%), полученный методом гомогенного легирования; 3 – $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.02 мас.%), 4 – $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.05 мас.%), кристаллы, полученные методом прямого легирования [8]

5.2 Пороговые эффекты в монокристаллах LiNbO₃:Zn(2.02 мас.%), LiNbO₃:Zn(2.05 мас.%) и LiNbO₃:Zn(2.12 мас.%), выращенных из шихты различного генезиса, и их проявление в ИК-спектрах поглощения в области частот валентных колебаний ОН-групп

В кристаллах LiNbO₃:Zn в широком диапазоне концентраций легирующей примеси наблюдается несколько концентрационных порогов, в области которых происходит изменение структуры и свойств выращенных кристаллов [32, 97, 99]. В работах [32, 100, 105, 199, 200] показано, что в области концентраций 1.87-2.69 мас.% Zn ионы легирующей примеси располагаются в литиевых позициях, замещая дефекты Nb_{Li}, в кристаллической решетке LiNbO₃. Образующийся при замещении Li⁺ точечный дефект Zn_{Li}⁺ обладает положительным эффективным зарядом (+1), вследствие этого он не создает новые дефектные комплексы с атомом водорода, связанного с атомом кислорода водородной связью. Таким образом, в ИК-спектрах кристалла LiNbO₃:Zn (2.12 мас.%, гомогенного легирования) не наблюдаются другие полосы поглощения в области частот валентных колебаний водородных связей, а наблюдается лишь полоса поглощения с частотой 3483 см⁻¹, соответствующая дефектному комплексу (V_{Li})⁻-(ОН)⁻ что подтверждается экспериментально, рисунок 5.2, кривая 2 [8].

При концентрации примеси цинка около значения первого концентрационного порога 3.0 мас.%, катионы цинка начинают частично занимать ниобиевые позиции и являются дефектами с отрицательным зарядом (Zn_{Nb}³⁻) [32, 100, 199, 200]. Данные дефекты могут притягивать атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, образуя дефектный комплекс Zn_{Nb}³⁻-ОН⁻. Поскольку при концентрации ниже основного порога (3.0 мас.% ZnO) некоторое количество катионов цинка занимает ниобиевые позиции, то эти катионы участвуют в образовании комплексного дефекта Zn_{Nb}³⁻-ОН⁻, которому соответствуют полосы поглощения с частотами 3500 и 3527 см⁻¹.

В таблице 5.1 приведены значения ширин линий в спектрах ИК-поглощения для кристаллов LiNbO₃конгр., LiNbO₃:Zn(2.02 мас.%) и LiNbO₃:Zn(2.05 мас.%), в технологическом процессе получения которых используют способ прямого легирования и кристалла LiNbO₃:Zn(2.12 мас.%,

гомогенного легирования). Из таблицы видно, что ширины линий в спектрах кристалла гомогенного легирования меньше, чем в спектрах аналогичных кристаллов, прямого легирования. Рост концентрации легирующей примеси в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.02 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.05 \text{ мас.}\%)$, полученных методом прямого легирования, приводит к преобладанию разупорядочивающего механизма катионов в катионной подрешетке [105, 109], а следовательно, к увеличению ширин линий колебательного спектра и появлению новых полос поглощения 3500 и 3527 см^{-1} . Полученные результаты говорят о том, что гомогенное легирование прекурсора Nb_2O_5 цинком способствует упорядочению литиевой подрешетки кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и упорядочению подрешетки атомов водорода, связанных с атомом кислорода водородной связью, по сравнению со структурой кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$. Для данного диапазона концентраций легирующей примеси это является необычным. Это факт требует комплексных дополнительных исследований.

Таблица 5.1 – Основные параметры линий в спектрах ИК-поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ разного генезиса в области частот валентных колебаний OH^- -групп

$\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$			$\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.02 мас.%)			$\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.05 мас.%)			$\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.12 мас.%)		
<i>V</i>	<i>I</i>	<i>S</i>	<i>v</i>	<i>I</i>	<i>S</i>	<i>V</i>	<i>I</i>	<i>s</i>	<i>v</i>	<i>I</i>	<i>s</i>
3470	0.12	16.4	3470	0.04	10.1	3483	0.184	23.3	3470	0.03	9.2
3483	0.49	24.8	3483	0.442	21.8	3500	0.12	10.3	3483	0.42	24.7
3486	0.33	27.1				3527	0.3	12.8			

Концентрацию дефектов OH^- -групп можно рассчитать по методу Клавира из ИК-спектра поглощения кристаллов [190, 191]. В таблице 5.2 представлены расчетные данные для кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных по разным технологиям.

Таблица 5.2 – Концентрации дефектов OH^- в исследуемых образцах

Обозначение образца	Концентрация дефектов OH^- (C_{OH^-}), см^{-3}
LiNbO_3 конгр.	$3.26 \cdot 10^{17}$
$\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.02 \text{ мас.}\%)$	$3.30 \cdot 10^{17}$
$\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.05 \text{ мас.}\%)$	$3.34 \cdot 10^{17}$
$\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.12 \text{ мас.}\%)$	$3.51 \cdot 10^{17}$

Полученные значения концентрации OH^- -групп показывают, что в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.12 \text{ мас.}\%)$ наблюдается наибольшее значение концентрации OH^- -групп по сравнению с конгруэнтным кристаллом LiNbO_3 конгр. Для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.12 \text{ мас.}\%)$, полученного методом гомогенного легирования концентрация OH^- -групп выше, чем для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.02 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.05 \text{ мас.}\%)$, полученных методом прямого легирования. Эти различия могут быть обусловлены присутствием органических включений, которые влияют на физические показатели расплава при росте гомогенно легированного кристалла.

5.3 Исследование дефектности кристаллов ниобата лития легированных цинком, выращенных из шихты различного генезиса, методом фотоиндуцированного рассеяния света и лазерной коноскопии

Рисунок 5.3 (а, б, в, г, д) иллюстрирует изменение картин ФИРС исследуемых кристаллов с течением времени. Видно, что картины ФИРС всех кристаллов очень похожи, практически не изменяются во времени и сохраняют форму близкую к кругу на протяжении всего эксперимента. При этом даже при сравнительно высокой мощности возбуждающего излучения в 160 мВт для всех кристаллов фоторефрактивный отклик отсутствует, индикатриса ФИРС практически не раскрывается во времени, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах, свидетельствующее о низком эффекте фоторефракции. При этом для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.12 \text{ мас.}\%)$, прямого легирования) характерен меньший угол рассеяния по сравнению с другими исследованными кристаллами $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$. Максимальный угол рассеяния, указывающий на повышенный

фоторефрактивный отклик, проявляется для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.12 мас.%, гомогенного легирования), рисунок 5.3 (г).

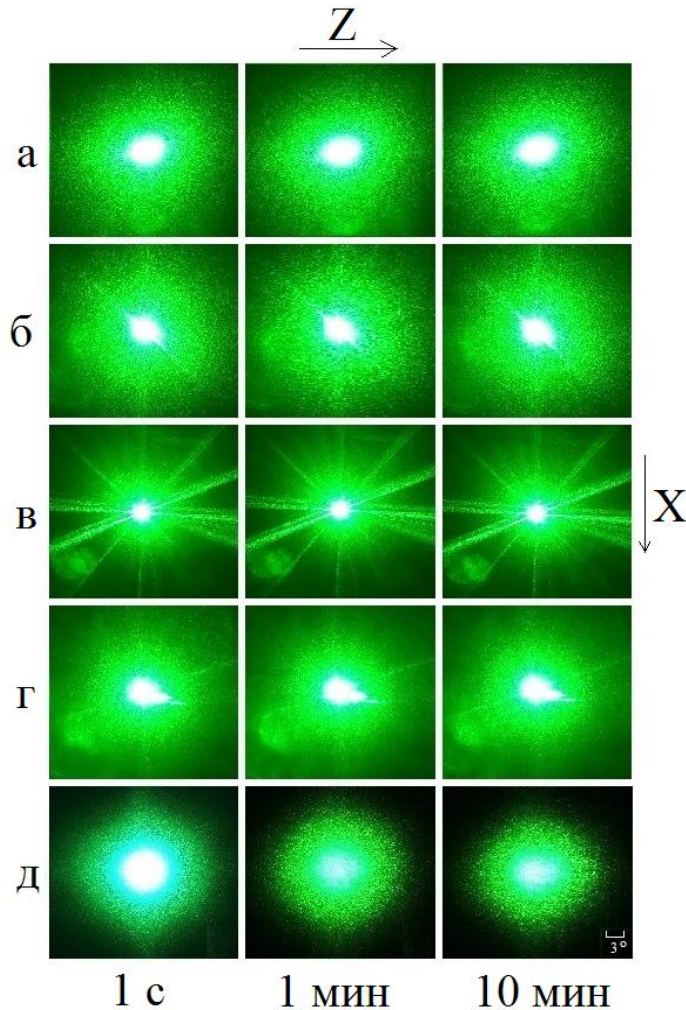


Рисунок 5.3 – Временные зависимости картин ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ прямого легирования: а – (2.02 мас.%); б – (2.05 мас.%); в – (2.12 мас.%); гомогенного легирования: г – (2.12 мас.%); д – $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$ $\lambda_0 = 532$ нм. $p = 6.3$ Вт/см². Возбуждающее излучение направлено перпендикулярно полярной оси Z [8, 163]

На рисунке 5.4 изображены коноскопические картины кристаллов при мощности излучения 1 и 90 мВт, соответственно. Коноскопические картины для всех исследованных кристаллов соответствуют картинам характерным для одноосных кристаллов. Коноскопический анализ конгруэнтного кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$ не обнаружил аномалий, что указывает на его высокое оптическое качество, рисунок 5.4 (9, 10). При этом для каждого исследуемого

кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ на коноскопических картинах проявляются небольшие аномалии, рисунок 5.4 (1-8). На коноскопической картине кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.12 мас.%, прямого легирования), не зависимо от мощности лазерного излучения (1 или 90 мВт), проявляются искажения в области ветвей «мальтийского» креста. Согласно данным работ [100, 200], подобные искажения, могут быть связаны со структурной неоднородностью кристалла, с наличием микроструктур и кластеров, образующихся вследствие неравномерного вхождения легирующего элемента в кислородные октаэдры кристаллической структуры [8].

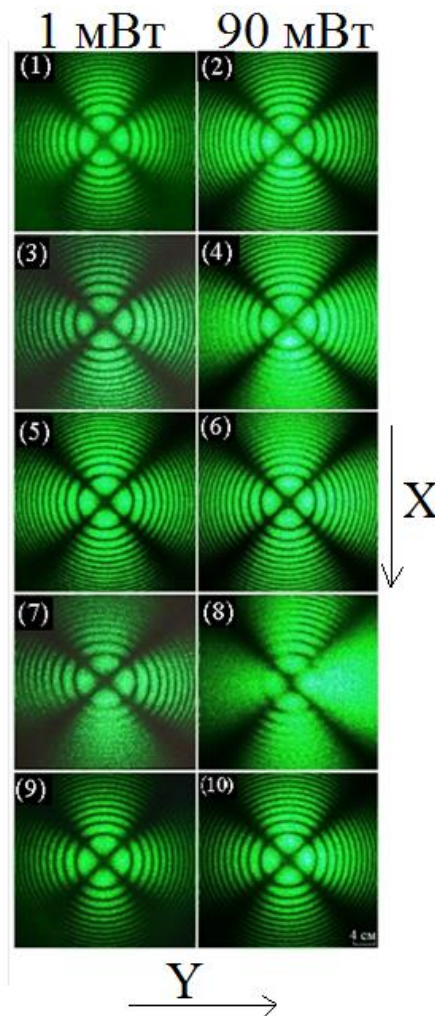


Рисунок 5.4 – Коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ прямого легирования: 1, 2 – (2.02 мас.%); 3, 4 – (2.05 мас.%); 5, 6 – (2.12 мас.%); гомогенного легирования: 7, 8 – (2.12 мас.%); 9, 10 – LiNbO_3 конгр. $\lambda_0 = 532$ нм. $P = 1$ и 90 мВт. Возбуждающее излучение направлено параллельно полярной оси Z [8, 163]

Необходимо отметить, что при мощности лазерного излучения в 90 мВт коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.02 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.12 \text{ мас.}\%)$ (прямого легирования) содержат существенно меньше искажений, чем их коноскопические картины, полученные при мощности лазерного излучения 1 мВт. Это может быть связано с явлением «залечивания» дефектов лазерным излучением. Для монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.12 мас.%, гомогенного легирования) на коноскопических картинах также наблюдаются размытость изображения и низкий контраст. Из рисунка 5.4 (7) видно, что даже при мощности излучения в 1 мВт нижняя полуплоскость коноскопической картины имеет размытый вид с мало различимыми деталями. При увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт искажения на коноскопической картине еще более усиливаются и появляются признаки аномальной оптической двуосности: «мальтийский» крест становится вытянутым в вертикальном направлении, изохромы приобретают вид эллипсов. Такая деформация коноскопических картин кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.12 \text{ мас.}\%)$, гомогенного легирования) может быть связана с большей, по сравнению с другими исследованными кристаллами, фотоиндуцированной рассеивающей способностью кристалла, обусловленной наличием микроструктур и кластеров, а также с остаточной микродоменной структурой, что подтверждается также результатами исследования ФИРС, рисунок 5.3 г [8].

5.4 Пороговые эффекты в кристаллах ниобата лития, легированных цинком методом прямого легирования расплава, их проявление в ИК-спектрах поглощения в области частот валентных колебаний OH^- -групп, в спектрах КРС и оптических спектрах

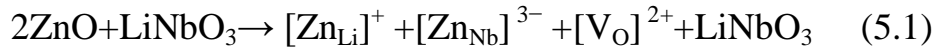
Немонотонное вхождение легирующей «нефоторефрактивной» примеси Zn приводит к скачкообразному (пороговому) изменению свойств кристалла LiNbO_3 [32, 97, 100, 105, 200-208]. Физико-химическое поведение системы кристалл–расплав (в частности, при получении композиционно однородных кристаллов из расплава с коэффициентом эффективного распределения $K_{\text{эфф}} < 1$) радикально зависит от характера ионных комплексов в расплаве и того, насколько концентрация примеси в расплаве близка к

пороговому значению. В работе [165] изучена особенность поведения ионного состава расплава в процессе роста номинально чистого кристалла LiNbO_3 . Поскольку рост кристаллов происходит в условиях постоянной температуры, то преимущества в кристаллизации получают ионные комплексы в расплаве с максимальной электрохимической активностью [164, 165, 209], которые и обеспечивают соответствующий данному составу расплава $K_{\text{эф}}$. При другом составе расплава возможно проявление активности других комплексов и, соответственно, будет другое значение $K_{\text{эф}}$. Следуя этой логике, концентрация легирующей добавки в кристалле будет постоянной вдоль оси роста, до того момента, пока в расплаве существуют комплексы конкретного вида. Уменьшение содержания таких комплексов ниже критического значения приводит к изменению, как физико-химических свойств расплава, так и состава кристалла, особенностей его структуры и физических свойств [164, 165, 209].

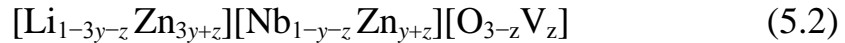
При легировании кристалла LiNbO_3 с изменением концентрации примеси происходит не только изменение отношения Li/Nb , но и перераспределение по октаэдрам основных (литий, ниобий) и примесных катионов. Результаты исследований [32, 103-105, 109], представленных в литературном обзоре (раздел 1.4), свидетельствуют о том, что увеличение концентрации легирующих нефоторефрактивных добавок в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$ сопровождается двумя механизмами регулирования порядка расположения структурных единиц катионной подрешетки (механизм упорядочения и механизм разупорядочения), находящимися в условиях конкуренции. Взаимодействие этих механизмов отчасти обуславливает наличие концентрационных порогов в легированных кристаллах LiNbO_3 .

Согласно данным работы [204], вхождение катионов Zn в кристалл LiNbO_3 происходит следующим образом. Сначала катионы Zn замещают ионы Li^+ , что приводит к росту плотности кристалла LiNbO_3 . Затем катионы Zn вытесняют все дефекты Nb_{Li} , что так же сопровождается увеличением плотности кристалла. Далее катионы Zn замещают ионы Nb , расположенные в основных позициях кристаллической решетки, уменьшая число Li -вакансий, и понижая плотность кристалла LiNbO_3 . Отсутствие Li -вакансии приводит к тому, что два катиона Zn замещают одновременно, как катионы

Li, так и катионы Nb в их основных позициях в кристаллической решетке, образуя самокомпенсирующую пару и кислородную вакансию [204]:



Снижение плотности кристалла LiNbO_3 , легированного цинком, выше второго порогового значения (~ 7.5 мол.% ZnO), можно объяснить на основе модели кислородных вакансий [204]:



В других работах [32, 97, 99, 105, 198, 206, 207] считается, что вхождение катионов Zn вблизи концентрационных порогов (~ 2.0 мол.% и 7.5 мол.% ZnO) проходит более плавным механизмом: оба процесса – вытеснение дефектов Nb_{Li} и замещение основных катионов лития идут одновременно. Концентрационный порог при ~ 3 мол.% ZnO в расплаве характеризуется образованием в кристалле точечных дефектных центров Nb_{Li} [32, 100, 198]. При небольших концентрациях катионам Zn энергетически выгодно сначала вытеснять точечные дефекты Nb_{Li} в литиевых октаэдрах, формируя дефекты Zn_{Li} [105, 109]. При этом, если образование дефекта Nb_{Li} требует, согласно модели Li-вакансий зарядовой компенсации, появления 4-х вакансий в позициях лития V_{Li} , то замещение точечных дефектов Nb_{Li} катионами Zn с образованием дефектов Zn_{Li} – только одной вакансии V_{Li} . Таким образом, заметно изменяется структура сложных комплексных дефектов, образованных собственными и примесными точечными дефектами с включением OH-групп [85, 86, 91, 112]. Ионы водорода локализованы в кислородной плоскости структуры кристалла LiNbO_3 и образуют ряд заряженных комплексных дефектов: $\text{V}_{\text{Li}}^- \text{-OH}$, Me-OH-Me , Me-OH , связанных с точечными дефектами катионной подрешетки: Nb_{Li} , V_{Li} , V_{Nb} , Me_{Li} , Me_{Nb} (Me – легирующий металл) [86]. Поскольку положение атома водорода в OH-группе зависит от особенностей изменения кристаллического поля, то представленные комплексные дефекты должны уверенно проявляться в ИК-спектре поглощения в области частот валентных колебаний OH-групп.

На рисунке 5.5 приведены спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH-групп монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ с различной концентрацией цинка ($0.04 \div 6.5$ мол.% ZnO в кристалле) и спектр номинально чистого конгруэнтного кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$. По виду ИК-спектров,

исследованные кристаллы, можно, отнести к двум группам. Разделение кристаллов на группы согласуется с присутствием нескольких явно выраженных участков на концентрационной зависимости эффективного коэффициента распределения $K_{эфф}$ (отношение концентрации легирующей добавки цинка в верхней части кристалла к её концентрации в расплаве), обнаруженных в работе [100], рисунок 5.6. Для первой группы кристаллов ($\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\text{-}4.54 \text{ мол.}\% \text{ ZnO в кристалле})$), выращенных из расплавов с концентрацией ниже основного концентрационного порога ($\sim 6.76 \text{ мол.}\% \text{ ZnO в расплаве}$), величина коэффициента распределения находится в пределах $\sim 0.76 < K_{эфф} < 1.1$ [100]). Для таких кристаллов в ИК-спектре проявляются три полосы поглощения с частотами $\sim 3470, 3483$ и 3486 см^{-1} , рисунок 5.5, кривые 1-8. Кристаллы этой группы отличаются высокой концентрационной и оптической однородностью по объему выращенной були, характерной для кристаллов, выращенных из расплавов с $K_{эфф}$, близким к единице [100], рисунок 5.6.

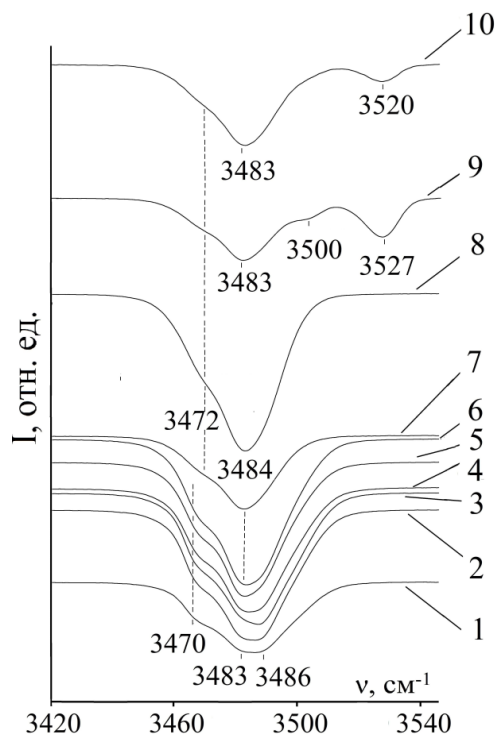


Рисунок 5.5 – Спектры ИК-поглощения в области частот валентных колебаний OH^- -групп кристаллов: 1 – $\text{LiNbO}_3_{\text{конгр.}}$, 2 – $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04)$, 3 – $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.07)$, 4 – $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.19)$, 5 – $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.40)$, 6 – $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.01)$, 7 – $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.46 \text{ мол.}\%)$, 8 – $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.54)$, 9 – $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.68)$, 10 – $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(6.5 \text{ мол.}\% \text{ ZnO в кристалле})$ [7]

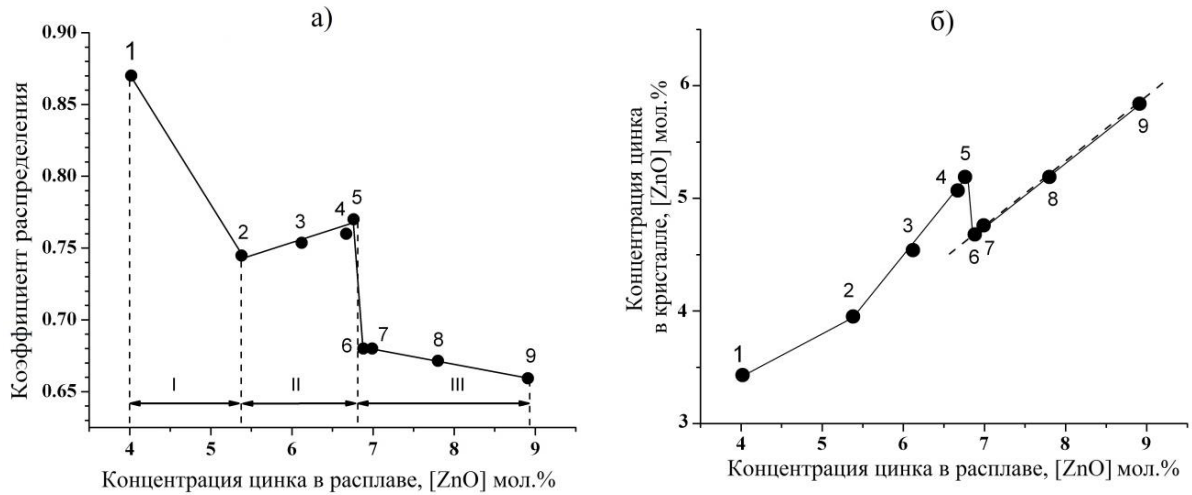


Рисунок 5.6 – Зависимость оценочного коэффициента распределения $K_{оэф}$ (а) от концентрации цинка в кристалле (б) от концентрации цинка в расплаве [100,198]

Из полученных нами данных видно, что даже для кристаллов первой группы с увеличением концентрации цинка наблюдаются заметные концентрационные изменения в спектре: полосы с частотами 3483 и 3486 см^{-1} сливаются в одну широкую полосу с частотой 3484 см^{-1} и заметно изменяется интенсивность и частота полосы при ~ 3470 см^{-1} . Обнаруженные изменения в спектрах кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04 – 4.54 мол.% ZnO в кристалле) обусловлены взаимодействием упорядочивающего и разупорядочивающего механизмов в катионной подрешетке [105, 109], которое приводит к изменению характера локализации катионов Zn^{2+} в кислородных октаэдрах структуры и связанной с этим перестройкой структуры сложных комплексных дефектов, образованных собственными и примесными точечными дефектами с включением OH -групп. При этом перестройка дефектной структуры кристалла может быть объяснена следующим образом. В кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$ существуют преимущественно точечные дефекты Nb_{Li} (до 5 %) и V_{Li} и связанные с ними заряженные комплексные дефекты: $\text{V}_{\text{Li}}^- - \text{OH}^-$, $\text{Nb}_{\text{Li}} - \text{OH}^-$, обусловленные наличием OH -групп структуре кристалла LiNbO_3 . Этим дефектам соответствуют полосы поглощения с частотами 3470 , 3483 и 3486 см^{-1} [7]. В кристаллах, легированных цинком, существуют точечные дефекты Nb_{Li} , Zn_{Li} , Zn_{Nb} и V_{Li} и связанные с ними заряженные комплексные дефекты $\text{V}_{\text{Li}}^- - \text{OH}^-$, $\text{Zn} - \text{OH} - \text{Zn}$, $\text{Zn} - \text{OH}$. Увеличение содержания Zn приводит к вытеснению точечных дефектов Nb_{Li} и появлению дефектов Zn_{Li} . При этом происходит, благодаря поддержанию

электронейтральности кристалла, снижение количества свободных кислородных октаэдров (дефектов V_{Li}) и связанных с ними заряженных комплексных дефектов V_{Li}^- -ОН $^-$.

В ИК-спектрах кристаллов $LiNbO_3:Zn(0.04-4.54$ мол.% ZnO в кристалле) полосы поглощения с частотами 3483 и 3486 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям ОН $^-$ -групп в комплексе V_{Li}^- -ОН $^-$ (рисунок 5.5, кривые 2-8), со временем переходят в широкую полосу с частотой ~ 3484 cm^{-1} , что указывает на повышение беспорядка в структуре кристалла. Изменение частоты полосы поглощения от 3470 до 3472 cm^{-1} , соответствующей валентному колебанию гидроксильных групп в комплексном дефекте Nb_{Li} -ОН, свидетельствует о повышении жесткости данной ОН-связи, рисунок 5.5.

Для кристаллов $LiNbO_3:Zn$, выше основного концентрационного порога (при ~ 6.76 мол.% ZnO в расплаве), характерно полное изменение свойств системы расплав-кристалл и немонотонное понижение $K_{эфф}$ с 0.76 до 0.68, рисунок 5.6 [100]. В кристаллах $LiNbO_3$ с концентрацией цинка, превышающей пороговую, происходит перестройка структуры катионной подрешетки. Катионы цинка начинают вытеснять катионы ниобия из собственных позиций Nb_{Nb} , образуя точечные дефекты Zn_{Nb} . При этом наблюдаются существенные изменения в спектрах ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН $^-$ -групп, рисунок 5.5, кривая 9. Отрицательные точечные дефекты Zn_{Nb} способны локализовать ионы водорода, образуя комплексный дефект Zn_{Nb} -ОН. Этому комплексному дефекту в спектре «послепорогового» кристалла $LiNbO_3:Zn$ (4.68 мол.% ZnO в кристалле) соответствуют полосы поглощения с частотами ~ 3500 и 3527 cm^{-1} , рисунок 5.5, кривая 9. Наличие этих полос поглощения характерно для всех «послепороговых» кристаллов $LiNbO_3:Zn$, выращенных из расплава с концентрацией $ZnO \geq 6.76$ мол.%. Так для кристалла $LiNbO_3:Zn(6.5$ мол.% ZnO в кристалле) о наличии комплексных дефектов Zn_{Nb} -ОН свидетельствует присутствие в спектре полосы поглощения с частотой 3520 cm^{-1} , рисунок 5.5, кривая 10.

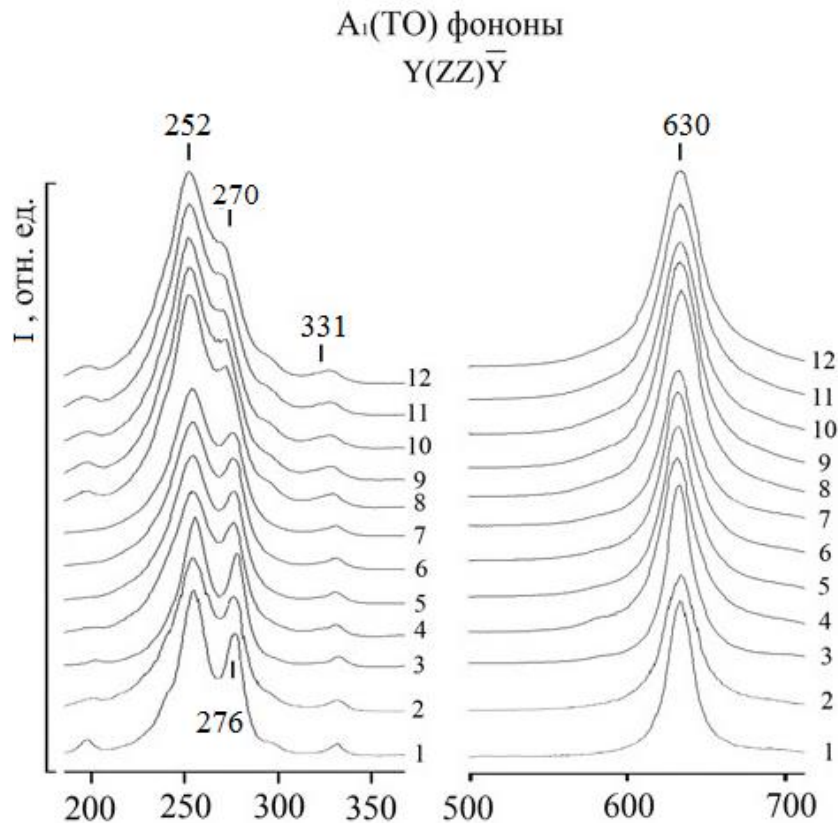


Рисунок 5.7 – Спектры КРС кристаллов: 1 – $LiNbO_3$ _{стех.}, 2 – $LiNbO_3$ _{зконгр.},
 2 – $LiNbO_3:Zn(0.04)$, 4 – $LiNbO_3:Zn(0.07)$, 5 – $LiNbO_3:Zn(1.19)$,
 6 – $LiNbO_3:Zn(1.40)$, 7 – $LiNbO_3:Zn(2.01)$, 8 – $LiNbO_3:Zn(3.43)$,
 9 – $LiNbO_3:Zn(3.95)$, 10 – $LiNbO_3:Zn(5.19)$ (6.76 мол. % ZnO
 в расплаве), 11 – $LiNbO_3:Zn(5.19)$ (7.8 мол.% ZnO в расплаве),
 12 – $LiNbO_3:Zn(5.84$ мол.% ZnO в кристалле) [100]

Выполненные нами исследования [7] поляризованных спектров КРС кристаллов $LiNbO_3:Zn$ позволили установить, что образование в структуре комплексных дефектов различного вида «возмущает» кислородные октаэдры структуры и изменяет порядок расположения структурных единиц катионной подрешетки кристалла вдоль полярной оси. На рисунке 5.7 изображены спектры кристалла $LiNbO_3$ _{зконгр.} и серии монокристаллов $LiNbO_3:Zn(0.04-5.84$ мол.% ZnO в кристалле) в геометрии рассеяния $Y(ZZ)\bar{Y}$, в которой проявляются колебания внутриоктаэдрических катионов ($\sim 200 \div 350$ cm^{-1}) и колебания кислородных октаэдров ($\sim 550 \div 700$ cm^{-1}) $A_1(TO)$ типа симметрии. В этой области спектра КРС проявляются четыре линии с частотами ~ 254 , 276, 331, 630 cm^{-1} . Видно, что повышение концентрации легирующей

добавки, приводит к росту беспорядка в расположении внутриоктаэдрических катионов вдоль полярной оси и к «возмущению» кислородных октаэдров, что проявляется в увеличении ширины спектральных линий, рисунок 5.7. В то же время, из спектров КРС также видно, что при концентрации при ~ 0.04 мол.% ZnO в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ наблюдается упорядочение структурных единиц катионной подрешетки. При этом линии с частотами 254 и 276 см^{-1} , отвечающие, соответственно, $A_1(\text{TO})$ колебаниям ионов ниобия и лития вдоль полярной оси, заметно сужаются, рисунок 5.7, кривая 3. Из рисунка 5.7 (данные работы [100]) видно, что с увеличением концентрации цинка в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ наблюдается также уменьшение частоты линии, соответствующей $A_1(\text{TO})$ колебаниям ионов Li с 276 см^{-1} ($\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$) до 270 см^{-1} ($\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (5.84 мол.% ZnO в кристалле)). При этом частоты линий, отвечающих $A_1(\text{TO})$ колебаниям ионов ниобия (255 см^{-1}) и кислородных октаэдров (630 см^{-1}) не изменяются. Уменьшение частоты линии, соответствующей $A_1(\text{TO})$ колебаниям ионов Li, при увеличении концентрации цинка обусловлено, по-видимому, замещением легких ионов Li более тяжелыми ионами Zn [7].

Из рисунка 5.8 видно, что спектры тонких (толщиной 1 мм) пластин «послепорогового» и «допорогового» кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ немного различаются не только по уровню прозрачности ($\sim 73\%$), но и по величине края поглощения (~ 311 и 313 нм). При толщине пластины 3 мм наблюдаются изменения: спектры имеют точки пересечения вблизи 324 и 368 нм , уклон подъема спектра в область прозрачности «допорогового» кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ выше длины волны 324 нм заметно больше, чем «послепорогового», следовательно, он имеет более высокую оптическую и структурную однородность, рисунок 5.7, кривые 2 и 5. Для толщины пластин 26 мм спектры образцов абсолютно не демонстрируют пересечений, «допороговый» кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ обладает достаточно высоким пропусканием ($\sim 5\%$) смещен в сторону коротковолновой области (на $\sim 5 \text{ нм}$), рисунок 5.8, кривые 5 и 6 [7].

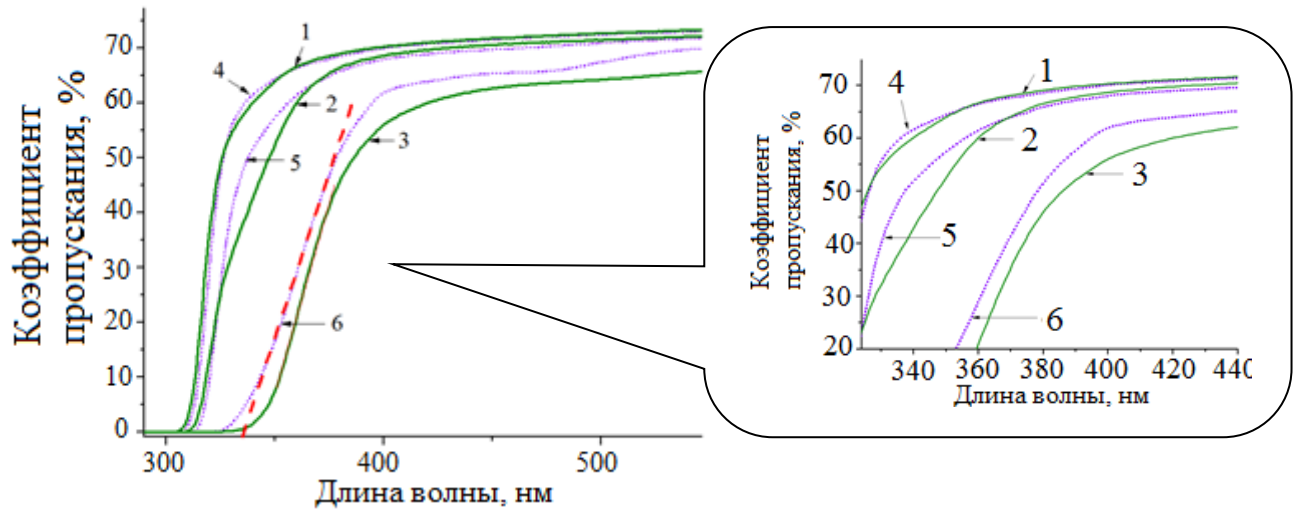


Рисунок 5.8 – Спектры пропускания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ от образцов разной толщины: «послепороговый» кристалл ($[\text{ZnO}] = 8.91$ мол.% в расплаве) 1 – 1 мм, 2 – 3 мм, 3 – 26 мм; «допороговый» кристалл ($[\text{ZnO}] = 4.02$ мол.% в расплаве) 4 – 1 мм, 5 – 3 мм, 6 – 26 мм [7]

Аппроксимация прямолинейных участков спектра пропускания (рисунок 5.8, касательная к кривой 6) дает возможность рассчитать значения края поглощения λ_0 образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ разной толщины. Оценить уровень дефектности кристалла и степень его пространственной неоднородности можно с помощью сдвига края фундаментального поглощения λ_0 во время исследования спектров пропускания одного и того же кристалла в зависимости от толщины образца. Построение зависимости $\lambda_0 = f(l)$ (где l – толщина образца) и проведение ее линейной аппроксимации к нулевой толщине, тангенс угла наклона которой графически демонстрирует уровень дефектности и степень пространственной неоднородности кристалла, рисунок 5.9. Повышение угла наклона свидетельствует о меньшей пространственной однородности кристалла. Рисунок 5.9 показывает, что кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, выращенный из «послепорогового» расплава, обладает наибольшей неоднородностью вдоль оси c , что подтверждается углом наклона зависимости $\lambda_0 = f(l)$. Степень дефектности и уровень пространственной неоднородности кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ увеличивается немонотонно в области основного концентрационного порога, а после прохождения порога линейно с повышением содержания цинка, рисунок 5.10 [7].

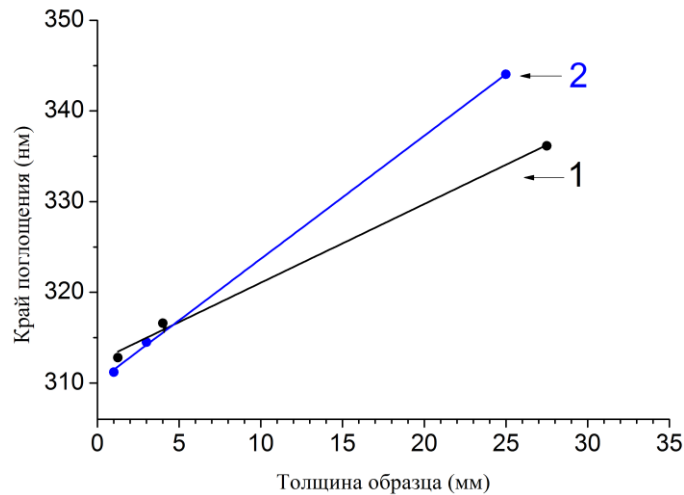


Рисунок 5.9 – Зависимость значения края поглощения λ_0 от толщины образцов «допорогового» (1) и «послепорогового» (2) кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, выращенных из расплава с концентрацией $\text{ZnO} \sim 4.02$ и 8.91 мол.%, соответственно [7]

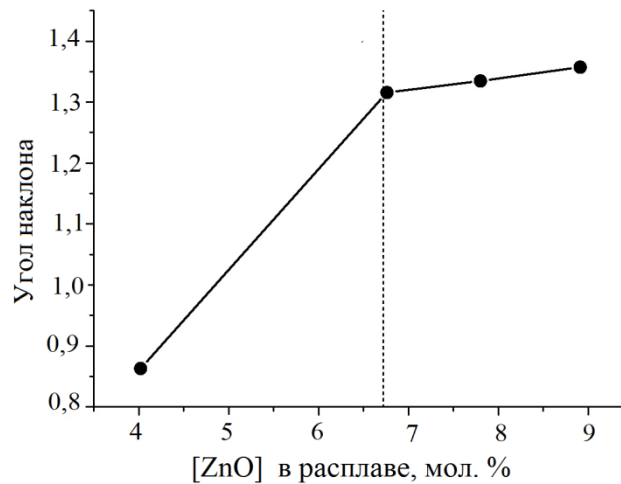


Рисунок 5.10 – Тангенсы угла наклона зависимостей $\lambda_0 = f(l)$ кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, выращенных из расплавов с различной концентрацией ZnO (~ 4.0 - 9.0 мол.%). Штриховая линия показывает положение основного концентрационного порога при ~ 6.76 мол.% ZnO в расплаве [7]

Таким образом, исследование спектров пропускания образцов «допороговых» и «послепороговых» кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ различной

толщины так же свидетельствует о существенном изменении оптической однородности и дефектной структуре кристаллов при прохождении основного концентрационного порога при ~ 6.76 мол.% ZnO в расплаве [7].

Выводы главы 5

1. По ИК-спектрам поглощения в области частот валентных колебаний OH⁻-групп показано, что образующийся в кристаллах LiNbO₃:Zn(2.12 мас.%, гомогенного легирования), в кристаллах LiNbO₃:Zn(2.02 мас.%) и LiNbO₃:Zn(2.05) мас.%, прямого легирования) точечный дефект Zn_{Li}⁺, имеющий положительный эффективный заряд (+1), не участвует в формировании дефектных комплексов (Zn_{Li}⁺)-OH⁻. Поэтому для этих кристаллов в ИК-спектре поглощения наблюдается лишь полоса с частотой 3483 см⁻¹, отвечающая дефектному комплексу (V_{Li})⁻-OH⁻ и отсутствует полоса поглощения с частотами 3500 и 3527 см⁻¹, которым соответствует комплексный дефект (Zn_{Li}⁺) - OH⁻.

2. Легирование цинком приводит к уменьшению ширины полосы поглощения с частотой 3483 см⁻¹, что указывает на упорядочение подрешетки атомов водорода в кристалле вследствие упорядочения в целом катионной подрешетки кристалла (LiNbO₃:Zn(2.12 мас.%), гомогенного легирования) по сравнению с таковой для кристалла LiNbO₃конгр. Этот факт является необычным для кристалла LiNbO₃:Zn для этой области концентраций примеси, поскольку, согласно литературным данным [105, 109], упорядочение структурных единиц катионной подрешетки кристаллов LiNbO₃:Zn, полученных методом прямого легирования расплава, происходит при существенно меньших концентрациях Zn, в диапазоне концентраций ~ 0.03 -0.5 мас.% Zn.

3. Согласно данным лазерной коноскопии, применение прекурсора Nb₂O₅:Zn(2.83 мас.%) для синтеза шихты, приводит к ухудшению оптического качества кристаллов LiNbO₃:Zn(2.12 мас.%), по сравнению с кристаллом LiNbO₃конгр. При этом кристалл LiNbO₃:Zn(2.12 мас.%, гомогенного легирования) характеризуется повышенной фоторефракцией, по сравнению с кристаллом LiNbO₃конгр.

4. По изменениям в спектрах ИК-поглощения в области частот валентных колебаний водородных связей исследованы концентрационные

перестройки серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ в широком диапазоне концентраций (0.04-6.5 мол.%) ZnO , имеющих два концентрационных порога ~ 5.3 и 6.76 мол.% ZnO в расплаве. Обнаружено, что в спектрах кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, выращенных из расплавов с содержанием ZnO ниже основного концентрационного порога (6.76 мол.% ZnO в расплаве), наблюдаются полосы поглощения с частотами 3470 , 3483 , 3486 см^{-1} , что указывает на разное расположение OH^- -групп в кристалле и о разных значениях квазиупругих постоянных связей O-H в вакантных октаэдрах и в октаэдрах, занятых основными (Li^+ , Nb^{5+}) и легирующими катионами Zn^{2+} . При концентрациях цинка выше основного концентрационного порога в спектре проявляются только полосы поглощения с частотами 3500 и 3527 см^{-1} . Показано, что изменения в спектрах обусловлены скачкообразным уменьшением в области концентрационного порога коэффициента $K_{\text{эфф}}$, изменением механизмов вхождения катионов цинка в структуру кристалла LiNbO_3 и характера комплексных дефектов $V_{\text{Li}}^- \text{-OH}^-$, $\text{Nb}_{\text{Li}} \text{-OH}^-$ и $\text{Zn}_{\text{Nb}}^{3-} \text{-OH}^-$.

ГЛАВА 6. КОМПЛЕКСНЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО РАЗНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ, И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Исследованиям дефектной структуры и свойств кристаллов LiNbO_3 одинарного легирования «нефоторефрактивными» добавками Mg, Zn, Sc, In и др. посвящено большое количество работ, обзоры которых представлены в монографиях [32, 52, 100]. При этом исследования влияния двойного легирования на структуру и физические характеристики кристаллов LiNbO_3 посвящены единичные работы. Существуют немногочисленные данные об изучении кристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Zn}$, показывающее, что при двойном легировании для некоторых концентраций происходит сдвиг края фундаментального поглощения в коротковолновую область и наблюдается улучшение нелинейно-оптических характеристик [210].

Согласно данным работы [32, 100] двойное легирование кристаллов LiNbO_3 «нефоторефрактивными» и «фоторефрактивными» катионами дает возможность более тонко регулировать упорядочение структурных единиц катионной подрешетки, искажение легирующими примесями кислородных октаэдров O_6 , определяющих величину спонтанной поляризации и сегнетоэлектрические свойства кристалла, а также изменять тип и количество дефектов с локализованными электронами, определяющих величину эффекта фоторефракции [32]. Кроме того, при таком подходе монокристалл LiNbO_3 может получиться более композиционно однородным, чем при одинарном легировании [100]. Наличие фотовольтаических активных примесей в виде многозарядных катионов переходных металлов (например, Fe), влияет на композиционную однородность и оптическую стойкость кристалла [32, 188, 193, 197]. Применяя двойное легирование, когда одна из добавок является «фоторефрактивной», возможно создавать материалы для оптики с минимальным временем фоторефрактивного отклика и повышенной стойкостью к оптическому повреждению [211].

В данной главе приводятся результаты исследований комплексных дефектов, обусловленные присутствием OH^- -группы в кристаллах ниобата лития двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\% \text{ MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%):\text{Y}(0.24 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.75$

мас.%):Gd(0.25 мас.%). Оптическая однородность и фоторефрактивные свойства кристаллов исследованы методами лазерной коноскопии в широкоапертурных пучках лазерного излучения, ФИРС и КРС. В кристалле двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%):\text{Y}(0.24 \text{ мас.}\%)$ обнаружено аномально быстрое (менее секунды) раскрытие индикатрисы спекл-структуры ФИРС [137, 163]. В тоже время в кристаллах LiNbO_3 при одинарном легировании другими «нефоторефрактивными» металлическими катионами (Zn^{2+} , Mg^{2+} , Gd^{3+} и др.) раскрытие индикатрисы ФИРС происходит за время ~ 60 сек, что обусловлено особенностями дефектной структуры и фотоэлектрических полей в этих кристаллах [185, 186, 212]. Данные кристаллы могут быть интересны, как нелинейно-оптические материалы с пониженным коэрцитивным полем, для преобразования излучения на периодически поляризованных доменных структурах.

Результаты исследования главы 6, опубликованы в работах [3, 4, 9, 12, 17, 19, 238].

6.1 Комплексные дефекты в кристалле двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\% \text{ MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$, выращенном из гомогенно легированной шихты, полученной с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Fe}$, и их влияние на оптическую и композиционную однородность монокристалла

Монокристаллы двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$ перспективны для голографической записи информации [213]. В работе [214] изучен процесс переноса заряда в кристаллах LiNbO_3 , содержащих легирующую примесь Mg с концентрацией 2.5, 4.7 и 7.4 мол.%, а также примесь Fe от 0.03 до 0.01 мол.%. Экспериментальные результаты показывают, что фотоэлектрический эффект и голографическая чувствительность в этом кристалле, в основном, определяются концентрацией ионов Fe^{2+} и очень слабо зависят от легирования Mg или от отношения Li/Nb. Однако фотопроводимость в кристалле LiNbO_3 значительно увеличивается с повышением концентрации Mg. В работах [213, 215, 216] выполнено исследование термически фиксированных голограмм в монокристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ и монокристалле двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.5$

мол.):Fe(0.1 мол.%), полученных методом прямого легирования расплава. Результаты исследований позволили предположить, что OH⁻-группы в значительной степени отвечают за термическую фиксацию голограмм. Существенной особенностью кристалла LiNbO₃:Mg(5.5 мол.):Fe(0.1 мол.%), исследованном в работе [213] является то, что для этого кристалла концентрация Mg близка к пороговому значению (≈ 5.5 мол.% MgO), а концентрация Fe на порядок больше концентрации Fe в исследованном нами кристалле LiNbO₃:Mg(5.05 мол.% MgO):Fe(0.009 мол.% Fe₂O₃) [215, 216]. Хорошо известно также, что легирующая примесь Mg влияет на параметры линий спектра КРС, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки (см. главу 4) [210, 217, 218]. Особенно заметно это влияние для кристаллов с высоким содержанием магния.

В легированных магнием кристаллах LiNbO₃ атомы водорода располагаются вблизи дефектных центров, содержащих Mg_{Nb}³⁻, образуя комплекс Mg_{Nb}-OH (глава 4). Поэтому положение OH⁻-групп в легированных магнием кристаллах способно изменять проводимость по водороду. Энергия термической активации зависит от легирующей примеси Mg и концентрации водорода. Тепловой отжиг кристалла в вакууме уменьшает концентрацию ионов водорода в кристалле и валентное состояние легирующей примеси железа. Для отожженных в вакууме кристаллов фиксированный голографический распад является термически активированным процессом с энергией активации $E_a = 1.16 \pm 0.03$ эВ, которая существенно отличается от значения 0.95 ± 0.02 эВ, определенного для кристаллов нелегированных магнием [219].

Присутствие в структуре кристалла двойного легирования LiNbO₃:Mg:Fe одновременно «нефоторефрактивных», и «фоторефрактивных» металлических катионов приводит к образованию дефектных комплексов: Fe_{Nb}-OH-Mg_{Li}, Mg_{Li}-Mg_{Nb}-OH. Особенности дефектной структуры исследованного нами кристалла LiNbO₃:Mg(5.05 мол.% MgO):Fe(0.009 мол.% Fe₂O₃) представлены на рисунке 6.1.

Необходимо отметить некоторые особенности технологии монокристаллов LiNbO₃:Mg(5.05 мол.% MgO):Fe(0.009 мол.% Fe₂O₃), влияющие на состоянии его дефектной структуры. Особенность задействованной нами технологии гомогенного легирования заключается в

следующем. При выращивании монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\% \text{ MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$ легирующая добавка Fe специально не вводилась в шихту, а вводили только Mg (см. раздел 2.1.3). Причиной этого является то, что при экстракционной очистке ниобий содержащих фторидно-солянокислых растворов использовали, в качестве экстрагента, органические растворители – диметиламиды карбоновых кислот фракции $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$, которые хорошо экстрагируют железо [220]. Промывка экстрактов с последующей реэкстракцией ниобия водой не избавляет реэкстракты от примеси Fe до значения $<10^{-3}$ мас.%. Вместе с этим, железо, формируя комплексы с органической фазой, возможно, располагается вместе с ней в реэкстрактах, благодаря способности диметиламидов растворяться в водных растворах. Предполагается, что у таких органических соединений способность растворяться понижена, относительно иных экстрагентов и равна 0.05 кг/м^3 [221]. Таким образом, примесь Fe уже присутствует в реэкстракте на ионно-молекулярном уровне в виде комплексов. Добавление оксида магния в реэкстракт дает возможность однородному распределению компонентов в растворе.

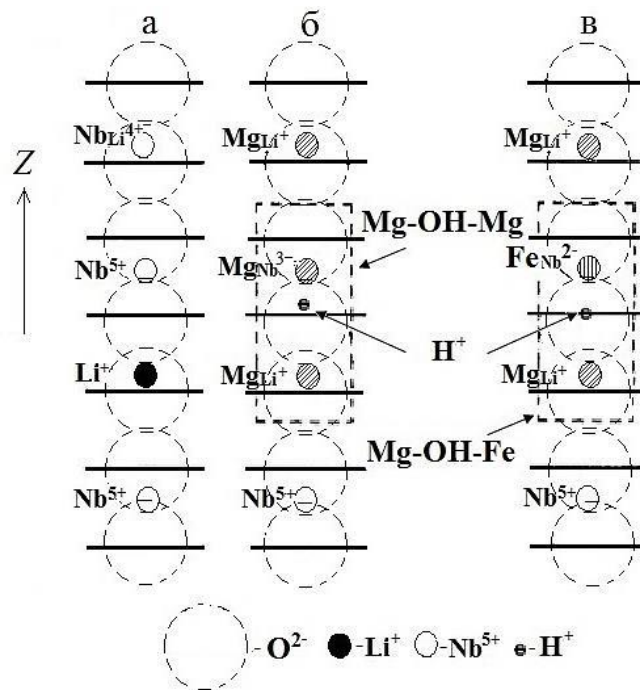


Рисунок 6.1 – Дефектная структура кристаллов: LiNbO_3 конгр. (а) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\% \text{ MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$ (б, в)

Присутствие органических включений, хотя бы в малом количестве, оказывает воздействие на состав расплава на ионные комплексы в нем. Эти комплексы влияют на содержания основных и примесных компонентов, тонкие особенности структуры, некоторые свойства, оптическую и структурную однородность кристалла. В процессе роста кристалла наличие органических комплексов железа может приводить к конкуренции основных (Li^+ , Nb^{5+}) и легирующих катионов за расположение в кислородных октаэдрах вдоль полярной оси. Это влияет на образование точечных и комплексных дефектов в кристаллической структуре [17].

Можно предположить, что такое соперничество наблюдается из-за различных механизмов вхождения и различных коэффициентов распределения (k) основных и допирующих элементов в структуре кристалла LiNbO_3 . Расположение легирующих катионов при этом возможно или в литиевых или в вакантных октаэдрах идеальной структуры [17]. Расчёт k для главных и допирующих катионов в Li-позициях был выполнен в работе [222]:

$$k_{\text{Li}} = C_{\text{Li}}/C_0, \quad (6.1)$$

где C_{Li} – содержание катионов в позициях лития, C_0 – содержание легирующей примеси в расплаве.

На основе данных работы [222] можно сделать вывод о существовании определенной последовательности попадания каждого катиона в литиевую позицию в процессе роста монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$. В структуре любого нестехиометрического кристалла LiNbO_3 литиевых позиций больше и ион лития в кислородном октаэдре имеет связь с ионами кислорода, только с помощью электростатического взаимодействия. В работе [222] показано, что процесс замещения позиций ионов лития более энергетически выгоден, чем процесс замещения позиций ионов ниобия, который имеет четыре прочные ковалентные связи в октаэдре с ионами кислорода. Это является одной из причин, по которой большинство легирующих металлических примесей в кристаллах LiNbO_3 , занимают Li – позиции, а не Nb – позиции.

В работах [32, 104, 107, 109] показано, что с повышением концентрации легирующих металлических добавок с ионными радиусами,

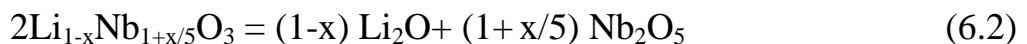
близкими к ионов радиусам ионов $1 < Z < 5$ (Z – заряд иона) одновременно действуют два механизма (упорядочения и разупорядочения) вхождения добавок в структуру конгруэнтного кристалла LiNbO_3 , конкурирующие между собой. При малых концентрациях легирующим катионам с зарядами $< 1 < Z < 5$ энергетически выгодно в первую очередь занимать литиевые кислородные октаэдры, в которых находятся точечные дефекты Nb_{Li} , образуя точечные дефекты Me_{Li} ($\text{Me} - \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$ и др.) и связанные с ними комплексные дефекты, обусловленные наличием водородных связей в кристалле. При этом уменьшение концентрации точечных дефектов Nb_{Li} , при легировании приводит к уменьшению плотности локальных состояний вблизи дна зоны проводимости кристалла («уровней прилипания» [223]), что понижает эффект фоторефракции. Одинарное легирование конгруэнтного кристалла LiNbO_3 магнием повышает композиционную неоднородность кристалла, вызывает смещение края фундаментального поглощения в коротковолновую область, снижение эффекта фоторефракции и величины коэрцитивного поля, особенно при превышении пороговой концентрации 5,5 мол.% MgO по сравнению с номинально чистым конгруэнтным кристаллом [32, 48, 188, 224]. Одинарное легирование железом, наоборот, приводит к изменению края оптического поглощения в область длинных волн до 450 нм, повышает фоторефрактивный эффект и композиционную неоднородность кристалла [32].

При двойном легировании конгруэнтного кристалла LiNbO_3 малыми концентрациями магния и железа (поскольку ион лития связан с ионами кислорода в октаэдре только электростатическим взаимодействием и литиевых позиций много), катиону Mg^{2+} энергетически выгодно, прежде всего, занять именно эту позицию, а катиону Fe^{3+} занять позицию Nb^{5+} , который связан с ионами кислорода в октаэдре четырьмя жесткими ковалентными связями. Таким образом, вхождение легирующих катионов Fe^{3+} в кислородные октаэдры структуры конгруэнтного кристалла LiNbO_3 наиболее вероятно только после вхождения ионов Mg^{2+} в Li-позиции. Это объясняет, почему коэффициент распределения легирующей добавки Fe снижается с добавлением MgO , а именно легирование кристалла LiNbO_3 катионами Mg^{2+} понижает коэффициент вхождения ионов Fe^{3+} с 0.85 до 0.5 [222]. В этом случае также заметно изменяются и параметры элементарной

ячейки: добавление 1 мол.% Fe_2O_3 в сильно легированный кристалл, содержащий 5 мол.% MgO , приводит к увеличению параметров элементарной ячейки кристалла [222]. Таким образом, даже незначительное содержание Fe (0.009 мол.% Fe_2O_3) в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\%):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ может привести к существенным изменениям его дефектной структуры и физических характеристик. При этом есть основания полагать, что сочетание в определенных соотношениях легирующих «нефоторефрактивных» катионов (Zn^{2+} , Mg^{2+}) в кристаллах двойного легирования с «фоторефрактивными» катионами (Fe , Cu и др.) способствует уменьшению электронно-дырочной рекомбинации, уменьшению проводимости и уменьшению фоторефрактивных свойств в кристалле LiNbO_3 при одновременном увеличении его структурной и оптической однородности [110]. Причем катионы магния при концентрациях вблизи и выше порогового значения $\approx 5.5 \text{ мол.}\% \text{MgO}$ наиболее сильно понижают фоторефракцию в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\% \text{MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{Fe}_2\text{O}_3)$ [196]. В этой связи интересно и важно рассмотреть окислительно-восстановительные реакции, происходящие в расплаве ниобата лития, легированном Mg и Fe , и формирование комплексных дефектов $\text{Fe}_{\text{Nb}}\text{-OH-Mg}_{\text{Li}}$ в структуре в процессе роста монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$.

6.2 Окислительно-восстановительные реакции при росте монокристалла двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\% \text{MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{Fe}_2\text{O}_3)$

В исследованиях [164, 165] на основании термодинамического и кинетического поведения номинально чистых расплавов ниобата лития в воздушной атмосфере показано, что в расплаве наблюдаются три реакции:

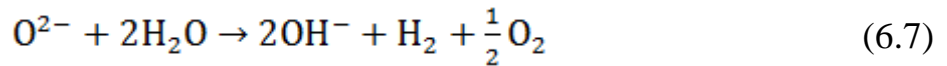


Согласно данным работы [165], в расплаве, находящемся в равновесии, возможно существование семи активных вариантов реакций разложения и образования ионов, возникающие с формированием дефектов: Li^+ , LiO^- , $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{V}_\text{O}^{2-}$, O^{2+} . Принято считать, что окислительно-восстановительные

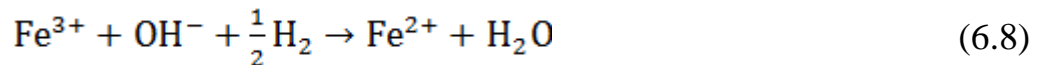
реакции при росте кристалла LiNbO_3 происходят на границе раздела расплав – атмосфера [90,165]:



В общем виде реакцию, возможно, представить таким образом:



Ионы OH^- , появляющиеся в расплаве на основе реакции (6.7), входят в кристаллическую решетку LiNbO_3 во время роста кристалла вместо ионов O^{2-} . Присутствие ионов примеси (в нашем случае Fe) на стыке областей расплав – атмосфера влияет на образование высокотемпературной реакции окислительно-восстановительного типа [90]:



Реакция (6.8) предполагает присутствие катионов Fe^{2+} , в полученном кристалле, наряду с ионами OH^- . Стоит отметить, что в такой реакции ионы OH^- потребляются и воспроизводят ионы Fe^{2+} [4]. В процессе реакции образуются и молекулы H_2O , ввиду того, что активная среда реакции открыта, парциальное давление воды неизменно и ее содержание, в свою очередь, неизменно около границы раздела атмосфера - расплав. Следовательно, во время повышения содержания катионов Fe^{3+} в расплаве все больше OH^- ионов идет на образование ионов Fe^{2+} . Вместе с тем, легирование кристалла катионами Mg^{2+} , уменьшает коэффициент вхождения ионов Fe^{3+} , как показано в работе [222], с 0.85 до 0.5. Этот факт хорошо фиксируется по спектрам ИК-поглощения в области частот валентных колебаний OH^- -групп. Интенсивность линии с частотой 3506 см^{-1} (рисунок 6.2), соответствующая комплексному дефекту $(\text{Fe}^{3+}_{\text{Nb}})^{2-}\text{-OH}^--(\text{Mg}^{2+})_{\text{Li}}^+$ [224], понижается с повышением содержания катионов Mg^{2+} и Fe^{3+} , рисунок 6.2. При этом наши данные хорошо согласуются с данными, полученными в работах [90, 222, 224, 225]. Кроме того, из уравнений (6.1)-(6.3) следует, что

увеличение концентрации Li_2O по отношению к Nb_2O_5 в расплаве, осуществляемое путем уменьшения значения x в уравнении (6.2), будет приводить к понижению концентрации O^{2-} , а, следовательно, уменьшит концентрацию OH^- (реакция 6.8).

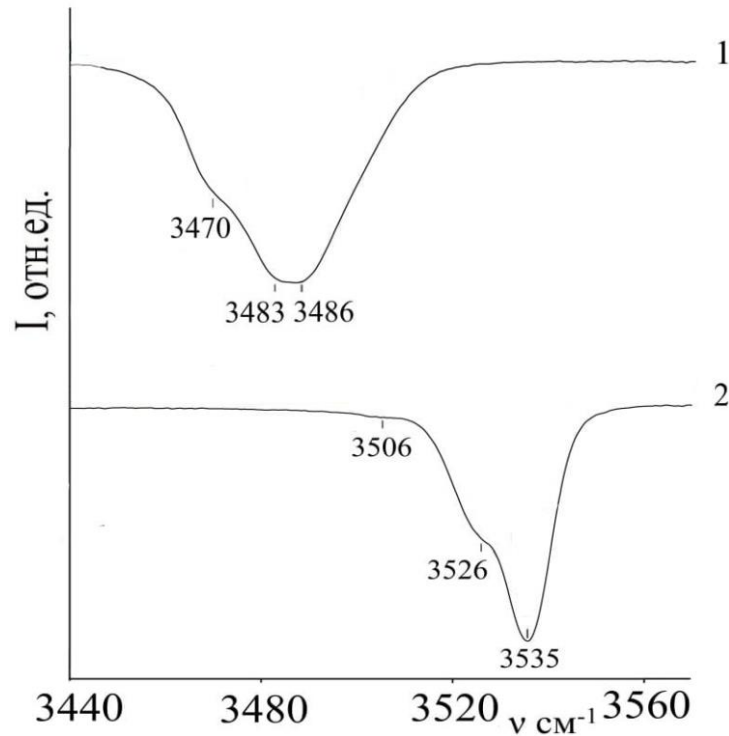


Рисунок 6.2 – Спектры ИК-поглощения в области частот валентных колебаний OH^- -групп монокристаллов LiNbO_3 (1) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\% \text{ MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$ (2) [17]

Концентрация OH^- - групп в кристаллах определена из спектров ИК-поглощения по методу Клавира [190]. Результаты представлены в таблице 6.1. Из таблицы видно, что более высокая концентрация OH^- -групп характерна для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.38 \text{ мол.}\% \text{ MgO})$. Присутствие в прекурсоре $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Fe}$ органических комплексов железа, которые образуются в процессе экстракции ниобия диметиламидами карбоновых кислот фракции $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$ во фторидно-солянокислой среде (см. разд. 2.1.3 и 2.3), может оказывать влияние на выбор структурных позиций катионов при росте кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\% \text{ MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$. Присутствие в катионной подрешетке катионов железа может привести к уменьшению концентрации OH^- -групп в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\% \text{ MgO}):\text{Fe}(0.009$

мол.% Fe₂O₃) по сравнению с кристаллом LiNbO₃:Mg(5.38 мол.% MgO). Таким образом, интегральная интенсивность полосы поглощения OH⁻-группы понижается с ростом отношения основных компонентов в кристалле [4]. При этом должен изменяться также порядок в расположении основных и легирующих катионов вдоль полярной оси кристалла, определяющий величину дипольного момента и спонтанную поляризацию и, следовательно, сегнетоэлектрические свойства кристалла.

Таблица 6.1 – Концентрация OH⁻-дефектов в исследуемых образцах

Обозначение образца	Концентрация дефектов OH ⁻ (C _{OH⁻}), см ⁻³
LiNbO ₃ :Mg(5.05 мол.% MgO):Fe(0.009 мол.% Fe ₂ O ₃)	2.12·10 ¹⁷
LiNbO ₃ :Mg(5.38 мол.% MgO)	2.96·10 ¹⁷

Таким образом, интегральная интенсивность полосы поглощения OH⁻-группы понижается с ростом отношения основных компонентов в кристалле [4]. При этом должен изменяться также порядок в расположении основных и легирующих катионов вдоль полярной оси кристалла, определяющий величину дипольного момента и спонтанную поляризацию и, следовательно, сегнетоэлектрические свойства кристалла.

Схема реакции (6.8) показывает также, что наличие ионов Fe³⁺ в кристалле приводит к уменьшению концентрации OH⁻-групп и увеличению содержания ионов Fe²⁺, что должно повышать фоторефрактивный эффект. Соответственно, реакция (6.8) показывает связь между присутствием OH⁻-групп в структуре кристалла и фоторефрактивным эффектом. В этой связи нами были подробно исследованы комплексные дефекты в кристалле LiNbO₃:Mg(5.05 мол.%):Fe(0.009 мол.%) по спектрам ИК-поглощения в области частот валентных колебаний OH⁻-групп и спектрам КРС в области колебаний внутриоктаэдрических катионов и колебаний кислородных октаэдров, чувствительных к изменению порядка в расположении основных и легирующих катионов вдоль полярной оси.

**6.3 Исследование комплексных дефектов в монокристалле
LiNbO₃:Mg(5.05 мол.% MgO):Fe(0.009 мол.% Fe₂O₃) по спектрам
ИК-поглощения в области частот валентных колебаний ОН-групп
и спектрам КРС**

При концентрациях в кристалле LiNbO₃:Mg:Fe катионов Mg выше второго порогового значения (~ 5.5 мол.% MgO) происходит существенное понижение концентрации литиевых вакантных октаэдров в кристалле (точечных дефектов V_{Li}⁻), поскольку избыток положительного заряда ионов Mg²⁺ в позициях Li⁺ требует компенсации заряда [32, 226]. Таким образом, можно ожидать два вида зарядовой компенсации в кристалле двойного легирования LiNbO₃:Mg(5.05 мол.% MgO):Fe(0.009 мол.% Fe₂O₃). Согласно модели кислородных вакансий, в первом случае вакансии кислорода могут содержать два электрона (то есть образуется дефект F₂-центр [226]), а не один электрон, когда образуется дефект F₁-центр [4]. Согласно данным работы [226], во втором случае примесь Fe³⁺ может занимать позиции ниобия, а не позиции лития. Результаты исследования [226], позволяют сделать вывод, что введение новых электронных центров в виде многозарядных ионов железа в кристалл LiNbO₃:Mg:Fe при высоком содержании магния (> 5 мол.% MgO) понизит концентрацию глубоких электронных ловушек и сечение захвата электронов катионами Fe³⁺, поскольку точечный дефектный центр (Fe³⁺_{Nb})²⁻ с эффективным зарядом -2 не является электронной ловушкой. При этом ионы Fe²⁺, образовавшиеся во время роста кристалла LiNbO₃:Mg:Fe (реакция 6,7), являются уже заполненными электронными ловушками. Они не участвуют в процессе формирования фоторефрактивного эффекта [4]. В этом случае, а данные работы [214] свидетельствуют об этом, значение переноса энергии для полосы поглощения при 2.6 эВ, соответствующей комплексному дефекту Fe²⁺-Nb⁵⁺, не изменяется в кристалле LiNbO₃:Mg:Fe. Таким образом, фотогальванические свойства ионов Fe²⁺ в кристалле LiNbO₃ при концентрациях выше второго порогового значения не зависят от легирования магнием [4]. Это согласуется с литературными данными [214, 227]

На рисунке 6.2 приведены спектры ИК-поглощения в области частот валентных колебаний ОН-групп кристаллов LiNbO₃_{конгр.} и LiNbO₃:Mg(5.05

мол.%):Fe(0.009 мол.%). Видно, что в спектре кристалла LiNbO_3 _{конгр.} имеется три полосы поглощения с частотами 3470, 3483 и 3486 см^{-1} . Спектр кристалла LiNbO_3 :Mg(5.05 мол.% MgO):Fe(0.009 мол.% Fe_2O_3) в области частот валентных колебаний ОН-групп сильно (\approx на 50 см^{-1}) смещен в область высоких частот, но и в нем происходит расщепление полосы поглощения на три компонента с частотами 3506, 3526, 3535 см^{-1} .

Многие свойства кристалла одинарного легирования LiNbO_3 :Me (Me – легирующий элемент) кардинально изменяются вблизи пороговой концентрации легирующей примеси. Это происходит вследствие того, что при прохождении пороговой концентрации существенно изменяется механизм вхождения легирующего катиона в структуру кристалла и состояние его вторичной структуры. Прежде всего, изменяется состояние дефектности катионной подрешетки. Вблизи пороговой концентрации (5.5 мол.% MgO) катионы магния замещают катионы ниобия, располагающиеся в положении лития идеальной структуры кристалла (Nb_{Li}), что приводит к перестройке комплексных дефектов. Поскольку точечные дефекты Nb_{Li} считаются глубокими электронными ловушками, то уменьшение их концентрации в кристалле уменьшает фоторефракцию. [32, 52]. Когда содержание легирующих катионов магния в кристалле мало, то мала и концентрация комплексных дефектов, связанных с ними, обусловленных наличием водородных связей. Катионы магния имеют положительный заряд и, следовательно, не притягивают атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью [87]. Однако, когда количество легирующей примеси в кристалле велико, то вблизи и выше второго порогового значения, допирующие катионы становятся дефектами с отрицательным зарядом (например, как дефекты $\text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}$) в кристаллической решетке. Данные дефекты уже способны привлечь атомы водорода, создавая новые водородные связи с кислородом [87].

Расположение атомов водорода, связанных с атомом кислорода водородной связью, на длинных О-О связях (336 пм) приводит к существенно более высокой частоте валентных колебаний ОН-групп, чем их расположение на более коротких связях [86, 218]. При этом, по нашему мнению, вклад в различие частот (и, соответственно, в значение квазиупругих постоянных связей О-Н) в спектре конгруэнтного кристалла и

кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\% \text{ MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$ может вносить также различие электроотрицательностей [Mg^{2+} (~ 1.3) и Fe^{3+} (~ 1.8)], и ионных радиусов основных и легирующих катионов [177]. Согласно данным работы [177], полосы поглощения в ИК-спектре по частоте будут близки друг другу и будут значительно перекрываться, если радиус катиона легирующей добавки близок к радиусу основных катионов Li^+ и Nb^{5+} . В противном случае полосы поглощения будут отделены друг от друга. Многозарядные катионы Fe^{3+} имеют больший ионный радиус (0.67 \AA), чем радиусы ионов Mg^{2+} (0.65 \AA), Li^+ (0.66 \AA) и Nb^{5+} ($0,66 \text{ \AA}$) [228]. Все это приводит к сдвигу в высокочастотную область частот валентных колебаний ОН-групп в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$, рисунок 6.2, что свидетельствует о большем значении квазиупругих постоянных связей О-Н и о большем «возмущении» кислородных октаэдров O_6 легированных кристаллов по сравнению с октаэдрами в конгруэнтном кристалле LiNbO_3 .

В работе [225] показано, что при содержании катионов магния в кристалле LiNbO_3 ниже первой пороговой концентрации ($\sim 3.0 \text{ мол.}\% \text{ MgO}$), большая часть ионов Mg^{2+} и ионов Fe^{3+} будут вытеснять дефекты Nb_{Li} , создавая дефектные центры $(\text{Mg}_{\text{Li}})^+$ и $(\text{Fe}_{\text{Li}})^{2+}$. В нашем случае, с ростом содержания легирующей примеси Mg^{2+} , в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\% \text{ MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$ некоторые ионы Fe^{3+} будут замещены ионами Mg^{2+} из позиций лития [4]. Тогда ионы Fe^{3+} начинают вытеснять ионы $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+}$ из основных позиций в идеальной стехиометрической структуре, образуя новые дефектные центры $(\text{Fe}_{\text{Nb}}^{3+})^{2-}$. С достижением содержания легирующей добавки магния второго концентрационного порога ($\sim 5.5 \text{ мол.}\% \text{ MgO}$) большая часть всех точечных дефектов структуры Nb_{Li} замещается катионами Mg^{2+} . При дальнейшем повышении концентрации катионы Mg^{2+} будут располагаться в положении катионов лития и ниобия идеальной стехиометрической структуры, создавая точечные дефекты Mg_{Li}^+ и $\text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}$, которые сформируют самокомпенсирующиеся пары $\text{Mg}_{\text{Li}}^+ - \text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}$. Ввиду того, что такие пары в значительной степени притягивают атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, то атом водорода из комплексного дефекта $\text{V}_{\text{Li}}^- - \text{OH}^-$, будет выходить и формировать с самокомпенсирующейся парой новый комплексный дефект $\text{Mg}_{\text{Li}}^+ - \text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-} - \text{OH}^-$. Этому дефекту в ИК спектре поглощения соответствуют полосы с частотами

~ 3526 и 3535 см^{-1} . Образование подобных комплексных дефектов должно привести к увеличению частоты валентных колебаний OH^- - групп вследствие увеличения жесткости связи О-Н в дефекте $\text{Mg}_{\text{Li}}^+ - \text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-} - \text{OH}^-$, рисунок 6.2. В то же время, дефектные центры $(\text{Fe}_{\text{Nb}}^{3+})^{2-}$, притягивают к себе атомы водорода, формируя дефектный комплекс $\text{Fe}_{\text{Nb}}^{2-} - \text{OH}^- - \text{Mg}_{\text{Li}}^+$, которому, вероятно, соответствует полоса поглощения с частотой 3506 см^{-1} [4].

Образование указанных выше комплексных дефектов с железом, может привести к более низкому значению основного концентрационного порога в кристаллах двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Me}:\text{Fe}$, чем в кристаллах одинарного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ (Me-легирующий элемент Mg^{2+} , Zn^{2+} и др.) [225]. Таким образом, есть основания полагать, что значение второго (при 5.5 мол.% MgO) концентрационного порога в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Me}:\text{Fe}$ может быть ниже, чем в кристаллах одинарного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ при использовании для выращивания кристалла гомогенно легированной шихты, поскольку такая шихта содержит ионы железа. В процессе роста кристалла из шихты, полученной с использованием метода гомогенного легирования Nb_2O_5 , коэффициент распределения легирующей примеси $K_p > 1$ [100]. Это значит, что данным методом возможно ввести меньшую пороговую концентрацию примеси, но ее распределение в структуре кристалла будет соответствовать пороговому значению в кристалле, полученному методом прямого легирования.

На рисунке 6.3 представлены спектры оптического поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\% \text{ MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.38 \text{ мол.}\% \text{ MgO})$. Из рисунка 6.3 видно, что край фундаментального поглощения кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\% \text{ MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$ характеризуется более крутым подъемом по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$, что свидетельствует о его более высокой композиционной однородности по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$ [9]. Этому факту можно дать следующее объяснение. Кристалл LiNbO_3 имеет кислородно-октаэдрическую структуру. Вокруг каждого иона кислорода O^{2-} располагается два иона Li^+ , два иона Nb^{5+} и две вакансии (V) [190]. Согласно данным [190], край фундаментального оптического поглощения определяется энергией валентного электронного перехода из $2p$ орбитали ионов кислорода на $4d$ орбиталь ионов Nb, чувствительного к

легирующим примесям [6]. Как известно, энергия валентного электронного перехода ионов кислорода оказывает влияние на положение края фундаментального оптического поглощения [196]. При этом, если количество ионов легирующей примеси увеличивается, то поляризующая способность ионов кислорода так же увеличивается. Когда легирующие ионы Mg^{2+} включаются в кристаллическую решетку кристалла $LiNbO_3:Mg(5.05 \text{ мол.}\% MgO):Fe(0.009 \text{ мол.}\% Fe_2O_3)$, часть ионов занимает позиции ионов Nb^{5+} после замены всех позиций, в которых находится дефекты Nb_{Li} . Данное замещение приведет к искажению электронного облака ионов кислорода и кислородных октаэдров O_6 , которое будет увеличиваться с увеличением концентрации легирующей добавки и приведет к изменению края поглощения в область длинных волн [190].

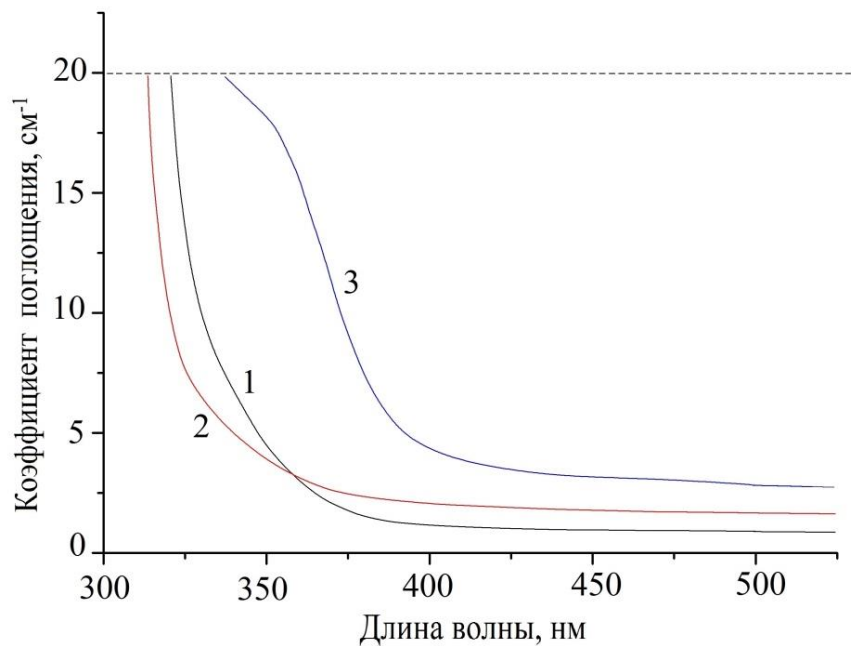


Рисунок 6.3 – Спектры оптического поглощения кристаллов $LiNbO_3$:
 1 – $LiNbO_{3\text{конгр.}}$, 2 – $LiNbO_3:Mg(5.38 \text{ мол.}\% MgO)$, 3 – $LiNbO_3:Mg(5.05 \text{ мол.}\% MgO):Fe(0.009 \text{ мол.}\% Fe_2O_3)$

На рисунке 6.4 приведены спектры КРС кристаллов $LiNbO_{3\text{конгр.}}$ и $LiNbO_3:Mg(5.05):Fe(0.009 \text{ мол.}\%)$ в области $20-1000 \text{ см}^{-1}$ в геометриях рассеяния $Y(ZZ)Y$ и $Y(ZX)Y$, полученные в работе [192]. В данных геометриях рассеяния активны фононы $A_1(TO)$ и $E(TO)$ [32, 229]. В таблице 6.2 приведены значения частот и ширин полос экспериментально наблюдаемых линий. Из рисунка 6.4 и таблицы 6.2 следует, что практически

все линии в спектре КРС кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ заметно шире, чем соответствующие линии в спектре конгруэнтного кристалла.

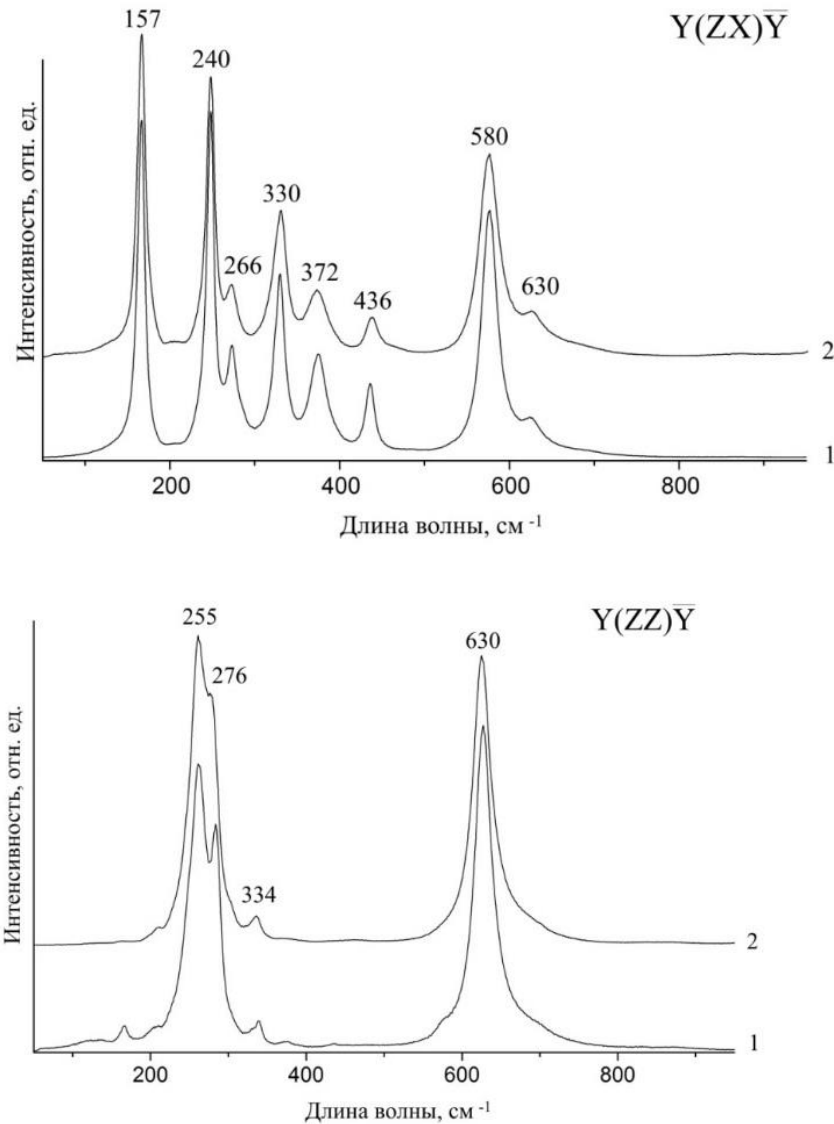


Рисунок 6.4 – Спектры КРС кристаллов LiNbO_3 конгр. и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\% \text{ MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$ в геометриях рассеяния $Y(ZX)Y$ и $Y(ZZ)Y$ [192]

Линии с частотами 576 см^{-1} ($E(\text{TO})$) и 630 см^{-1} ($A_1(\text{TO})$), отвечающие, соответственно дважды вырожденным и полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров имеют наибольшее уширение (таблица 6.1). Данные изменения свидетельствуют о заметном возмущении октаэдров O_6 легирующими катионами. Линии, которым соответствуют частоты 255 и 276 см^{-1} , отвечающие полносимметричным ($A_1(\text{TO})$) колебаниям

внутриоктадрических катионов вдоль полярной оси, так же шире в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\% \text{ MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$, что указывает на большой беспорядок в катионной подрешетке легированного кристалла, по сравнению с конгруэнтным кристаллом.

Таблица 6.2 – Значения частот (ν) и ширин (S) линий в спектрах КРС монокристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\% \text{ MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$, $T = 293 \text{ K}$)

$\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$				$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\% \text{ MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$			
$E(\text{TO})$		$A(\text{TO})$		$E(\text{TO})$		$A(\text{TO})$	
$\nu, \text{см}^{-1}$	$S, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$S, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$S, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$S, \text{см}^{-1}$
156	12	256	22	157	12	255	26
240	11	276	14	240	12	276	17
268	14	331	15	266	14	334	16
280	12	630	25			630	29
324	13			330	20		
371	23			372	27		
393	14						
434	14			436	17		
576	15			580	27		
				630	47		
876	30						

6.4 Комплексные дефекты в структуре монокристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24 \text{ мас.}\%):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25 \text{ мас.}\%):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$, полученных методом прямого легирования расплава, и их влияние на оптическую и композиционную однородность монокристалла

Спектры ИК-поглощения в области частот валентных колебаний OH^- -групп кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24 \text{ мас.}\%):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25 \text{ мас.}\%):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$, представлены на рисунке 6.5. Видно, что ИК-спектры кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24 \text{ мас.}\%):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$ аналогичны, что указывает на схожие особенности формирования в структуре OH^- -групп. В спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24 \text{ мас.}\%):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$, подобно спектру $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$, проявляются три полосы поглощения с частотами 3470, 3482 и 3486 см^{-1} . Спектр кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25 \text{ мас.}\%):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$ смещен ($\sim 50 \text{ см}^{-1}$) в область высоких частот и кроме того, в нём наблюдаются только две полосы с частотами 3526, 3535 см^{-1} .

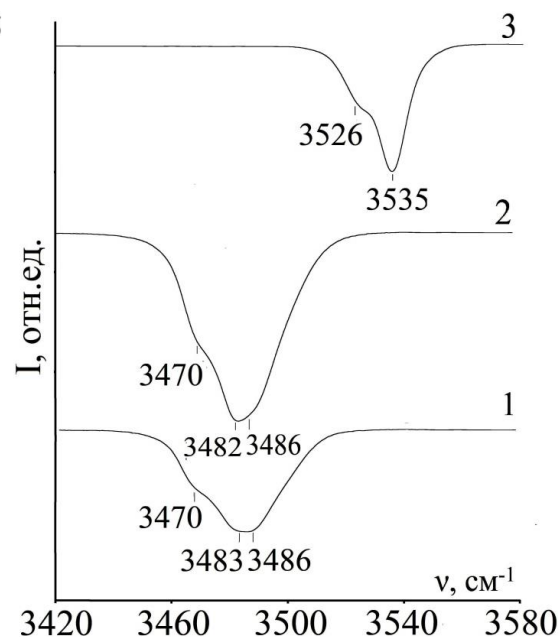


Рисунок 6.5 – Спектры ИК-поглощения монокристаллов ниобата лития в области частот валентных колебаний OH^- -групп: 1 – $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$, 2 – $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24 \text{ мас.}\%):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$, 3 – $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25 \text{ мас.}\%):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$. $T=293 \text{ К}$ [12]

Состояние дефектности катионной подрешетки кристаллов LiNbO_3 , распределение основных и легирующих катионов по октаэдрам можно исследовать с помощью полнопрофильного рентгеноструктурного анализа и вакансионных сплит-моделей [83, 180, 184, 230-233]. На основе рассуждений, предложенных в исследованиях [184, 231, 233], в работе [232], проведено исследование последовательного чередования структурных единиц катионной подрешетки кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24 \text{ мас.}\%):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$ относительно кристалла конгруэнтного состава. Было установлено, что в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$ катионы Y^{3+} , вытесняя катионы Nb^{5+} в ниобиевом положении, приводят к тому, что катионы Nb^{5+} входят не только в литиевые, но и в вакантные октаэдры, что увеличивает беспорядок в катионной подрешетке вдоль полярной оси и существенно «возмущает» кислородные октаэдры O_6 , поскольку ионный радиус Y^{3+} (0.106 нм) намного больше ионного радиуса Nb^{5+} (0.068 нм). При этом, согласно данным работы [232] в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$, происходит повышение периода a элементарной ячейки до 0.5154 нм относительно номинально чистого кристалла конгруэнтного состава. Для кристалла конгруэнтного состава период a составляет 0.5149, а период c – 0.13867 нм [32].

Факт увеличения периода a элементарной ячейки при легировании иттрием является необычным, поскольку разупорядочение структурных единиц катионной подрешетки, вызываемое другими металлическими катионами, увеличивает только период c элементарной ячейки. Причем, при легировании конгруэнтного кристалла LiNbO_3 иттрием период c уменьшается до 0.13859 нм, т.е. происходит аномальное сжатие структуры в направлении полярной оси кристалла [232]. Есть основания полагать, что аномальное расширение решетки в направлении периода a при одновременном сжатии вдоль полярной оси c вызвано особенностями локализации катионов иттрия, обладающих большим ионным радиусом, в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$, а также спецификой комплексных дефектов, обусловленной особенностями формирования водородных связей в структуре легированного кристалла [12].

Согласно модели литиевых вакансий [32], в кристаллической решетке конгруэнтного кристалла LiNbO_3 находятся ~ 1 мол.% точечных дефектов Nb_{Li} и ~ 4 мол.% точечных дефектов V_{Li} [32]. При этом дефекты (V_{Li}^-) с

отрицательным зарядом, будут притягивать атомы водорода, связанные с атомом кислорода водородной связью, которые находятся на О-О связях (336 пм). Соответственно, в структуре ниобата лития образуются комплексные дефекты $(V_{Li})^- - OH^-$, которым в ИК-спектре поглощения конгруэнтного кристалла и кристалла $LiNbO_3:Y(0.24):Mg:(0.63 \text{ мас.}\%)$ отвечают полосы с частотами 3483, 3486 и 3482, 3486 см^{-1} , рисунок 6.5. Согласно данным работ [86, 176, 218], на особенности формирования комплексных дефектов и расположение полос поглощения в спектрах ИК-поглощения в области частот валентных колебаний водородных связей в кристаллах $LiNbO_3$ двойного легирования влияет заряд, ионный радиус, концентрация и позиция легирующих примеси в катионной подрешетке. При этом данные работ [32, 176, 180] указывают, что при концентрациях магния ниже первого концентрационного порога ($< 3.0 \text{ мол.}\% \text{ MgO}$) катионы Mg^{2+} замещают только дефекты Nb_{Li} , (ионы Nb^{5+} , располагающиеся в позициях лития идеальной структуры стехиометрического состава). Когда концентрация легирующей добавки приближается ко второму концентрационному порогу ($\sim 5.5 \text{ мол.}\% \text{ MgO}$ в расплаве), катионы Mg^{2+} начинают замещать, как дефекты Nb_{Li} , так и катионы Nb^{5+} , располагающиеся в позициях ниобия идеальной структуры, образуя дефектные центры Mg_{Li}^+ и Mg_{Nb}^{3-} [32, 87, 176, 218]. Дефектные центры Mg_{Li}^+ и Mg_{Nb}^{3-} создают самокомпенсирующиеся пары $Mg_{Li}^+ - Mg_{Nb}^{3-}$, которые обладают повышенной силой притяжения для атома водорода. Таким образом, атомы водорода покинут дефектный комплекс $(V_{Li})^- - OH^-$ и будут принимать участие в формировании нового комплекса $Mg_{Li}^+ - Mg_{Nb}^{3-} - OH^-$, которому соотносятся полосы поглощения с частотами 3526 и 3535 см^{-1} , рисунок 6.5, кривая 3 [12].

В кристаллах $LiNbO_3$ двойного легирования, согласно данным работы [218], при концентрациях Mg^{2+} выше второго порогового значения большая часть легирующих трехвалентных катионов (Me^{3+}) располагается в произвольных, а не в определенных позициях в кристаллической решетке. Результаты работы [234] свидетельствуют о том, что легирующие трехвалентные катионы даже частично не замещают точечные дефекты Nb_{Li} , V_{Li} , а также катионы ниобия, расположенные в основных позициях идеальной структуры кристалла. В ИК-спектре будут отсутствовать полосы поглощения, соответствующие новым комплексным дефектам,

обусловленным наличием OH^- -группам в кристалле. Легирующие трехвалентные катионы Me^{3+} в комплексном дефекте Mg-OH-Me^{3+} могут замещать либо позиции Li , либо позиции Nb [234]. Аналогичное поведение проявляется у избыточных катионов ниобия в кристалле LiNbO_3 _{конгр.}. С этой точки зрения, можно, объяснить сходство спектров ИК-поглощения кристалла LiNbO_3 _{конгр.} и кристалла двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$, рисунок 6.5, кривые 1 и 2.

Рисунок 6.5 иллюстрирует, что спектр ИК-поглощения кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$ смещен \approx на 50 см^{-1} в высокочастотную область, относительно спектров конгруэнтного кристалла LiNbO_3 _{конгр.} и кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$. Радиус иона и атомный вес легирующей примеси влияет на частоты ИК-спектров. Ионный радиус основных компонентов Gd , Nb , Li , Y , в исследуемых кристаллах, имеет значение 0.111, 0.068, 0.066, 0.106 нм соответственно. Атомный вес элементов равен 157, 92, 7, 89, соответственно. Катион Gd^{3+} , имея больший ионный радиус относительно Y^{3+} , при встраивании в кристаллическую решетку способен расширить кислородный октаэдр (увеличить расстояние между атомами кислорода). Согласно, данным работы [235], увеличение расстояния O-O приводит к увеличению частоты валентных колебаний OH^- -групп, что наблюдается нами экспериментально, рисунок 6.5 [12].

В спектре КРС кристалла LiNbO_3 в геометрии рассеяния $X(ZX)Y$ в отсутствие фоторефракции возможно проявление только линий, соответствующих колебаниям $E(TO)$ типа симметрии [32]. Появление линий, соответствующих $A_1(TO)$ колебаниям кристаллической решетки, запрещенных правилами отбора в этой геометрии возможно вследствие фоторефракции [237, 238]. На рисунке 6.6 представлены спектры КРС кристаллов LiNbO_3 _{конгр.}, $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$ в геометрии рассеяния $X(ZX)Y$, полученные в работе [32]. Видно, что в спектре присутствует линия с частотой 635 см^{-1} , соответствующая запрещенным в данной геометрии рассеяния колебаниям кислородных октаэдров $A_1(TO)$ типа симметрии. Наибольшее значение интенсивности этой линии проявляется в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24 \text{ мас.}\%):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$, что свидетельствует о большем фоторефрактивном эффекте в этом кристалле при мощности лазерного

излучения в 250 мВт, относительно кристаллов LiNbO_3 конгр. и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$.

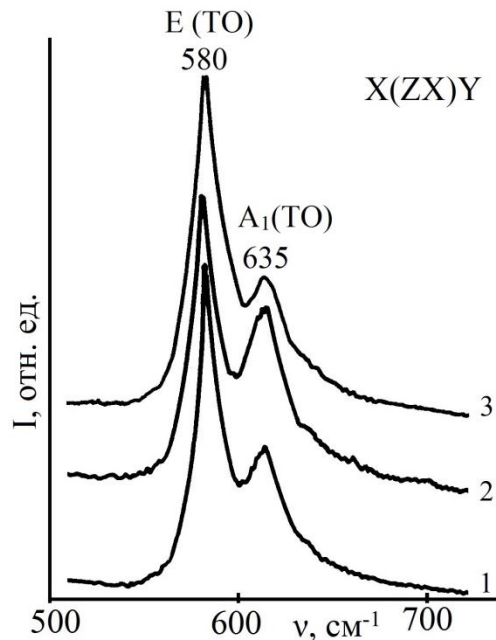


Рисунок 6.6 – Фрагменты спектров КРС монокристаллов ниобата лития в области колебаний кислородных октаэдров. 1 – LiNbO_3 конгр., 2 – $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24 \text{ мас.}\%):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$, 3 – $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25 \text{ мас.}\%):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$. ($P=250 \text{ мВт}$, $\lambda_0=514.5 \text{ нм}$). $T=293 \text{ К}$ [32]

6.5 Коноскопические картины и картины ФИРС кристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\%):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24 \text{ мас.}\%):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25 \text{ мас.}\%):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$

Коноскопические картины монокристаллов, полученные методом лазерной коноскопии, при мощностях лазерного излучения 1 и 90 мВт изображены на рисунке 6.7 (а) [163]. При мощности 1 мВт коноскопические картины исследованных монокристаллов соответствуют одноосным кристаллам. Повышение мощности лазерного излучения до 90 мВт (рисунок 6.7(4)), приводит к уменьшению контраста и увеличению размытости коноскопической картины кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$. Для коноскопической картины этого кристалла характерно появление также слабой оптической двуосности, вследствие интерференционных аномалий.

На рисунке 6.7 (б) приведены картины ФИРС кристаллов LiNbO_3 _{конгр.} и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ [163]. Даже при сравнительно высокой мощности излучения 160 мВт не наблюдается фоторефрактивного отклика, индикатриса ФИРС не раскрывается и фиксируется лишь круговое рассеяние на статических структурных дефектах. Угол рассеяния не превышает трех градусов. Картина рассеяния обладает округлой формой, которая не изменяется с течением времени эксперимента. Для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ полученная спекл-структура картины ФИРС необычна. Этот результат можно объяснить тем, что катионы Mg^{2+} уже при таких концентрациях практически полностью подавляют эффект фоторефракции в этом кристалле. Эффект фоторефракции практически отсутствует в кристалле двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}(0.0036):\text{Mg}(0.86 \text{ мас.}\%)$ и это говорит о том, что «фоторефрактивные» катионы Fe в столь малых концентрациях в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$ не оказывают такого влияния на эффект фоторефракции, как в кристаллах конгруэнтного состава, легированных исключительно Fe [212].

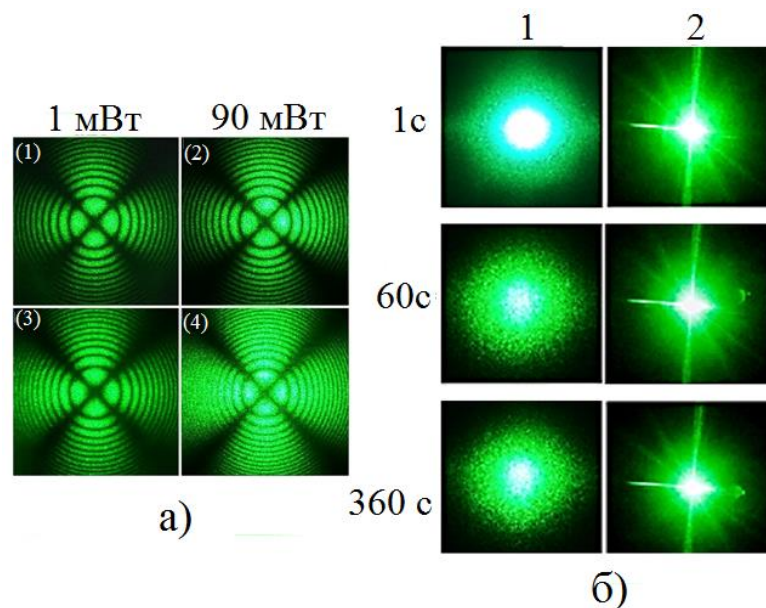


Рисунок 6.7 – Коноскопические картины кристаллов (а) – (1), (2) – LiNbO_3 _{конгр.}; (3), (4) – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\%):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$; $\lambda = 532 \text{ нм}$. $P = 1$ и 90 мВт . Картины ФИРС (б) 1 – LiNbO_3 _{конгр.}; 2 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\%):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$, $\lambda = 532 \text{ нм}$. $P = 160 \text{ мВт}$ [163]

На рисунке 6.8 (а) приведены коноскопические картины кристаллов LiNbO_3 _{конгр.}, $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75)$. Коноскопические картины кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$, как при мощности лазерного излучения в 1 мВт, так и при мощности в 90 мВт, имеют признаки, характерные для двусосных кристаллов, а именно – слабые деформации изохром и «мальтийского креста» с его просветлением и разрывом на две части в центре поля зрения. При этом изохромы приобретают слабую эллиптичность, сохраняя правильную геометрическую форму [12, 163].

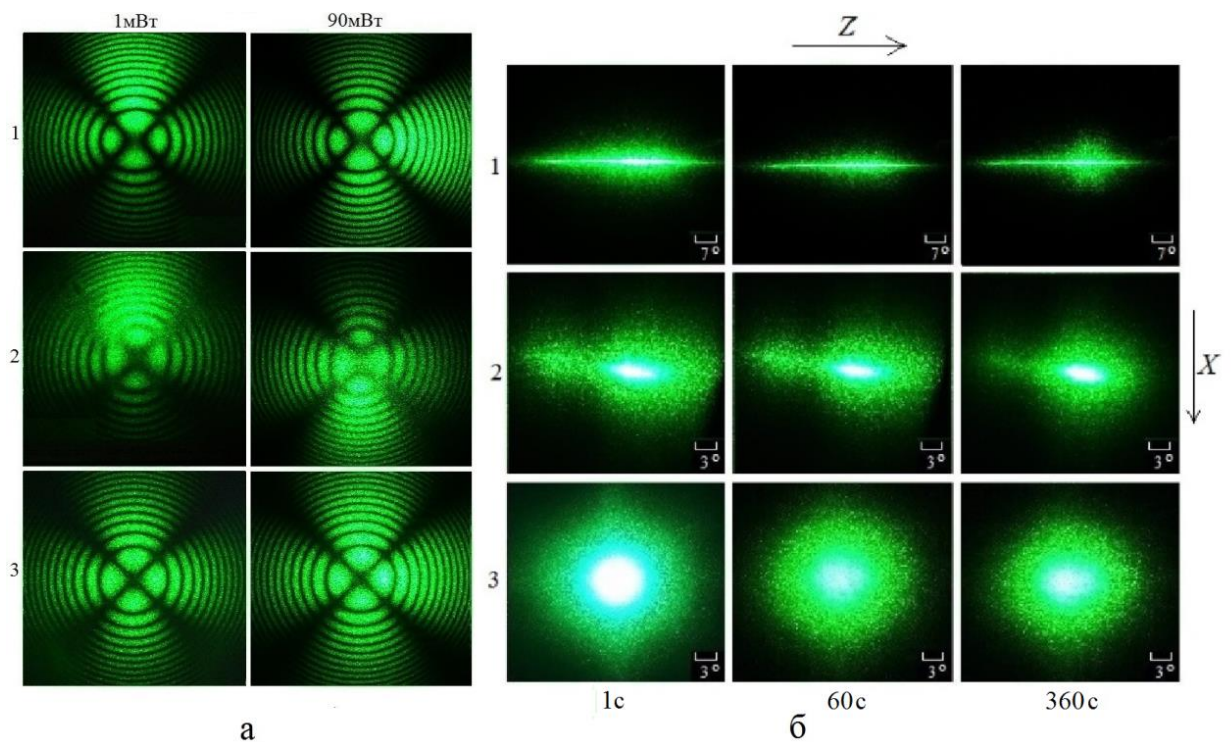


Рисунок 6.8 – а – коноскопические картины ($P=1 \text{ мВт}$, $\lambda_0 = 632.8 \text{ нм}$; $P=90 \text{ мВт}$, $\lambda_0 = 532.0 \text{ нм}$), б – картины ФИРС ($P=160 \text{ мВт}$, $\lambda_0 = 514.5 \text{ нм}$) кристаллов ниобата лития. 1 – $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$, 2 – $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$, 3 – LiNbO_3 _{конгр.}. $T=293 \text{ К}$ [163]

Рисунок 6.8 (б) показывает, что даже при мощности 160 мВт фоторефрактивный отклик в кристалле LiNbO_3 _{конгр.} отсутствует, индикатриса спекл-структуры ФИРС не раскрывается и проявляется только круговое рассеяние. В тоже время для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$ наблюдается трехслойная спекл-структура ФИРС. При этом существенной особенностью является необычно быстрое

раскрытие спекл-структуры индикатрисы ФИРС со временем. На картине ФИРС для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$ уже в первую же секунду облучения появляется сильно вытянутый центральный слой (лазерное пятно). При этом форма второго слоя ФИРС не повторяет форму лазерного пятна (первого слоя ФИРС) и, кроме того, меньший лепесток восьмерки, аномально, по сравнению с другими кристаллами, раскрывается в направлении полярной оси. Причем меньший лепесток со временем постепенно уменьшается в размерах, рисунок 6.8.

Стоит отметить, что при этом форма центрального пятна (лазерное пятно) практически не изменена. Такая необычная форма раскрытия индикатрисы ФИРС в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$ связана с проявлением небольшой аномальной двуосности, проявляющейся на коноскопических картинах. При этом наблюдается понижение аномальной двуосности, выражающейся в уменьшении меньшего лепестка восьмерки со временем (рисунок 6.8 (2)), из-за эффекта «залечивания» дефектов лазерным излучением. Все слои картины ФИРС кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$ имеют вытянутую форму вдоль полярной оси кристалла, рисунок 6.9 (1). Необычным является и то, что спекл-структура индикатрисы ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$, раскрывается достаточно быстро, в течение первой секунды облучения кристалла лазером (рисунок 6.8 б (2)), что связано, согласно данным работ [185,186], с особенностями фотоэлектрических полей. В тоже время для всех исследованных кристаллов LiNbO_3 одинарного легирования, раскрытие индикатрисы ФИРС происходит за время больше 60 с.

Выводы главы 6

1. Проведен анализ особенностей вхождения легирующих катионов Mg^{2+} и Fe^{3+} в структуру кристалла двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$, выращенного из шихты, синтезированной с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}(0.912):\text{Fe}(0.009 \text{ мас.}\%)$. Установлено, что коэффициент вхождения ионов Fe^{3+} уменьшается вследствие присутствия в кристалле катионов Mg^{2+} . Даже незначительное содержание катионов Fe в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$ вызывает изменение параметров элементарной

ячейки кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$ и «возмущение» кислородных октаэдров, что приводит к изменению оптических свойства кристалла.

2. В спектрах ИК-поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\%):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$ в области частот валентных колебаний OH^- -групп проявляются три полосы поглощения. При этом ИК-спектр поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ смещен в область высоких частот ($\approx 50 \text{ см}^{-1}$). Показано, что это обусловлено наличием в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ комплексных дефектов вида $\text{Fe}_{\text{Nb}}-\text{OH}-\text{Mg}_{\text{Li}}$ и $\text{Mg}_{\text{Li}}-\text{Mg}_{\text{Nb}}-\text{OH}$, а в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25 \text{ мас.}\%):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$ – комплексных дефектов $\text{Mg}_{\text{Li}}-\text{Mg}_{\text{Nb}}-\text{OH}$.

3. Выполнен анализ механизмов образования комплексных дефектов, обусловленных наличием водородных связей, в кристалле двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$. Показано, что при образовании комплексных дефектов ($\text{Fe}_{\text{Nb}}-\text{OH}-\text{Mg}_{\text{Li}}$ и $\text{Mg}_{\text{Li}}-\text{Mg}_{\text{Nb}}-\text{OH}$) происходит расширение кислородных октаэдров вдоль кристаллографической оси a , и одновременное сужение вдоль оси c (полярная ось). Показано, что присутствие в спектре полосы поглощения с частотой 3506 см^{-1} связано с образованием комплексного дефекта $(\text{Fe}^{3+}_{\text{Nb}})^{2-}-\text{OH}-(\text{Mg}^{2+}_{\text{Li}})^+$, а полос поглощения с частотами 3526 и 3535 см^{-1} – комплексного дефекта $(\text{Mg}^{2+}_{\text{Li}})^+-(\text{Mg}^{2+}_{\text{Nb}})^{3-}-\text{OH}$.

4. По спектрам КРС показано, что кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$ при мощности возбуждающего лазерного излучения в 250 мВт обладает большим фоторефрактивным эффектом, чем кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$ и конгруэнтный кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$. При этом для обоих кристаллов характерно необычно быстрое раскрытие во времени (в течение первой секунды облучения кристалла лазерным излучением) спекл-структуры индикатрисы ФИРС. Это явление, возможно, связано с особенностями формирования фотоэлектрических полей (фотовольтаического и диффузионного) в кристалле и нуждается в проведении дальнейших исследований.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. По технологии НТТSSG из конгруэнтного расплава с добавлением флюса ~ 6.0 мас.% K_2O на ростовых установках «Кристалл-2» можно получать близкие по составу к стехиометрическим ($Li/Nb \approx 1$) кристаллы $LiNbO_{3\text{стех.}}$ (6.0 мас.% K_2O) приблизительно с такой же дефектностью подрешетки атомов водорода, как и в «стехиометрических» кристаллах $LiNbO_{3\text{стех.}}$, выращенных из расплава, содержащего ~ 58.6 мол.% Li_2O , но значительно превосходящие кристаллы $LiNbO_{3\text{стех.}}$ по общей оптической и структурной однородности.

2. Показано, что по совершенству подрешетки атомов водорода, связанных с атомами кислорода водородной связью, «стехиометрические» кристаллы $LiNbO_{3\text{стех.}}$ (6.0 мас.% K_2O), исследованные в данной работе, уступают западным аналогам. В структуре «стехиометрических» кристаллов, полученных зарубежными авторами [51], существует только одна позиция, которую мог бы занять атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью. Данной позиции в ИК-спектре соответствует полоса с частотой 3466 см^{-1} . Кристаллы $LiNbO_{3\text{стех.}}$ (6.0 мас.% K_2O) имеют три позиции для локализации атомов водорода, связанного с атомом кислорода водородной связью. Этим позициям соответствуют три полосы в ИК-спектре поглощения с частотами 3465, 3480 и 3488 см^{-1} .

3. Отличия в тонких особенностях структуры и оптических свойствах монокристаллов $LiNbO_3:Mg$, полученных по технологии прямого легирования расплава и из шихты, синтезированной с использованием гомогенно легированного прекурсора Nb_2O_5 , полученного с применением органических растворителей, могут быть обусловлены влиянием органических включений на физические характеристики шихты, полученной с использованием гомогенно легированного прекурсора $Nb_2O_5:Mg$.

4. Методами лазерной коноскопии установлено, что применение прекурсора $Nb_2O_5:Zn$ (2.83 мас.%) для синтеза шихты, приводит к ухудшению оптического качества кристалла, по сравнению с кристаллом $LiNbO_{3\text{конгр.}}$. Однако в ИК-спектрах поглощения в области частот валентных колебаний ОН-групп наблюдается сужение линий, которое можно объяснить тем, что гомогенное легирование Nb_2O_5 цинком приводит к более сильному упорядочению литиевой подрешетки кристалла $LiNbO_3:Zn$ и подрешетки атомов водорода по сравнению

аналогичными подрешетками кристалла LiNbO_3 _{конг}, что является необычным для этой области концентраций примеси.

5. Проведен анализ особенностей вхождения легирующих катионов Mg и Fe в структуру кристалла двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\% \text{ MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$, выращенного из шихты, синтезированной с применением прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Fe}$. Установлено, что коэффициент вхождения катионов Fe уменьшается вследствие присутствия в кристалле катионов Mg. В тоже время даже незначительное содержание катионов Fe в кристалле вызывает изменение параметров элементарной ячейки кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$ и поляризуемости кислородных октаэдров, что приводит к изменению оптических свойств кристалла.

6. Показано, что изменения в ИК- спектре поглощения в области частот валентных колебаний OH-групп кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ (Me=Zn, Mg) обусловлены образованием комплексных дефектов $\text{Me}_{\text{Li}}\text{-OH}$, $\text{Me}_{\text{Li}}\text{-Me}_{\text{Nb}}\text{-OH}$. Точечные дефекты Me_{Li} и Me_{Nb} в позициях катионов Li и Nb идеальной стехиометрической структуры формируют самокомпенсирующуюся пару $\text{Me}_{\text{Li}}\text{-Me}_{\text{Nb}}$, которая имеет большую силу притяжения для атомов водорода, связанных с атомами кислорода водородной связью, что и приводит к формированию комплексного дефекта $\text{Me}_{\text{Li}}\text{-Me}_{\text{Nb}}\text{-OH}$. Полученные данные свидетельствуют об изменении при прохождении концентрационных порогов характера комплексообразования OH-групп с точечными дефектами катионной подрешетки. Анализ механизмов образования комплексных дефектов в кристалле двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\%):\text{Fe}$ (0.009 мол.%) показал появление комплексных дефектов: $(\text{Fe}_{\text{Nb}})\text{-OH-(Mg}_{\text{Li}})$, $(\text{Mg}_{\text{Li}})\text{-(Mg}_{\text{Nb}})\text{-OH}$.

Список литературы

1. Пат. 2502672 РФ, МПК С 01 G 33/00, С 01 D 15/00 (2006.01). Способ получения шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов / Палатников М.Н., Маслобоева С.М., Арутюнян Л.Г., Кравченко О.Э., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Ефремов И.Н., Калинин В.Т.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. – № 2012129111/05; заявл. 10.07.12; опубл. 27.12.13, Бюл. № 36.
2. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., **Бобрева Л.А.**, Новикова Н.Н. Проявление структурных особенностей кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ в спектре ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН-групп // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 7. – С. 727-731. [N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, L.A. Bobreva, N.N. Novikova Manifestation of structural features of $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ crystals in their absorption spectra in the stretching region of ОН-groups // Inorganic materials. – 2017. – V. 53. – №7. – P.713-717].
3. Сидоров Н.В., **Бобрева Л.А.**, Теплякова Н.А., Палатников М.Н. Комплексные дефекты и оптические свойства кристаллов ниобата лития двойного легирования // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54. – № 10. – С. 1066-1070. [N.V. Sidorov, L.A. Bobreva, N.A. Teplyakova, M. N. Palatnikov. Defect Complexes and Optical Properties of Doubly Doped Lithium Niobate Crystals // Inorganic Materials. – 2018. – V. 54. – № 10. – P. 1009-1012].
4. Сидоров Н.В., **Бобрева Л.А.**, Палатников М.Н., Новикова Н.Н. Механизмы образования комплексных дефектов в кристалле двойного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (5.05):Fe (0.009 мол.%) // Неорганические материалы. – 2019. – Т.55. – № 4. – С. 400-404. [N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, L.A. Bobreva, N. N. Novikova Mechanisms Underlying the Formation of Defect Complexes in $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (5.05 mol %):Fe(0.009 mol %) Doubly Doped Crystals // Inorganic Materials. – 2019. – V. 55. – № 4, P. 69-73].
5. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., **Бобрева Л.А.**, Климин С.А. Комплексные дефекты в стехиометрических кристаллах ниобата лития, полученных по разным технологиям // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55. – № 4. – С. 395-399. [N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, L.A. Bobreva, S.A. Klimin

- Defect Complexes in Stoichiometric Lithium Niobate Crystals Prepared by Different Processes *Inorganic Materials*. – 2019. – V. 55. – № 4. – P. 74-77].
6. Сидоров Н.В., **Бобрева Л.А.**, Теплякова Н.А., Палатников М.Н., Макарова О.В. Сравнительные исследования тонких особенностей структуры и композиционной однородности монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (~ 5.3 мол.% MgO), выращенных из шихты различного генезиса // *Неорганические материалы* – 2019 – Т. 55. – № 11. – С. 1197-1203. [N.V. Sidorov, L.A. Bobreva, N.A. Teplyakova, M.N. Palatnikov, O.V. Makarova A Comparative Study of the Structure and Chemical Homogeneity of $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (~5.3 mol %) Crystals Grown from Charges of Different Origins // *Inorganic Materials*. – 2019. – V. 55. – № 11. – P. 46-51].
 7. Сидоров Н.В., **Бобрева Л.А.**, Палатников М.Н., Макарова О. В. Дефектная структура кристаллов LiNbO_3 , легированных цинком в широком диапазоне концентраций // *Неорганические материалы* – 2019. – Т.55. – №7. – С. 744-749. [N.V. Sidorov, L.A. Bobreva, M.N. Palatnikov, O.V. Makarova Defect Structure of Zinc-Doped LiNbO_3 Crystals in a Wide Range of Dopant Concentrations // *Inorganic Materials*. – 2019. – V. 55. – №. 7. – P. 698-703].
 8. Сидоров Н.В., **Бобрева Л.А.**, Маслбоева С. М., Теплякова Н. А., Палатников М. Н., Новикова Н. Н. Синтез гомогенно легированной цинком шихты ниобата лития и сравнительные исследования кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ различного генезиса // *Перспективные материалы*. – 2019. – № 2. – С. 68-78. [N.V. Sidorov, L.A. Bobreva, S.M. Masloboeva, N. A. Teplyakova, M.N. Palatnikov, N.N. Novikova Synthesis of Homogeneous Doping with Zinc Charge of Lithium Niobate and Comparative Study of $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ Crystals of Different Genesis // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2019. – V. 10. – № 5. – P. 1196-1203].
 9. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., **Бобрева Л.А.**, Палатников М.Н. Оптические свойства и дефекты кристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.04):\text{Fe}(0.009)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.34):\text{Fe}(0.02)$ мол. %) // *Журнал структурной химии*. – 2019. – Т. 60. – № 11. – С. 1837-1845. [Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Palatnikov M.N., Bobreva L.A. Optical properties and defects of double doped crystals $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009)$ and

- $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.34):\text{Fe}(0.02)$ (mol%) // Journal of structural chemistry – 2019. – V. 60. – № 11. – P. 1765-1772].
10. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., **Бобрева Л.А.** Композиционная однородность и оптические свойства стехиометрических кристаллов ниобата лития различного генезиса // Журнал структурной химии. – 2019. – Т. 60. – № 9. – С. 1434-1444. [N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, L.A. Bobreva Compositional homogeneity and optical properties of stoichiometric lithium niobate crystals of various geneses Journal of structural chemistry– 2019. – V. 60. – № 9. – P. 1375-1384]
 11. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Палатников М.Н., **Бобрева Л.А.** Исследование структурных перестроек водородных связей в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ вблизи пороговой концентрации магния / Журнал прикладной спектроскопии. – 2017. – Т. 84. – № 4. – С. 521-526. [Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Palatnikov M.N., Bobreva L.A. Investigation of Structural Re-ordering of Hydrogen Bonds in $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ Crystals Around the Threshold Concentration of Magnesium // Journal of Applied Spectroscopy. – 2017. – V. 84. – № 4. – P.549–554].
 12. Сидоров Н.В., **Бобрева Л.А.**, Теплякова Н.А., Палатников М.Н. Оптические свойства и дефекты конгруэнтных кристаллов ниобата лития двойного легирования // Журнал прикладной спектроскопии. – 2018. – Т. 85. – № 5. – С. 843-849. [Sidorov N.V., Bobreva L.A., Teplyakova N.A., Palatnikov M.N. Optical properties and defects of congruent crystals of doubly doped lithium niobate // Journal of Applied Spectroscopy– 2018. – V. 85. – № 5. – P.942–948].
 13. Сидоров Н.В., **Бобрева Л.А.**, Палатников М.Н. Комплексные дефекты в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и их проявление в ИК-спектре поглощения в области валентных колебаний ОН-групп // Журнал прикладной спектроскопии – 2019 – Т. 86. – № 4. – С. 510-516. [Sidorov N.V., Bobreva L.A., Palatnikov M.N. Complex defects in Mg-doped lithium niobate crystals over a wide concentration range and their manifestation in ir absorption spectra in the oh stretching vibration region // Journal of Applied Spectroscopy. – 2018. – V. 85. – № 5. – P.942–948]
 14. Сидоров Н.В., **Бобрева Л.А.**, Палатников М.Н. Концентрационные зависимости спектров ИК поглощения в области валентных колебаний

- ОН-групп конгруэнтных кристаллов ниобата лития, легированных цинком и магнием // Оптика и спектроскопия. – 2017. – Т. 123. – № 2. – С. 246-252. [Sidorov N.V., Bobreva L.A., Palatnikov M.N. Concentration Dependences of IR Absorption Spectra in the Stretching Vibrations of OH Groups of Congruent Lithium-Niobate Crystals doped with Zinc and Magnesium // Optics and Spectroscopy. – 2017. – V.123. – №2. – P.258-563].
15. Сидоров Н.В., **Бобрева Л.А.**, Теплякова Н.А., Палатников М.Н., Макарова О.В. Оптические аномалии в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ // Оптика и спектроскопия. – 2019. – Т.127. – №3. – С. 460-467. [Sidorov N.V., Bobreva L.A., Teplyakova N.A., Palatnikov M.N., Makarova O.V. Optical anomalies in $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ crystals // Optics and Spectroscopy. – 2019. – V.127. – №3. – P.514-521]
 16. **Бобрева Л.А.**, Маслбоева С.М Сидоров Н.В., Палатников М.Н. Получение и исследование структурных особенностей кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.12 мас.%) // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов – 2018. – № 10. – С. 124-132.
 17. **Бобрева Л.А.**, Маслбоева С.М Сидоров Н.В., Палатников М.Н. Влияние легирующих примесей Mg и Fe на концентрацию в кристалле ниобата лития комплексных дефектов, связанных с ОН-группами //Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – № 11. – С. 97-107.
 18. **Бобрева Л. А.**, Маслбоева С.М. Получение твердых прекурсоров $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Fe}$ для синтеза гомогенно легированной шихты ниобата лития // Труды Кольского научного центра РАН. – 2017. – Т. 5. – № 8. – С. 34-39.
 19. Influence of dopants on the peculiarities of forming of complex defects in a homogeneously doped crystal $\text{LiNbO}_3: \text{Mg}$ (5.05 mol%): Fe (0.009 mol%) // N. V. Sidorov, **L.A. Bobreva**, S.M. Masloboeva, M.N. Palatnikov // Proceedings of the 2016 International Conference on Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications / eds. I.A.Parinov, Shun-Hsyung, Kim – New York: Nova Science Publishers, 2019. Chapt. 14. – P.111-119.
 20. Svaasand L.O., Erikrund M., Nakken G., Grand A.P. Solid-Solution Range of $\text{LiNbO}_3/$ L.O. Svaasand, M. Erikrund, G. Nakken, A.P. Grand // Journal of Crystal Growth. – 1974. – V. 22. – N 3. – P. 230-232.

21. Lerner P., Legras C., Dumas J. P. Stoechiométrie des monocristaux demétaniobate de lithium / P. Lerner, C. Legras, J. P. Dumas // Journal of Crystal Growth. – 1968. – V. 3–4. – P. 231-235.
22. Reisman A., Holtzberg F. Heterogeneous equilibria in the systems $\text{Li}_2\text{O} - \text{Ag}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ and oxide models / A. Reisman, F. Holtzberg // Journal of the American Chemical Society – 1958. – V. 80. – P. 6503-6507.
23. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития/ Ю. С. Кузьминов. – М.: Наука, 1987. – 262 с.
24. Chow K., McKnight H. G., Rothrock L. R. The congruently melting composition of LiNbO_3 / K. Chow, H. G. McKnight, L. R. Rothrock // Materials Research Bulletin. – 1974. – V. 9. – P. 1067-1072.
25. O'Bryan H. M., Gallagher P. K., Brandle C. D. Congruent composition and Li-rich phase boundary of LiNbO_3 / H. M. O'Bryan, P. K. Gallagher, C. D. Brandle // Journal of the American Ceramic Society. – 1985. – V. 68. – P. 493-496.
26. Палатников М.Н. Материалы электронной техники на основе сегнетоэлектрических монокристаллов и керамических твердых растворов ниобатов-танталатов щелочных металлов с микро- и наноструктурами: дис. д.т.н.: 05.17.01 / Палатников Михаил Николаевич. – Апатиты, 2011. – 457 с.
27. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Стефанович С.Ю. Калинин В.Т. Дефектная структура и особенности фазовой диаграммы ниобата лития / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, С.Ю. Стефанович, В.Т. Калинин // Труды Третьей международной конференции «Кристаллы, рост, свойства, реальная структура, применение», г. Александров, 20-24 октября 1997 г. – ВНИИСИМС. 1997. – Т. 1. – С. 349-374.
28. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Стефанович С.Ю., Калинин В.Т. Совершенство кристаллической структуры и особенности образования ниобата лития / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, С.Ю. Стефанович, В.Т. Калинин // Неорганические материалы. – 1998. – Т.34. – N.8. – С. 903-910.
29. Кузьминов Ю.С., Осико В.В. Нарушение стехиометрии в кристаллах ниобата лития / Ю.С. Кузьминов, В.В. Осико // Кристаллография. – 1994. – Т.39. – № 3. – С.530-533.

30. Соединения переменного состава / Под ред. проф. д-ра хим. Наук Б. Ф. Ормонта. – Ленинград: Химия. Ленингр. отд-ние, 1969. – 519 с.
31. Rauber A. Chemistry and physics lithium niobate / A.Räuber // Current Topics in Materials Science. – Amsterdam, N.Y., Oxford: North Holland Publishing Company. – 1978. – P. 480-601.
32. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин // М.: Наука, 2003. – 255 с.
33. Abrahams S.C. Properties of Lithium Niobate / S.C. Abrahams – New York, 1989. – 234 p.
34. Кузьминов Ю.С. Нарушение стехиометрии при выращивании кристаллов ниобата лития / Ю.С. Кузьминов // Материалы квантовой электроники. – 1997. – № 5. – С.55-59.
35. Bordui P.F., Norwood R.G., Jundt D.H., Fejer M.M. Preparation and characterization of congruent lithium niobate crystals/ P.F. Bordui, R.G. Norwood, D.H. Jundt, M.M. Fejer // Journal of Applied Physics. – 1992. – V.71. – № 2. – P. 875-879.
36. Abrahams S.C., March P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate/ S.C. Abrahams, P. March // Acta Crystallographica Section B. – 1986. – V. 42. – № 2. – P.61-68.
37. Schirmer F., Thiemann O., Wohlecke M. Defects in LiNbO₃-I. Experimental Aspects / F. Schirmer, O. Thiemann, M. Wohlecke // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1991. – V.52. – P. 185-200.
38. Кузьминов Ю.С. Определение химического состава кристаллов ниобата лития физическими методами/ Ю.С. Кузьминов // Кристаллография. – 1995. – Т. 40. – № 6. – С. 1034-1038.
39. Баласанян Р.Н., Полгар К., Эрден Ш. Контроль оптической однородности кристаллов ниобата лития методами генерации второй гармоники/ Р.Н. Баласанян, К. Полгар, Ш. Эрден //Кристаллография. – 1987. – Т. 32. – №2. – С. 482-485.
40. Фенске М., Кузьминов Ю.С. Определение химического состава кристаллов ниобата лития по температуре Кюри/ М. Фенске, Ю.С. Кузьминов – Отд. физики твердого тела. – М.: Б. и, 1988. – 25 с.

41. Arizmendi L. Simple holographic method for determination of Li/Nb ratio and homogeneity of LiNbO_3 crystals / L. Arizmendi // *Journal of Applied Physics*. – 1988. – V. 64. – P. 4654-4656.
42. Foldvari I., Polgar K., Voszha K., Balasanyan R.N. A. Simple method to determine the real composition of LiNbO_3 crystals / I. Foldvari, K. Polgar, K. Voszha, R.N. A. Balasanyan // *Crystal Research and Technology*. – 1984. – V. 19. – №12. – P. 1659-1661.
43. Born E., Willibald E., Hofmann K., Grabmaier B.C., Talsky G. Detection of non-congruent lithium niobate crystals using the nondestructive derivative spectrophotometry / E. Born, E. Willibald, K. Hofmann, B.C. Grabmaier, G. Talsky // *IEEE Ultrasonics symposium*. – 1988. – P.119-122.
44. Carruthers J.R., Peterson G.E., Grasso M. Nonstoichiometry and crystal growth of lithium niobate / J.R. Carruthers, G.E. Peterson, M. Grasso // *Journal of Applied Physics*. – 1971. – V.42. – №5. – P. 1846-1851.
45. Krol D.M., Blasse G. The influence of the Li/Nb ratio on the luminescence properties of LiNbO_3 / D.M. Krol, G. Blasse // *Journal of Chemical Physics*. – 1980. – V. 73. – P. 163-166.
46. Налбандян В.Б., Медведев Б.С., Налбандян В.И., Чиненова А.В. Тройная система из оксидов ниобия, цинка и лития / В.Б. Налбандян, Б.С. Медведев, В.И. Налбандян, А.В. Чиненова // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. – 1988. – Т. 24. – № 6. – С. 980-983.
47. Коновалова В.В. Проводящие фазы в тройных системах $\text{Li}_2\text{O} - \text{MO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ (M = Zn, Mg): дис. к. хим. н.:02.00.01/ Вера Владимировна Коновалова. Москва, 2009. – 135 с.
48. Grabmaier B.C., Otto F. Growth and investigation of MgO-doped LiNbO_3 / B.C. Grabmaier, F. Otto // *Journal of Crystal Growth*. – 1986. – V. 79. – P. 682-688.
49. Bridenbaugh P.M. Factors affecting the growth of LiNbO_3 useful for nonlinear optical applications/ P.M. Bridenbaugh // *Journal of Crystal Growth*. – 1973. – V. 19. – P. 45-52.
50. Castellanos M., Gard J.A., West A.R. Crystal data for a new family of phases $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{XO}_6$: X = Nb, Ta, Sb / M. Castellanos, J.A. Gard, A.R. West // *Journal of Applied Crystallography*. – 1982. – V. 15, № 1. – P. 116-119.

51. Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfavi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgar K. Grovach, defect structure, and THz application of стехиометрич lithium niobate / K. Lengyel, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, L. Palfavi, J. Hebling, M. Unferdorben, G. Dravecz, I. Hajdara, Zs. Szaller, K. Polgar // Applied Physics Reviews. – 2015. – V. 2. – P. 040601-040628.
52. Volk T., Wohlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching/ T. Volk, M. Wohlecke – Berlin: Springer, 2008. – 250 p.
53. Shur V.Ya., Akhmatkhanov A.R., Baturin I.S. Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate / V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin // Applied Physics Reviews. – 2015. – V. 2. – 040604-1-040604-22.
54. Dravecz G. Study of the phase equilibria in the ternary systems $X_2O-Li_2O-Nb_2O_5$ ($X = Na, Rb, Cs$), single crystal growth and characterization of $LiNbO_3$:Ph.D. // Dravecz Gabriella. – Budapest, 2009. – P.153.
55. Polgar K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Szaller Zs. Growth of стехиометрич $LiNbO_3$ crystals by top seeded solution growth method / K. Polgar, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, Zs. Szaller // Journal of Crystal Growth. – 1997. – V.177. – № 3-4. – P. 211-216.
56. Бирюкова И.В., Габриелян В.Т., Калинин В.Т., Макаров Д.В., Палатников М.Н. Физико-химические условия кристаллизации стехиометричeskого ниобата лития в системе $Li_2O - K_2O - Nb_2O_5$ / И.В. Бирюкова, В.Т. Габриелян, В.Т. Калинин, Д.В. Макаров, М.Н. Палатников // Сборник тезисов IX национальной конференции по росту кристаллов, г. Москва, 16-20 октября – Москва: Наука, 2000. – С. 443.
57. Баласанян Р.Н., Вартанян Э.С., Габриелян В.Т., Казарян Л.М. Способы выращивания монокристаллов ниобата лития Авт. свидетельство № 845506 от 06.03.81г., приоритет от 29.03.79 г. Открытая публикация формулы 27.02.2000 г.
58. Сидоров Н.В., Чуфырев П.Г., Палатников М.Н., Каланников В.Т. Дефекты, фоторефрактивные свойства и колебательный спектр кристаллов ниобата лития разного состава / Н.В. Сидоров,

- П.Г. Чуфырев, М.Н. Палатников, В.Т. Каланников // Нано- и микросистемная техника. – 2006. – №3. – С.12-17
59. Voronkova V. I., Evlanova N. F., Yanovsky V. K. Crystallization of LiNbO_3 from solution in borate, vanadate and tungstate melts / V.I. Voronkova, N. F. Evlanova, V. K. Yanovsky // Kristallografiya 1978. – V. 23. – P. 234-236.
60. Kondo S., Miyazawa S., Fushimi S., Sugii K. Liquid-phase-epitaxial growth of single-crystal LiNbO_3 thin film / S. Kondo, S. Miyazawa, S. Fushimi, K. Sugii // Applied Physics Letters. – 1975. – V. 26. – №9. – P.489-491.
61. Hemmerling J., Hergt R. Real structure investigations of LiNbO_3 single crystals grown by the flux method / J. Hemmerling, R. Hergt // Kristall and Technik. – 1980. – V.15. – P. 795-801.
62. Hibiya T., Suzuki H., Yonenaga I., Kimura S., Kawaguchi T., Shishido T., Fukuda T. Liquid phase epitaxial growth and characterization of LiNbO_3 single crystal film / T. Hibiya, H. Suzuki, I. Yonenaga, S. Kimura, T. Kawaguchi, T. Shishido, T. Fukuda // Journal of Crystal Growth. – 1994. – V.144. – P. 213-217.
63. Huang C., Wang S., Ye N. Subsolidus phase relations and the crystallization region of LiNbO_3 in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$ / C. Huang, S. Wang, N. Ye // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – V.502 – P. 211-214.
64. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Титов Р.А., Палатников М.Н. Особенности строения, физико-химические и оптические характеристики кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов, легированных бором / Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, Р.А. Титов, М.Н. Палатников // Журнал технической физики. – 2018. – Т. 88. – № 12. – С.1820-1828.
65. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Титов Р.А., Палатников М.Н. Структурный беспорядок и оптические характеристики конгруэнтных кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты, легированных бором / Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, Р.А. Титов, М.Н. Палатников // Сибирский физический журнал. – 2018. – Т.13. – №2. – С. 70-79.
66. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Технология управляемого синтеза монокристаллических и керамических

- материалов на основе ниобатов-танталатов щелочных металлов / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин // Цветные металлы. – 2000. – № 10. – С. 54-60.
67. Маслбоева С.М., Кадырова Г.И., Арутюнян Л.Г. Синтез и исследование фазового состава твердых прекурсоров $\text{Nb}_2\text{O}_5\langle\text{B}\rangle$ и шихты $\text{LiNbO}_3\langle\text{B}\rangle$ / С.М. Маслбоева, Г.И. Кадырова, Л.Г. Арутюнян // Журн. неорганич. химии. – 2016. – №4. – С. 433-440.
68. Scott B. A., Giess E. A., Olson B. L., Burns G., Smith A. W., O’Kane D. F. The tungsten bronze field in the system $\text{K}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ / B. A. Scott, E. A. Giess, B. L. Olson, G. Burns, A. W. Smith, D. F. O’Kane // Materials Research Bulletin. – 1970. – №5. – P. 47-56.
69. Ikeda T., Kiyohashi K. Study of subsolidus equilibria in $\text{K}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ system / T. Ikeda, K. Kiyohashi // Journal of Applied Physics. – 1970. – V. 9. – № 12. – P.1541-1542.
70. Polgar K., Peter A., Ferriol M. Phase relations in the growth of stoichiometric lithium niobate / K. Polgar, A. Peter, M. Ferriol // Physica Status Solidi (a). – 2004. – V. 201. – № 2. – P.284-288.
71. Roshko YA.P., Kokanyan E. P., Gabrielyan V. T. Improvement of LiNbO_3 Microstructure by Crystal Growth with Potassium / YA.P. Roshko, E.P. Kokanyan, V.T. Gabrielyan // Physica Status Solidi (a). – 1992. – V.133. – K. 29. – P. 29-32.
72. Abrahams S.C., Reddy J.M., Bernstein J.L. Ferroelectric Lithium Niobate. Single Crystal X-Ray Diffraction study at 24°C / S.C. Abrahams, J.M. Reddy, J.L. Bernstein // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1966. – V.27. – № 6/7. – P.997-1012.
73. Shiozaki Y., Mitsui T. Powder neutron diffraction study of LiNbO_3 / Y. Shiozaki, T. Mitsui // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1963. – V.24. – P. 1057-1061.
74. Захарова Н. Я. Получение и исследование кристаллов ниобата лития / Н. Я. Захарова // Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы. – 1969. – Т. 5. – № 6. – С. 1086-1090.
75. Сегнетоэлектрические кристаллы / Ф. Иона, Д. Ширане; Перевод с англ. Л. А. Фейгина и Б. К. Севастьянова; Под ред. Л. А. Шувалова. – Москва: Мир, 1965. – 555 с.

76. Исмаилзаде И.Г. Рентгенографическое исследование ниобата лития при высоких температурах / И.Г. Исмаилзаде // Кристаллография. – 1968. – Т.13. – С. 13-37.
77. Исмаилзаде И.Г. Рентгенографическое исследование фазового перехода в ниобате лития / И.Г. Исмаилзаде // Кристаллография. – 1965. – Т. 10. – С. 287-290.
78. Шапиро З. И. Исследование системы LiTaO_3 – LiNbO_3 / З. И. Шапиро // Изв.АН СССР. Физ. – 1965. – Т.29. – № 6. – С. 1047-1050.
79. Yoichi Shiozaki, Toshio Mitsui Powder neutron diffraction study of LiNbO_3 / Yoichi Shiozaki, Toshio Mitsui // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1963. – V. 24. – № 8. – P. 1057-1061.
80. Smolenski G.A., Krainik N.N., Kruchua N.P., Zdanova V.V., Mylnikov I.E. The Curie temperature of LiNbO_3 / G.A. Smolenski, N.N. Krainik, N.P. Kruchua, V.V. Zdanova, I.E. Mylnikov // Physica Status Solidi (b) – 1966. – V.13. – P. 309-314.
81. Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Палатников М.Н. Диэлектрические кристаллы: симметрия и физические свойства. Учеб. Пособие. Часть 2. / В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров, Н.М. Палатников – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2010. – 175 с.
82. Воскресенский В.М., Стародуб О.Р., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Маврин Б.Н. Моделирование кластерообразования в нелинейнооптическом кристалле ниобата лития / В.М. Воскресенский, О.Р. Стародуб, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников // Кристаллография. – 2011. – Т. 56. – № 1. – С. 26-32.
83. Donnerberg H. Comments on the defect chemistry of magnesium-doped lithium niobate LiNbO_3 / H. Donnerberg // Journal of Solid State Chemistry. – 1996. – V. 123. – P. 208-214.
84. Kovacs L., Wohlecke M., Jovanovic A., Polgar K., Kapphan S. Infrared absorption study of the oh vibrational band in LiNbO_3 crystals / L. Kovacs, M. Wohlecke, A. Jovanovic, K. Polgar, S. Kapphan // Journal of Solid State Chemistry. – 1991. – V. 52. – P.797-803.
85. Kovacs L., Szaller Zs., Lengyel K., Corradi G. Hydroxyl ions in stochiometric LiNbO_3 crystals doped with optical damage resistant ions / L. Kovacs, Zs. Szaller, K. Lengyel, G. Corradi // Optical Materials. – 2014. – V. 37. – P. 55-58.

86. Cabrera J.M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R. and Diéguez E. Hydrogen in lithium niobate / J.M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa, J. Rams, R. Müller and E. Diéguez // *Advances in Physics.* – 1996. – V.45. – № 5. – P. 349-392.
87. Arizmendi L., Emilio Ambite, J. Plaza, Jose L. Analysis of the OH⁻ binding energy in lithium niobate crystals / L. Arizmendi, Emilio Ambite, J. Plaza, L. Jose // *Optical Materials.* – 2013. – V. 35. – P. 2411–2413.
88. Galazka Z. Radial temperature distribution in LiNbO₃ crystals pulled by the Czochralski technique/ Z. Galazka // *Journal of Crystal Growth.* – 1997. – V. 178. – P. 345 - 349.
89. Lengyel K., Kovacs L., Peter A., Polgar K., Corradi G., Baraldi A., Capelletti R. Thermal kinetics of OH⁻ ions in LiNbO₃:Mg crystals above the photorefractive threshold / K. Lengyel, L. Kovacs, A. Peter, K. Polgar, G. Corradi, A. Baraldi, R. Capelletti // *Applied Physics Letters.* – 2010. – V. 96. – P.191907-1-191907-3.
90. Cochez M., Ferriol M., Bourson P., Aillerie M. Influence of the Dopant Concentration on the OH⁻ Absorption Band in Fe-Doped LiNbO₃ Single-Crystal Fibers / M. Cochez, M. Ferriol, P. Bourson, M. Aillerie // *Optical Materials.* – 2003. – V. 21. – P. 775-781.
91. Kong Y., Wanlin Z., Xiaojun C., Jingjun X., Guangyin Z. OH⁻ absorption spectra of pure lithium niobate crystals / Y. Kong, Z. Wanlin, C. Xiaojun, X. Jingjun, Z. Guangyin // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 1999. – V. 11. – P. 2139-2143.
92. Lengyel K., Kovacs L., Peter A., Polgar K., Corradi G. The effect of stoichiometry and Mg doping on the Raman spectra of LiNbO₃:Mg crystals / K. Lengyel, L. Kovacs L., A. Peter A., K. Polgar, G. Corradi // *Applied Physics B: Lasers and Optics.* – 2007. – V. 87. – P. 317-322.
93. Kovacs L., Foldvari I., Cravero I., Polgar K., Capelletti R. An infrared absorption band caused by OH⁻ ions in a LiNbO₃:Mg, Cr crystal / L. Kovacs, I. Foldvari, I. Cravero, K. Polgar, R. Capelletti // *Physics Letters.* – 1988. – V. 133. – P. 433-437.
94. Grone A. Kapphan S. Sharp, temperature dependent OH/OD IR- absorption bands in nearly stoichiometric (VTE) LiNbO₃ / A. Grone // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 1995. – V. 56. – P. 687-701.

95. Herrington J.R., Dischler B., Rauber A., Schneider J. An optical study of the stretching absorption band near 3 microns from ow defects in LiNbO₃ / J.R. Herrington, B. Dischler, A. Rauber, J. Schneider // Journal Solid State Communications. – 1973. – V. 12. – P. 351-354.
96. Bhatt R., Kar S., Bartwal K. S., Shula V., Sen P., Sen P. K., Wadhawan V. K. Studies on nonlinear optical properties of ferroelectric MgO LiNbO₃ single crystals / R. Bhatt, S. Kar, K. S. Bartwal, V. Shula, P. Sen, P. K. Sen, V. K. Wadhawan // Ferroelectrics. – 2005. – V. 323. – P. 165-169.
97. Черная Т.С., Волк Т.Р., Верин И.А., Симонов В.И. Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность / Т.С. Черная, Т.Р. Волк, И.А. Верин, В.И. Симонов // Кристаллография. – 2008. – Т.53. – №4. – С. 612-617.
98. Волк Т.Р., Рубинина Н.М. Нефоторефрактивные примеси в ниобате лития: магний и цинк / Т.Р. Волк, Н.М. Рубинина // ФТТ. – 1991. – Т.33. – № 4. – С. 1192-1201.
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 LiNbO₃: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. 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. – 241с.
101. Kemlin V., Jegouso D., Debray J., Boursier E., Segonds P., Boulanger B., Ishizuki H., Taira T., Mennerat G., Melkonian J., Godard A. Dual-wavelength source from 5% MgO:PPLN cylinders for the characterization of nonlinear infrared crystals / V. Kemlin, D. Jegouso, J. Debray, E. Boursier, P. Segonds, B. Boulanger, H. Ishizuki, T. Taira, G. Mennerat, J. Melkonian, A. Godard // Optics Express. – 2013. – V. 21. – №. 23. – P. 28886-28891.

102. Murray R.T., Runcorn T.H., Guha S., Taylor J.R. High average power parametric wavelength conversion at 3.31–3.48 μm in MgO:PPLN / R.T. Murray, T.H. Runcorn, S. Guha, J.R. Taylor // *Optics Express*. – 2017. – 25(6). – P. 6421-6430.
103. Аникьев А.А., Сидоров Н.В., Серебряков Ю.А. Структурное упорядочение в кристаллах ниобата лития, легированных ионами Mg^{2+} , Gd^{3+} / А.А. Аникьев, Н.В. Сидоров, Ю.А. Серебряков // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 1992. – Т. 56. – № 4. – С. 670-672.
104. Sidorov N.V., Serebryakov Yu.A. Investigation of structural peculiarities of lithium niobate impurity crystals by Raman spectroscopy / N.V. Sidorov, Yu.A. Serebryakov // *Vibrational spectroscopy*. – 1994. – V.6. – P.215-223.
105. Сидоров Н.В., Яничев А.А., Палатников М.Н., Габаин А.А. Эффекты упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и их проявление в спектре комбинационного рассеяния света / Н.В. Сидоров, А.А. Яничев, М.Н. Палатников, А.А. Габаин // *Оптика и спектроскопия*. – 2014. – Т.116. – №2. – С. 281-290.
106. Китаева Г.Х., Кузнецов К.А., Наумова И.И., Пенин А.Н. Влияние дефектов структуры на оптические свойства монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ / Г.Х. Китаева, К.А. Кузнецов, И.И. Наумова, А.Н. Пенин // *Квантовая электроника*. – 2000. – Т.30. – №8. – С. 726-732.
107. Сидоров Н.В., Палатников М.Н. Спектры комбинационного рассеяния света сильно легированных магнием и цинком кристаллов ниобата лития / Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников // *Оптика и спектроскопия*. – 2016. – Т. 121. – №6. – С. 66-74.
108. Kitaeva G. Kh., Kuznetsov K. A., Penin A. N., Shepelev A. V. Influence of small polarons on the optical properties of $\text{Mg}:\text{LiNbO}_3$ crystals / G. Kh. Kitaeva, K. A. Kuznetsov, A. N. Penin, A. V. Shepelev // *Physical review B*. – 2002. – V. 65. – P. 054304-1-054304-11.
109. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Яничев А.А., Габаин А.А., Крук А.А., Калинин В.Т. Упорядочение структурных единиц катионной подрешетки в кристаллах ниобата лития, легированных цинком / Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, А.А. Яничев, А.А. Габаин, А.А. Крук, В.Т. Калинин // *Доклады академии наук*. – 2013. – Т. 452. – №5. – С. 529-533.

110. Yanlu Li, Lili Li, Xiufeng Cheng, Xian Zhao Microscopic properties of mg in Li and Nb sites of LiNbO₃ by first- principle hybrid functional: formation and related optical properties / Yanlu Li, Lili Li, Xiufeng Cheng, Xian Zhao // Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – V.121. – P. 8968-8975.
111. Маслобоева С.М., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г., Иваненко Д.В. Методы получения легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов / С.М. Маслобоева, М.Н. Палатников, Л.Г. Арутюнян, Д.В. Иваненко // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического университета. – 2017. – Т. 38. – № 64. – С. 34-43.
112. Kong Y., Xu J., Zhang W., Zhang G. The site occupation of protons in lithium niobate crystals / Y. Kong, J. Xu, W. Zhang, G. Zhang // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2000. – V. 61. – P. 1331-1335.
113. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Механизмы твердофазного взаимодействия при синтезе шихты для получения высокочистого ниобата лития / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин // Неорганические материалы. – 2011. – Т.47. – №7. – С.854-859.
114. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Щербина О.Б., Калинин В.Т. 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.
115. Левина И. Е., Шапиро З.И., Шишов В.В. Методы синтеза метаниобатов и метатанталатов щелочных металлов / И. Е. Левина, З.И. Шапиро, В.В. Шишов // Неорганические стекла, покрытия и материалы. –1975. – №2. – С. 144-151.
116. Янсон Г.Д., Виноградова И.С., Занецките Н.Ф., Розенцвейг С.Е. Реакции образования и свойства щелочных танталатов / Г.Д. Янсон, И.С. Виноградова, Н.Ф. Занецките, С.Е. Розенцвейг // Неорганические стекла, покрытия и материалы. – 1983. – С. 137-147.
117. Фрейденфельд Э.Ж., Янсон Г.Д., Шитца Д.А., Дамбекалне М.Я., Клейне Р.З., Кутузова Т.К. Физико-химические основы процесса синтеза и спекания пьезо-керамики / Э.Ж. Фрейденфельд, Г.Д. Янсон,

- Д.А. Шитца, М.Я. Дамбекалне, Р.З. Клейне, Т.К. Кутузова // Неорганические стекла, покрытия и материалы. – 1977. – №3. – С.110-117.
118. Иваненко В.И., Калинин В.Т., Маслобоев В.А. и др. Способ получения метаниобата и метатанталата лития. Пат. 2088530 РФ, МКИ С 01 G33/00, 35/00, С01 D15/00. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН. № 95109829. Заявл. 13.06.95. Опубл. 27.08.97. Бюл. № 24.
119. Шапиро З.И., Башинер А.И., Партошникова М.З. Исследование процесса синтеза метаниобата и метатанталата лития и метод анализа этих соединений на содержание основных компонентов / З.И. Шапиро, А.И. Башинер, М.З. Партошникова // Труды ИРЕА: Химические реактивы и препараты. – 1969. – № 3 1. – С.56-62.
120. Цивилев Р.П., Федулов С.А., Незамаева М.Ф. Механизм и кинетика образования метаниобата лития в твердой фазе / Р.П. Цивилев, С.А. Федулов, М.Ф. Незамаева // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1970. – Т.6. – №8. – С.1539-1543.
121. Янсон Г.Д. Ниобаты и танталаты элементов первой группы / Г.Д. Янсон // Неорг.стекла, покрытия и материалы. –1974. – №1. – С.199-213.
122. Дорошенко А.К., Лопатин С.С., Лупейко Т.Г., Логвинова С.В. Взаимодействие карбоната лития с оксидом ниобия в присутствии расплава хлоридов и сульфатов щелочных элементов / А.К. Дорошенко С.С. Лопатин, Т.Г. Лупейко, С.В. Логвинова // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1987. – Т.23. – № 7. – С.1196-1199.
123. Чкалова В.В., Бондаренко В.С., Стенберг Н.Г., Стрижевская Ф.Н., Фокина Г.О. Твердые растворы на основе ниобатов щелочных металлов/ В.В. Чкалова, В.С. Бондаренко, Н.Г. Стенберг, Ф.Н. Стрижевская, Г.О. Фокина // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1973. – Т.9. – №6. С.987-989.
124. Shimada S., Kodara K., Matsushita T. A. study of the formation of LiNbO_3 in the system $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ / S. Shimada, K. Kodara, T. A. Matsushita // *Thermochimica Acta* . – 1978. – V. 23. – P. 135-144.

125. Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Чернышков В.А., Шилкина Л.А., Рудковская Л.М., Алешина В.А. Влияние дисперсионной среды на процессы образования и кинетику спекания поликристаллического метаниобата лития / Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, В.А. Чернышков, Л.А. Шилкина, Л.М. Рудковская, В.А. Алешина // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1988. – Т.24. – № 2. – С.282-285.
126. Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Алешин В.А., Иванова Л.С., Зацаринный В.П., Козаков А.Т., Панасюк В.А., Рудковская Л.М. Зависимость свойств ниобатной пьезокерамики от примесного состава пентаоксида ниобия / Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, В.А. Алешин, Л.С. Иванова, В.П. Зацаринный, А.Т. Козаков, В.А. Панасюк, Л.М. Рудковская // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1988. – Т. 24. – № 10. – С. 1708-1715.
127. Маслобоева С.М., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г. Получение легированной редкоземельными элементами шихты ниобата лития для выращивания кристаллов оптического качества / С.М. Маслобоева, М.Н. Палатников, Л.Г. Арутюнян // В сборнике: Научные 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.
128. Бирюкова И.В. Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития: дис. к.т.н.: 05.17.01/ Бирюкова Ирина Викторовна. – Апатиты, 2005. – 132 с.
129. Методы получения ниобатов щелочных металлов: Сер.Реактивы и особо чистые вещества / З.И. Шапиро, В.К. Трунов, В.В. Шишов – М.: НИИТЭХим, 1978. – 70 с.
130. Агулянский А.И., Серебряков Ю.А., Палатников М.Н., Коробейников Л.С., Балабанов Ю.И.; Агулянская Л.А., Калинин В.Т. Твердофазный синтез метатанталата лития / А.И. Агулянский, Ю.А. Серебряков, М.Н. Палатников, Л.С. Коробейников,

- Ю.И.Балабанов, Л.А. Агулянская, В.Т. Калинин // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1986. – Т. 22. – № 3. – С. 471-473.
131. Формально-кинетический анализ твердофазных взаимодействий. Изотермический метод: Методическое пособие / В.М. Жуковский, А.Я.Нейман - Свердловск: Уральский государственный университет, 1979. – 52 с.
132. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
133. Химия и технология редких и рассеянных элементов часть 1/ под ред. К.А. Большакова Учебное пособие для вузов. Изд.2-е переработанное и доп. – М.: Высш. шк., 1976. – 368 с.
134. Строганова Е. В. Исследование, синтез и выращивание оптических градиентно-активированных кристаллов на основе ниобата лития: дисс. д. ф.-м. н.: 01.04.05 / Строганова Елена Валерьевна. – Краснодар, 2017. – 279 с.
135. Баласанян Р. Н., Габриелян В. Т., Казарян Л.М. Исследование кристаллов ниобата лития, выращенных из расплава с примесью K_2O / Р.Н. Баласанян, В.Т. Габриелян, Л.М. Казарян // Доклады национальной академии наук Армении. Сер. Физика. – 2000. – Т.200. – №2. – С. 134-140.
136. Антонычева Е. А., Сидоров Н.В., Сюй А. В., Сюй Н.А., Чуфырев П.Г., Яничев А.А. Кинетика фоторефрактивного рассеяния света в кристаллах ниобата лития стехиометрического состава / Е. А. Антонычева, Н.В. Сидоров, А.В. Сюй, Н.А. Сюй, П.Г. Чуфырев, А.А. Яничев // Перспективные материалы. – 2010. – №5. – С.36-40.
137. Крук А.А. Структурный беспорядок и оптические процессы в кристаллах ниобата лития с низким эффектом фоторефракции: дисс. к. ф.-м. н.: 01.04.07 / Крук Александр Александрович. – Апатиты, 2015.– 170 с.
138. Сидоров Н.В., Антонычева Е.А., Сюй А.В., Палатников М.Н. Фоторефрактивные свойства монокристаллов ниобата лития стехиометрического состава / Н.В. Сидоров, Е.А. Антонычева, А.В Сюй., М.Н. Палатников // Кристаллография. – 2010. – Т.55. – № 6. – С.1079-1084

139. Vartanyan S., Kazaryan L.M., Ovsepyan R.K., Pogosyan A.R., Rusyan P.R. Influence of dopants introduced into the melt on the properties of lithium niobate crystals/ S. Vartanyan, L.M. Kazaryan, R.K. Ovsepyan, A.R. Pogosyan, P.R. Rusyan // *Kristallografia*. – 1999. – V. 44 . – P. 840-843.
140. Peter A., Polgar K., Ferriol M., Poppl L., Foldvari I., Cochez M., Szaller Z.S. Ternary system $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ Part II: Growth of stoichiometric lithium niobate / A. Peter, K. Polgar, M. Ferriol, L. Poppl, I. Foldvari, M. Cochez, Z.S. Szaller // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – V.386. – P. 246-252.
141. Szaller Zs., Peter A., Polgar K., Szabo Gy. High temperature top seeded solution growth of stoichiometric lithium niobate LiNbO_3 (sLN) with planar interface / Zs. Szaller, A. Peter, K. Polgar, Gy. Szabo // *Journal of Crystal Growth*. – 2012. – V.360. – P. 181-184.
142. Палатников М.Н., Щербина О.Б., Сандлер В.А., Сидоров Н.В. Исследование стехиометрического кристалла танталата лития, полученного метода VTE (Vapor transport equilibration) обработки / М.Н. Палатников, О.Б. Щербина, В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров // *Перспективные материалы*. – 2011. – № 513. – С.629-664.
143. Kitamura K., Yamamoto J. K., Iyi N. Stoichiometric LiNbO_3 single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system / K. Kitamura, J.K. Yamamoto, N. Iyi // *Journal of Crystal Growth*. – 1992. – V. 116. – P. 327-330.
144. Nakamura N. Crystal growth and characterization of titanium-doped nearstoichiometric LiNbO_3 / N. Nakamura // *Journal of Crystal Growth*. – 2004. – V. 264. – P. 339-345.
145. Wilcox W.R., Fullmer L.D. Novel technique of floating crystal / W.R. Wilcox, L.D. Fullmer // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1966. – V. 49. – P. 415-422.
146. Furukawa Y. Stoichiometric LiTaO_3 single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system / Y. Furukawa // *Journal of Crystal Growth*. – 1999. – V. 197. – Issue 4. – p. 889-895
147. Zheng Y. A novel technique to grow stoichiometric lithium niobate single crystal / Y. Zheng // *Journal of Crystal Growth*. – 2005. – V. 275. – P. 895-898.

148. Zheng Y. Domain structures and etching morphologies of lithium niobate crystals with different Li contents grown by TSSG and double crucible Czochralski method/ Y. Zheng // *Crystal Research and Technology*. – 2004. – V.39. – № 5. – P.387-395.
149. Tsai C.B. Improvements of uniformity and stoichiometry for zone – leveling Czochralski growth of MgO – doped LiNbO₃ crystals / C.B. Tsai // *Materials Science and Engineering B*. – 2006. – V.128. – P. 161-167.
150. Tsai C.B., Hsia Y.T., Shih M.D. Zone-levelling Czochralski growth of MgO-doped near-stoichiometric lithium niobate single crystals / C.B. Tsai, // *Journal of Crystal Growth*. – 2005. – V.275. – P. 504-511.
151. Tsai C.B. Growth and characterizations of ZnO-doped near-stoichiometric LiNbO₃ crystals by zone-leveling Czochralski method / C.B. Tsai // *Journal of Crystal Growth*. – 2006. – V. 289. – P.145-150.
152. Палатников М.Н., Маслобоева С.М., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Ефремов В.В. Влияние способа приготовления твердых прекурсоров Nb₂O₅:Mg на характеристики полученных на их основе кристаллов LiNbO₃:Mg / М.Н. Палатников, С.М. Маслобоева, И.В. Бирюкова, О.В. Макарова, Н.В. Сидоров, В.В. Ефремов // *Журнал неорганической химии*. – 2014. – Т. 59. – № 3. – С. 318-332.
153. 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 LiNbO₃:Mg / М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, О.В. Макарова, Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, С.М. Маслобоева, В.В. Ефремов // *Перспективные материалы*. – 2016. – №1. – С. 5-13.
154. Маслобоева С.М., Калинин В.Т., Залкинд О.А., Кадырова Г.И., Кузнецов В.Я. Получение пентаоксида ниобия с примесью ионов Zn²⁺ для выращивания монокристаллов ниобата лития / С.М. Маслобоева, В.Т. Калинин, О.А. Залкинд, Г.И. Кадырова, В.Я. Кузнецов // *Цветные металлы*. – 2012. – № 5. – С. 89-92.
155. Гомогенные твердые прекурсоры Nb₂O₅:Me (Me = Zn, Mg, Fe, PЗЭ) / Маслобоева С.М., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г. Lambert Academic Publishing. 2014. – 104 с.

156. Маслбоева 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+} / С.М. Маслбоева, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Л.Г. Арутюнян, П.Г. Чуфырев // ЖНХ. – 2011. – Т.56. – № 8. – С.1264-1268.
157. Маслбоева С.М., Маслбоев В.А., Арутюнян Л.Г., Балабанов Ю.И. Способ разложения отходов производства монокристаллов соединений тугоплавких металлов с литием. Пат. № 2221746 РФ, МПК⁷ С 01 D 15/00, С 01 G 33/00 35/00. Бюл.изобр. № 2, 2004.
158. Маслбоева С.М., Арутюнян Л.Г., Балабанов Ю.И., Маслбоев В.А., Бирюкова И.В. Переработка отходов производства танталата (ниобата) лития / Инновационный потенциал Кольской науки. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН. 2005. С.184-190.
159. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: Синтез, исслед. структур. упорядочения и физ. характеристик / Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В. Т.; Рос. акад. наук. Кольск. науч. центр. Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья им. И. В. Тананаева. – СПб.: Наука, 2001. – 302 с.
160. Теплякова Н.А., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Сүй А.В., Штарев Д. С. Оптическая однородность и фоторефрактивные свойства стехиометрического и конгруэнтных кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты различного генезиса / Н.А. Теплякова, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, А.В. Сүй, Д.С. Штарев // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 11. – С. 1211-1217.
161. Cochez M., Ferriol M., Poppl L., Polgar K., Peter A. Ternary system $Li_2O-K_2O-Nb_2O_5$ Part I: Phase equilibria around the lithium niobate existence field / M. Cochez, M. Ferriol, L. Poppl, K. Polgar, A. Peter // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – V. 386. – P. 238-245.
162. Ростовые и технологические дефекты кристаллов ниобата лития различного химического состава / Палатников М. Н., Макарова О. В., Сидоров Н. В. Минобрнауки России, Федеральный исследовательский центр "Кольский научный центр Российской академии наук", Институт

- химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Танаева. – Апатиты : ФИЦ КНЦ РАН, 2018. – 89 с.
163. Сидоров Н.В., Пикуль О.Ю., Теплякова Н.А., Палатников М.Н. Лазерная коноскопия и фотоиндуцированное рассеяние света в исследованиях свойств нелинейно-оптического кристалла ниобата лития – М: РАН, 2019. – 350 с.
164. Uda S., Tsubota T. Ionic impurity transport and partitioning at the solid–liquid interface during growth of lithium niobate under an external electric field by electric current injection / S. Uda , T.Tsubota // *Journal of Crystal Growth*. – 2010. – V.312. – P. 3650-3657.
165. Uda S., Tiller W. A. The dissociation and ionization of LiNbO_3 melts / S. Uda, W. A. Tiller // *J.Cryst. Growth*. – 1992. – V. 121. – № 1-2. – P. 155-190.
166. Volk T.R., Rubinina N.M. X- ray and UV influence on the optical absorption spectra of the non-photorefractive lithium niobate / T.R. Volk, N.M. Rubinina // *Physica Status Solidi*. – 1988. – V. 108. – P. 437-442.
167. Баланевская А.Э., Пятигорская Л.И., Шапиро З.И., Марголин Л.Н., Бовина Е.А. Определение состава образцов LiNbO_3 методом спектроскопии комбинационного рассеяния света / А.Э. Баланевская, Л.И. Пятигорская, З.И. Шапиро, Л.Н. Марголин, Е.А. Бовина // *Журнал Прикладной Спектроскопии*. – 1983. – Т. 38. – № 4. – С. 662-665.
168. Саллум М.И. Влияние стехиометрии и допирующих примесей на электрические и оптические свойства кристаллов ниобата лития: автореф. дис. к.х.н. 02.00.21. / Саллум Мухамед Июссеф – Санкт-Петербург, 2009. – 18 с.
169. Scott B.A., Burns G. Determination of stexiometry variations in LiNbO_3 and LiTaO_3 by raman powder spectroscopy / B.A. Scott, G. Burns // *Journal American Ceramic Society*. – 1972. – V.55. – N 5. – P. 225-230.
170. Okamoto Y., Wang Ping-chu, Scott J.F. Analysis of quasielastic light scattering in LiNbO_3 near T_c / Y. Okamoto, Wang Ping-chu, J.F. Scott // *Physical Review B*. – 1985. – V. 32B. – № 10. – P. 6787-6792.
171. Умаров М.Ф., Абдуллоев И.С., Козиев К.С., Раупов Н.Н., Ходжибаев А.К. Особенности низкочастотной области спектров КР кристаллов ниобата лития / М.Ф. Умаров, И.С. Абдуллоев, К.С. Козиев,

- Н.Н. Раупов, А.К. Ходжибаев // «Комбинационное рассеяние – 80 лет исследований», г. Москва, 8-10 октября 2008 г. – Москва. – С. 548-555.
172. Аникьев А.А., Умаров М.Ф. Квазиупругое рассеяние света в конгруэнтных кристаллах ниобата лития / А.А. Аникьев, М.Ф. Умаров // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т.125. – №1. – С. 19-24.
173. Caciuc V., Postnikov A.V., Borstel G. Ab initio structure and zone-center phonons in LiNbO₃ / V. Caciuc, A.V. Postnikov, G. Borstel // Physical Review B. – 2000. – V.61. – P. 8806-8813.
174. Сидоров Н.В., Крук А.А., Яничев А.А., Палатников М.Н., Маврин Б.Н. Температурные исследования спектров комбинационного рассеяния стехиометрического и конгруэнтного кристаллов ниобата лития / Н.В. Сидоров, А.А. Крук, А.А. Яничев, М.Н. Палатников, Б.Н. Маврин // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т.117. – №4. – С. 577-579.
175. Liu J., Zhang W., Zhang G. Defect chemistry analysis of the defect structure in Mg-doped LiNbO₃ crystals / J. Liu, W. Zhang, G. Zhang // Physica Status Solidi A. – 1996. – V. 156. – P. 285-291.
176. Feng Xi-Qi, Tang Tong B. Mg-doping threshold effect and H-containing defects in LiNbO₃ / Xi-Qi Feng, B. Tang Tong // Journal of Physics: Condensed Matter . – 1993. – V. 5. – P. 2423-2430.
177. Kong Y., Deng J., Zhang W., Wen J., Zhang G., Wang H. OH- absorption spectra in doped lithium niobate crystals / Y. Kong, J. Deng, W. Zhang, J. Wen, G. Zhang, H. Wang // Physics Letters A. – 1994. – V. 196. – P. 128-132
178. Bollmann W., Stohr H. Incorporation and mobility of OH⁻ ions in LiNbO₃ crystals / W. Bollmann, H. Stohr // Journal Physica Status Solidi (a). – 1977. – V. 39. – P. 477-484.
179. Palatnikov M.N., Birukova I.V., Masloboeva S.M., Makarova O.V., Manukovskaya D.V., Sidorov N.V. The search of homogeneity of LiNbO₃ crystals grown of charge with different genesis / M.N. Palatnikov, I.V. Birukova, S.M. Masloboeva, O.V. Makarova, D.V. Manukovskaya, N.V. Sidorov // Journal Crystal Growth. – 2014. – V. 386. – P. 113-118.
180. Iyi N., Kitamura K., Izumi F., Yamamoto J.K., Hayashi T., Asano H., Kimura S. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions / N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J.K. Yamamoto, T. Hayashi,

- H. Asano, S. Kimura // *Journal Solid State Chemistry* – 1992. – V.101. – P. 340-352.
181. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Чуфырев П.Г., Калинин В.Т. Упорядочение структуры и оптические характеристики легированных монокристаллов ниобата лития / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, И.В. Бирюкова, П.Г. Чуфырев, В.Т. Калинин // *Перспективные материалы*. – 2003. – №4. – С.48-54.
182. Kovacs L., Szalay V. , Capelletti R. Stoichiometry dependence of the OH absorption band in LiNbO₃ crystals/ L. Kovacs, V. Szalay, R. Capelletti // *Solid State Communications*. – 1984. – V. 52. – P. 1029-1031.
183. Haixuan Xu, Donghwa Lee, Jun He , Susan B. Sinnott, Venkatraman Gopalan, Volkmar Dierolf, Simon R. Phillpot Stability of intrinsic defects and defect clusters in LiNbO₃ from density functional theory calculations / Xu Haixuan, Lee Donghwa, He Jun, Susan B. Sinnott, Venkatraman Gopalan, Volkmar Dierolf, Simon R. // *Physical review B*. – 2008. – V. 78. – P. 174103-1-174103-12.
184. Donnerberg H.J., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A. Defects in LiNbO₃ -II. Computer simulation / H.J. Donnerberg, S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1991. – V. 52. – № 1. – P. 201-210.
185. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Сюй А.В., Киле Е.О., Штарев Д.С. Фотоэлектрические поля и ширина запрещенной зоны в легированных кристаллах ниобата лития / Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Н.А. Теплякова, А.В. Сюй, Е.О. Киле, Д.С. Штарев // *Неорганические материалы*. – 2018. – Т. 54. – № 6. – С. 611-615.
186. Сидоров Н.В., Шувалова А.М., Яничев А.А., Теплякова Н.А., Палатников М.Н. Фотоэлектрические поля в легированных кристаллах ниобата лития / Н.В. Сидоров, А.М. Шувалова, А.А. Яничев, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников // *Неорганические материалы*. – 2019. – Т.55. – № 5. – С. 521-527.
187. Kovacs L. Composition dependence of the ultraviolet absorption edge in Lithium Niobate / L. Kovacs // *Applied Physics Letters* – 1997. – Vol. 70. – P. 2801-2804.

188. Tao Zhang, Biao Wang, Fu-Ri Ling, Shuang-Quan Fang, Yu-Heng Xu Growth and optical property of Mg, Fe co-doped near-stoichiometric LiNbO₃ crystal / Zhang. Tao // *Materials Chemistry and Physics*. – 2004. – V. 83. – P. 350-353.
189. Grabmaier B.G., Wersing W., Koestler W. Properties of undoped and MgO-doped LiNbO₃; correlation to the defect structure/ B.G. Grabmaier, W. Wersing, W. Koestler // *Journal of Crystal Growth*. – 1991. – V.110. – P.339-347.
190. Klauer S., Wöhlecke M., Kapphan S. Influence of the H-D isotopic substitution on the protonic conductivity in LiNbO₃ crystal / S. Klauer, M. Wöhlecke, S. Kapphan // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 45. – P. 2786-2799.
191. Саллум М.И., Грунский О.С, Маньшина А.А., Тверьянович А.С, Тверьянович Ю.С. Исследование состава кристаллов ниобата лития методами оптической спектроскопии / М.И. Саллум, О.С. Грунский, А.А. Маньшина, А.С. Тверьянович, Ю.С. Тверьянович // *Известия РАН. Серия химическая* – 2009. – Т.73. – №11. – С. 2162-2166.
192. Сидоров Н.В., Габаин А.А., Яничев А.А., Ефремов И.Н., Бирюкова И.В., Палатников М.Н. Спектры комбинационного рассеяния света кристаллов LiNbO₃:Zn(4.5), LiNbO₃:Mg:Fe(5.01, 0.005), LiNbO₃:Mg(5.1), LiNbO₃:Mg(5.3 мол.%) / Н.В. Сидоров, А.А. Габаин, А.А. Яничев, И.Н. Ефремов, И.В. Бирюкова, М.Н. Палатников // *Оптика и спектроскопия*. – 2015. – Т.118. – № 2. – С. 80-88.
193. Hong Wang, Jinke Wen, Bin Li, Huaifu Wang Infrared Absorption Study of OH in LiNbO₃ and LiNbO₃:Mg:Fe crystals / Hong Wang, Jinke Wen, Bin Li, Huaifu Wang // *Physica Status Solidi (a)* – 1990. – V.118. – P.47-50.
194. Xi-qi Fengt, Tian-hao ShaoZ, Ji-zhou Zhang An infrared absorption band caused by H⁺ implantation in LiNbO, crystals / Xi-qi Fengt, Tian-hao ShaoZ, Ji-zhou Zhang // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1991. – V.3. – P.4145-4150.
195. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Хьюи Дж. Пер. с англ. под ред. Б. Д. Степина, Р. А. Лидина – М.:Химия. 1987. – 696 с.
196. Huang Duo-Hui, Yang Jun-Sheng, Cao Qi-Long, Wan Ming-Jie, Li Qiang, Sun Liang, Wang Fan-Hou Effect of Mg and Fe Doping on Optical Absorption of LiNbO₃ Crystal through First Principles Calculations / Huang Duo-Hui, Yang Jun-Sheng, Cao Qi-Long, Wan Ming-Jie, Li Qiang, Sun Liang, Wang Fan-Hou // *Chinese Physics Letters*. – 2014. – V. 31. – №. 3. – P. 037103-1-037103-4.

197. Zhen X.H., Zhao L.C., Xu Y.H. Defect structure and optical damage resistance of Zn:Fe:LiNbO₃ crystals / *Applied Physics B.* – 2003. – V. 76. – P. 655-659.
198. 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 LiNbO₃:Zn / М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, О.В. Макарова, В.В. Ефремов, О.Э. Кравченко, В.И. Скиба, Н.В. Сидоров, И.Н. Ефремов // *Неорганические материалы.* – 2015. – Т. 51. – № 4. – С. 428-432.
199. Sidorov N.V., Palatnikov M. N. , Kadetova A.V. Raman scattering in non-stoichiometric lithium niobate crystals with low photorefractive effect. / N.V. Sidorov, M. N. Palatnikov, A.V. Kadetova // *Crystals.* – 2019. – V.9. – P. 535-573.
200. Palatnikov M. N. , Sidorov N.V., Manukovskaya D.V., Makarova O. V. , Aleshina L.A., Kadetova A.V. Concentration threshold effect on properties of zink-doped lithium niobate crystals / M. N. Palatnikov, N.V. Sidorov, D.V. Manukovskaya, O. V. Makarova, L.A. Aleshina, A.V. Kadetova // *Journal of the American Ceramic Society.* – 2017. – V.100. – №8. – P. 3703-3711.
201. Schlarb U., Woehlecke M., Gather B., Reichert A., Betzler K., Volk T., Rubinina N.. Refractive indices of Zn-doped lithium niobate / U.Schlarb, M. Woehlecke, B. Gather, A. Reichert, K. Betzler, T. Volk, N. Rubinina // *Optical Materials.* – 1995. – V.4. – P. 791-795.
202. Zhang Y., Xu Y.H., Li M.H., Zhao Y.Q. Growth and properties of Zn doped lithium niobate crystal / Y. Zhang, Y.H. Xu, M.H. Li, Y.Q. Zhao // *Journal of Crystal Growth.* – 2001. – V.233. – P. 537-540.
203. 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 / F. Abdi, M. Aillerie, M. Fontana, P. Bourson, T. Volk, B. Maximov, S. Sulyanov, N. Rubinina, M. Wöhlecke // *Applied Physics B.* – 1999. – V.68. – P. 795-799.
204. Zhao L., Wang X., Wang B., Wen W., Zhang T.-Y. ZnO-doped LiNbO₃ single crystals studied by X-ray and density measurements / L. Zhao,

- X. Wang, B. Wang, W. Wen, T.-Y. Zhang // *Applied Physics B.* – 2004. – V.78. – № 6. – P. 769-774.
205. Aillerie M., Bourson P., Mostefa M., Abdi F., Fontana M. D. Photorefractive Damage in congruent LiNbO₃. Part I. Zinc doped Lithium Niobate Crystals / M. Aillerie, P. Bourson, M. Mostefa, F. Abdi, M.D. Fontana // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2013. – V.416. – P. 1-10.
206. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Габаин А.А., Ефремов И.Н. Фоторефрактивные свойства конгруэнтных кристаллов ниобата лития, легированных цинком / Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Н.А. Теплякова, А.А. Габаин., И.Н. Ефремов // *Перспективные материалы.* – 2015. – №7. – С. 5-14.
207. 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 / Н.В. Сидоров, А.А. Яничев, М.Н. Палатников, А.А. Габаин, О.Ю. Пикуль // *Оптика и спектроскопия.* – 2014. – Т. 117. – № 1. – С. 76-85.
208. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинин В.Т. Влияние вторичной структуры на оптические свойства сегнетоэлектрических кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции / Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, В.Т. Калинин // *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение.* – 2015. – № 5(31). – С. 464-468.
209. Kimura H., Koizumi H., Uchida T., Uda S. Influence of impurity doping on the partitioning of intrinsic ionic species during the growth of LiNbO₃ crystal from the melt / H. Kimura, H. Koizumi, T. Uchida, S. Uda // *Journal of Crystal Growth.* – 2009. – V.311. – P. 1553-1558.
210. Yang X., Xu G., Li H., Zhu J., Wang X. Optical absorption edge of Mg + Zn: LiNbO₃ / X. Yang, G. Xu, H. Li, J. Zhu, X. Wang // *Crystal Research and Technology.* – 1996. – V.31. – № 4. – P. 521-525.
211. Fan Y., Xu C., Xia S., Guan C., Cao L., He Q., Jin G. Growth and spectroscopic characterization of Zr:Fe:LiNbO₃ crystals with various Li/Nb ratios / Y. Fan, C. Xu, S. Xia, C. Guan, L. Cao, Q. He, G. Jin // *Journal of Crystal Growth.* – 2010. – V. 312. – P. 1875-1878.

212. 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 / Н.В. Сидоров, О.Ю. Пикуль, А.А. Крук, Н.А. Теплякова, А.А. Яничев, М.Н. Палатников // Оптика и спектроскопия. – 2015. – 118. – №2. – С. 273-282.
213. Arizmendi L., Lopez-barbera F.J. Lifetime of thermally fixe holograms in LiNbO₃ crystals doped with Mg and Fe / L. Arizmendi, F.J. Lopez-barbera // Applied Physics B. – 2007. – V. 86. – P. 105-109.
214. Sommerfeldt R., Holtman L., Kratzig E., Grabmaier B. C. The light-induced charge transport in LiNbO₃:Mg, Fe crystals / R. Sommerfeldt, L. Holtman, E. Kratzig, B.C. Grabmaier // Ferroelectrics. – 1989. – V. 92 – P. 219-225.
215. Arizmendi L., Miguel– Sanz de E.M., Carrascosa M. Lifetimes of thermally fixed holograms in LiNbO₃:Fe crystals / L. Arizmendi, E.M. Miguel-Sanz de, M. Carrascosa // Optics Letters. – 1998. – V. 23. – P. 960-963.
216. Miguel-Sanz de E.M., Carrascosa M., Arizmendi L. Effect of the oxidation state and hydrogen concentration on the lifetime of thermally fixed holograms in LiNbO₃:Fe / Miguel-Sanz de E.M., M. Carrascosa, L. Arizmendi // Physical Review B . – 2002. – V. 65. – P. 1656101-1–1656101-7.
217. Lengyel K., Kovacs L., Peter A., Polgar K., Corradi G. The effect of stoichiometry and Mg doping on the Raman spectra of LiNbO₃:Mg crystals / K. Lengyel, L. Kovacs, A. Peter, K. Polgar, G. Corradi // Applied Physics B: Lasers and Optics. – 2007. – V. 87. – P. 317-322.
218. Kovacs L., Rebouta L., Soarest J. C., Silva da M. F., Hage-Alill M., Stoquert J. P., Siffer P., Sanz-Garcia J. A., Corradit G., Szallert Zs., Polgar K. On the lattice site of trivalent dopants and the structure of Mg²⁺-OH⁻-M³⁺ defects in LiNbO₃:Mg crystals / L. Kovacs, L. Rebouta, J. C. Soarest, M. F.Silva da, M. Hage-Alill, J.P. Stoquert, P. Siffer, J.A. Sanz-Garcia, G. Corradit, Zs. Szallert, K. Polgar // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1993. – V.5 – P. 781-794.
219. Arizmendi L., Andres de V., Miguel-Sanz de E.M., Carrascosa M. Determination of proton diffusion anisotropy by thermal decay of fixed

- holograms with K -vector perpendicular to the c -axis in $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ / L. Arizmendi, Andres de V., Miguel-Sanz de E.M., M. Carrascosa // *Applied Physics B: Lasers and Optics*. – 2005. – V. 80. – P. 351-354.
220. А.с. 1655906 СССР, МКИ⁵ С 01 G 49/00, С 01 В 7/07. Способ извлечения железа (III) из водных солянокислых растворов / Скабичевская Г.И., Балабанов Ю.И., Калинин В.Т. и др.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. фил. АН СССР, Ин-т геохимии и аналит. химии – № 4697651/26; заявл. 31.05.89; опубл. 15.06.1991, Бюл. № 22.
221. Маслобоева С.М., Балабанов Ю.И., Арутюнян Л.Г., Маслобоев В.А. Экстракция тантала из фторидных растворов диметиламидами карбоновых кислот фракции $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$ / С.М. Маслобоева, Ю.И. Балабанов, Л.Г. Арутюнян, В.А. Маслобоев // Сб. трудов научной конф. «Переработка природного и техногенного сырья, содержащего редкие, благородные и цветные металлы». Апатиты: изд. Кольского научного центра РАН. 2003. – С. 54-57.
222. Bae S.I., Ichikawa J., Shimamura K., Onodera H., Fukuda T. Doping effects of Mg and/or Fe ions on congruent LiNbO_3 single crystal growth / S.I. Bae, J. Ichikawa, K. Shimamura, H. Onodera, T. Fukuda // *Journal of Crystal Growth*. – 1997. – V. 94. – P. 94-100.
223. Блистанов А.А., Любченко В.М., Горюнов А.И. Рекомбинационные процессы в кристаллах LiNbO_3 . / А.А. Блистанов, В.М. Любченко, А.И. Горюнов // *Кристаллография*. – 1998. – Т.43. – С.86-91.
224. Yongfa Kong, Wanlin Zhang, Jingjun Xu, Wenbo Yan, Hongde Liu, Xiang Xie, Xiaochun Li, Lihong Shi, Guangyin Zhang The OH^- absorption spectra of low doped lithium niobate crystals / Yongfa Kong, Wanlin Zhang, Jingjun Xu, Wenbo Yan, Hongde Liu, Xiang Xie, Xiaochun Li, Lihong Shi, Guangyin Zhang // *Infrared Physics Technology*. – 2004. – V. 45. – P. 281-289.
225. Qingxin Meng, Suhua Luo, Xiudong Sun. The Analysis of the Threshold Concentration of Damage-Resistant Ions by OH^- Absorption Spectra / Qingxin Meng, Suhua Luo, Xiudong Sun. // *Proceedings of the SPIE*. – 2005. – V. 5646. – P. 378-382.

226. Bryan D. A., Gerson R., Tomaschke H. E. Increased Optical Damage Resistance in Lithium Niobate / D.A. Bryan, R. Gerson, H.E. Tomaschke // Applied Physics Letters. – 1984. – V.44. – № 9. – P. 847-849.
227. Feng H., Wen J., Wang H., Wang H. Studies of Absorption Spectra and the Photovoltaic Effect in LiNbO₃ : Mg: Fe Crystals / H. Feng, J. Wen, H. Wang, H. Wang // Applied Physics A. –1990. – V.51. – P. 394-397.
228. Краткий справочник по химии. / Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф.; Под общ. ред. Пилипенко. А. Т. – 5-е изд., испр. и доп. – Киев : Наук. думка, 1987. – 828 с.
229. Fontana M.D., Bourson P. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices / M.D. Fontana, P. Bourson // Applied Physics Reviews. – 2015. – V. 2. – P. 040602-1-040602-14.
230. Donnerberg H.J., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A., Schirmer A.F. Computer – simulation studies of intrinsic defects in LiNbO₃ / H.J. Donnerberg, S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow, A.F. Schirmer // Physical Review. – 1989. – V. 40. – № 17. – P. 11909-11916.
231. Zotov N., Boysen H., Frey F. Cation substitution models of congruent LiNbO₃ investigated by X-ray and neutron powder diffraction / N. Zotov, H. Boysen, F. Frey // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1994. – V. 55. – № 2. – P. 145-152.
232. Федорова Е.П., Алешина Л.А., Сидоров Н.В., Чуфырев П.Г., Яничев А.А., Палатников М.Н., Воскресенский В.М., Калинин В.Т. Упорядочение катионов в кристаллах LiNbO₃ и твердых растворов на его основе / Е.П. Федорова, Л.А. Алешина, Н.В.Сидоров, П.Г. Чуфырев, А.А. Яничев, М.Н. Палатников, В.М. Воскресенский, В.Т. Калинин // Неорганические материалы. – 2010. – Т.46. – №2. – С. 247-252.
233. Blumel J., Born E., Metzger T. Solid state NMR study supporting the lithium vacancy defect model in congruent lithium niobate / J. Blumel, E. Born, T. Metzger // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1994. – V. 55. – P. 589-593.
234. Kovacs L., Kocsor L., Szaller Z., Hajdara I., Dravec G., Lengyel K., Corradi G. Lattice site of rare-earth ions in stoichiometric lithium niobate Probed by OH⁻

- vibrational spectroscopy / L. Kovacs, L. Kocsor, Z. Szaller, I. Hajdara, G. Dravec, K. Lengyel, G. Corradi // *Crystals*. – 2017. – V. 7. – P. 1-9.
235. Novak A. Hydrogen bonding in solids correlation of spectroscopic and crystallographic data / A. Novak // *Structure and Bonding*. – 1974. – V. 18. – P. 177-216.
236. Коротков П.А., Обуховский В.В., Дмитрик Г.Н. Влияние индуцированной фоторефракции на комбинационное рассеяние света в $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ / П.А. Коротков, В.В. Обуховский, Г.Н. Дмитрик // *Оптика и спектроскопия* – 1982. – Т.52. – № 3. – С. 572-574.
237. Дмитрик Г.Н., Коротков П.А., Радченко П.С. Проявление эффекта перекачки энергии в спектре комбинационного рассеяния света кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ / Г.Н. Дмитрик, П.А. Коротков, П.С. Радченко // *Оптика и спектроскопия*. – 1985. – Т.58. – № 6. – С. 1355-1357.
238. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., **Бобрева Л.А.**, Макарова О.В., Палатников М.Н. Особенности дефектной структуры и оптические свойства кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, **Л.А. Бобрева**, О.В. Макарова, М.Н. Палатников // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2020. – Т. 87. – № 3. – С. 418-425.
239. Заявка 2020125423 РФ, МПК G01N 21/35, 21/31, G01J 3/28 (2006.01). Способ оценки стехиометрии монокристалла ниобата лития / **Бобрева Л.А.**, Сидоров Н.В., Палатников М.Н.; Федер. гос. бюджетное учреждение науки Федер. исследоват. центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). – № 2020125423/28; заявл. 22.07.20.