

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  
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)



На правах рукописи

**Титов Роман Алексеевич**

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ  
ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ  
МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ И БОРОМ**

Специальность – 2.6.7  
«Технология неорганических веществ»

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

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

Апатиты  
2022

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ</b> .....	6
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	7
<b>ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ, ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКНОЙ СТРУКТУРЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ</b> .....	18
1.1 Синтез шихты ниобата лития.....	18
1.2 Особенности получения номинально чистых монокристаллов ниобата лития.....	23
1.3 Технологии легирования монокристалла ниобата лития.....	24
1.3.1 Легирование монокристалла $\text{LiNbO}_3$ металлическими элементами.....	24
1.3.2 Легирование монокристалла $\text{LiNbO}_3$ неметаллическим элементом бором.....	27
1.4 Выращивание методом Чохральского номинально чистых кристаллов ниобата лития близких к стехиометрическому составу.....	29
1.5 Фазовые диаграммы систем $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ .....	33
1.6 Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ .....	37
1.7 Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ .....	38
1.8 Особенности строения расплава ниобата лития.....	44
1.9 Особенности структуры кристалла ниобата лития как кислородно-октаэдрической фазы переменного состава.....	47
1.10 Дефекты в кристаллах ниобата лития.....	50
1.10.1 Дефекты микро-, мезо- и макроуровня в кристаллах ниобата лития разного состава.....	51
1.10.2 Дефекты близких к стехиометрическим монокристаллов ниобата лития, выращенных с применением флюса $\text{B}_2\text{O}_3$ .....	53
1.10.3 Вакансионные модели точечных дефектов катионной подрешётки кристалла ниобата лития.....	54
1.11 Пороговое вхождение легирующих нефоторефрактивных катионов металлов в структуру кристалла ниобата лития.....	56
Выводы главы 1.....	60
<b>ГЛАВА 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБЪЕКТОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СОСТОЯНИЯ ИХ ДЕФЕКТНОСТИ И ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК</b> .....	61
2.1 Приготовление шихты для выращивания монокристаллов ниобата лития разного	

состава.....	61
2.1.1 Приготовление шихты для выращивания номинально чистых конгруэнтных ( $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ) и стехиометрических ( $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ) кристаллов ниобата лития.....	61
2.1.2 Приготовление шихты для выращивания монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04-5.84$ мол. % $\text{ZnO}$ в кристалле).....	63
2.1.3 Приготовление шихты для выращивания номинально чистых монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.547-1.24$ мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте) и $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.02$ мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте)....	63
2.2 Выращивание номинально чистых и легированных монокристаллов ниобата лития..	66
2.2.1 Выращивание номинально чистых конгруэнтных ( $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ) и стехиометрических ( $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ) кристаллов ниобата лития.....	67
2.2.2 Выращивание монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04-5.84$ мол. % $\text{ZnO}$ в кристалле)...	68
2.2.3 Выращивание номинально чистых монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.547-1.24$ мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте) и $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.02$ мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте).....	72
2.3 Подготовка монокристаллических образцов для исследований.....	74
2.4 Аппаратура и методы исследования композиционной однородности, особенностей структуры и оптических свойств монокристаллов ниобата лития разного состава и технологий.....	75
2.4.1 Предварительная оценка композиционной однородности и оптического качества монокристаллов.....	75
2.4.2 Регистрация и обработка спектров КРС.....	76
2.4.3 Регистрация и обработка спектров ИК-поглощения.....	79
2.4.4 Регистрация коноскопических картин монокристаллов в широкоапертурных пучках лазерного излучения.....	79
2.4.5 Регистрации картин фотоиндуцированного рассеяния света монокристаллов....	81
2.4.6 Регистрация параметров индикатрисы фотоиндуцированного рассеяния света и определение фотоэлектрических полей монокристаллов.....	82
2.4.7 Определение ширины запрещённой зоны монокристаллов.....	84
2.4.8 Определение стехиометрии монокристаллов и концентрации точечных структурных дефектов в них.....	84
2.4.9 Рентгеноструктурный анализ кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ .....	86
<b>ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ ПРЯМОГО ЛЕГИРОВАНИЯ РАСПЛАВА И ПО ТЕХНОЛОГИИ</b>	

<b>ПРЯМОГО ЛЕГИРОВАНИЯ РАСПЛАВА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ВЫРАЩИВАНИЯ ИЗ ОДНОГО ТИГЛЯ.....</b>	<b>87</b>
3.1 Пороговые эффекты в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.43-5.84 мол. % $\text{ZnO}$ в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава с применением метода выращивания из одного тигля.....	87
3.2 Проявление пороговых эффектов и особенностей упорядочения структурных единиц в спектрах КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-5.84 мол. % $\text{ZnO}$ в кристалле), полученных по разным технологиям.....	90
3.3 Коноскопические картины монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-5.19 мол. % $\text{ZnO}$ в кристалле), полученных по разным технологиям.....	102
3.4 Фотоиндуцированное рассеяние света в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-5.84 мол. % $\text{ZnO}$ в кристалле), полученных по разным технологиям.....	108
3.5 Фотоэлектрические поля и ширина запрещенной зоны номинально чистых кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-2.01 мол. % $\text{ZnO}$ в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава.....	112
Выводы главы 3.....	118
<b>ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ БОРА НА ДЕФЕКТНУЮ СТРУКТУРУ, СТЕХИОМЕТРИЮ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ <math>\text{LiNbO}_3:\text{B}</math>, ПОЛУЧЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИЯМ ПРЯМОГО ТВЁРДОФАЗНОГО И ГОМОГЕННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ.....</b>	<b>120</b>
4.1 Особенности расплава системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ .....	120
4.2 Спектры КРС монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , полученных по технологиям прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора (0.55-0.83 мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте) и борной кислотой (1.24 мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте).....	124
4.3 Край фундаментального поглощения и ширина запрещённой зоны номинально чистых кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.55 и 0.83 мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте), полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора.....	130
4.4 Картины фотоиндуцированного рассеяния света и коноскопические картины монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , полученных по технологиям прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора (0.55-0.83 мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте) и борной кислотой (1.24 мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте).....	133
4.5 Фотоэлектрические поля номинально чистых кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.55 и 0.83 мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте), полученных по технологии	

прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора.....	138
4.6 Комплексные дефекты, обусловленные наличием водородных связей, в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55-0.83 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ , полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора.....	144
4.7 Расчёт изобарно-изотермического потенциала образования боратов регламентируемых металлических примесей в расплаве ниобата лития конгруэнтного состава в присутствии флюса $\text{B}_2\text{O}_3$ .....	147
4.8 Модельные расчёты локализации катионов бора в структуре монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ .....	151
4.9 Рентгеноструктурные исследования кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.547 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ , полученного по технологии прямого твёрдофазного легирования борной кислотой, и кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.02 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ , полученного по технологии гомогенного легирования с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}(0.0042 \text{ мас. \% B})$ .....	158
Выводы главы 4.....	162
<b>ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ</b> .....	165
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	168
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 1.</b> Дефекты микро-, мезо- и макроуровня в легированных монокристаллах ниобата лития, полученных по разным технологиям.....	191
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 2.</b> Концентрационные зависимости коэффициента распределения ( $K_{\text{эф}}$ ), температур Кюри ( $T_C$ ), ликвидуса ( $T_{\text{ликв}}$ ) и солидуса ( $T_{\text{сол}}$ ) сильнолегированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(3.43-5.84 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$ , полученных по технологии прямого легирования оксидом цинка с применением методики выращивания кристаллов из одного тигля.....	197
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 3.</b> Экспериментальные данные спектроскопии КРС номинально чистых кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04-5.84 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$ и $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55-1.24 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ , а также данные ИК-спектроскопии поглощения номинально чистых кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55-0.83 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ , полученных по разным технологиям.....	198
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 4.</b> Данные рентгеноструктурного анализа порошковых образцов номинально чистых кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(5.5 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ , $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.02 \text{ и } 0.547 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ , полученных по разным технологиям.....	202

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

<b>HTTSSG</b>	High Temperature Top Seeded Solution Growth
<b><math>K_{Li}/K_{Nb}</math></b>	Коэффициент распределения лития/ниобия
<b><math>K_p</math></b>	Равновесный коэффициент распределения
<b><math>K_{эф}</math></b>	Оценочный эффективный коэффициент распределения
<b><math>N_{Li}</math></b>	Точечный дефект в виде катиона ниобия, расположенного в положении катиона лития
<b><math>V_{Li}</math></b>	Точечный дефект в виде вакантного литиевого октаэдра
<b><math>T_c</math></b>	Температура Кюри
<b>КРС</b>	Комбинационное рассеяние света
<b>ИК</b>	Инфракрасный
<b>ФИРС</b>	Фотоиндуцированное рассеяние света
<b>РФА</b>	Рентгенофазовый анализ
<b>РСА</b>	Рентгеноструктурный анализ
<b>ДТА</b>	Дифференциально-термический анализ
<b>ВТЭДО</b>	Высокотемпературный электродиффузионный отжиг
<b>TR</b>	Редкоземельные металлы (La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er и др.)
<b>VTE</b>	Vapor Transport Equilibration
<b><math>\mu</math>-PD</b>	Метод микровытягивания (micro-pull-down)
<b>ЭДС</b>	Электродвижущая сила
<b>ДИК</b>	Дифференциально-интерференционный контраст
<b>ТО</b>	Термический отжиг
<b>ГВГ</b>	Генерация второй гармоники
<b>ЦГН</b>	Циклогексанон
<b>ЦГН+А</b>	Диметиламины карбоновых кислот
<b>ТГ</b>	Термогравиметрический анализ
<b>ТПП</b>	Термопара платинородий-платина
<b><math>C_{кр}</math></b>	Концентрация примеси в верхней части кристалла
<b><math>C_p</math></b>	Концентрация примеси в расплаве
<b>P</b>	Мощностью лазерного излучения
<b><math>\theta</math></b>	Угол раскрытия индикатрисы ФИРС
<b><math>E_{pv}</math></b>	Напряжённость фотовольтаического поля
<b><math>E_D</math></b>	Напряжённость диффузионного поля
<b><math>A_1(ТО)</math></b>	Полносимметричные колебания (поперечные)
<b><math>E(ТО)</math></b>	Дважды вырожденные колебания (поперечные)
<b><math>A_1(ЛО)</math></b>	Полносимметричные колебания (продольные)
<b><math>\lambda</math></b>	Длина волны
<b><math>\nu</math></b>	Частота колебания
<b>S</b>	Ширина спектральной линии
<b>I</b>	Интенсивность спектральной линии
<b><math>I_{отн}</math></b>	Относительная интенсивность спектральной линии
<b>a, c</b>	Периоды элементарной ячейки
<b>ЗЗ</b>	Запрещённая зона
<b>ВЗ</b>	Валентная зона
<b>ЗП</b>	Зона проводимости
<b><math>\Delta G</math></b>	Изменение изобарно-изотермического потенциала
<b><math>\Delta H</math></b>	Изменение энтальпии
<b><math>\Delta S</math></b>	Изменение энтропии
<b>G</b>	Коэффициент заполнения позиций

## ВВЕДЕНИЕ

*Актуальность работы.* В качестве функциональных нелинейно-оптических материалов для лазерной и параметрической генерации, для преобразования лазерного излучения, в том числе на периодически поляризованных доменах субмикронных размеров, в настоящее время перспективны высокосовершенные монокристаллы ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ), обладающие одновременно высокой композиционной однородностью, максимально низкими эффектом фоторефракции и коэрцитивным полем, что делает актуальными разработки технологий получения и исследования особенностей структуры и физических характеристик таких кристаллов. Монокристаллы  $\text{LiNbO}_3$  стехиометрического ( $\text{Li/Nb}=1$ ) и близкого к нему составов, полученные по технологии HTTSSG (High Temperature Top Seeded Solution Growth), а также монокристаллы, сильно легированные «нефоторефрактивными» катионами  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  с концентрацией, близкой к пороговому значению и выше его, имеют существенные преимущества для разработки материалов преобразования оптического излучения по сравнению с конгруэнтным кристаллом ввиду наличия у них гораздо более низкого коэрцитивного поля ( $\approx 2.3$  и  $\approx 23$  кВ/см, соответственно). Причем катионы  $\text{Zn}^{2+}$ , по сравнению с катионами  $\text{Mg}^{2+}$ , оказывают более плавное регулирующее воздействие на состояние дефектной структуры и физические характеристики кристалла  $\text{LiNbO}_3$ .

Несмотря на то, что монокристаллы  $\text{LiNbO}_3$  используются в промышленности уже более 60 лет, до сих пор существуют серьёзные и нерешенные фундаментальные и технологические проблемы получения стехиометрических и сильно легированных монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  высокой композиционной однородности, требующие детального изучения особенностей состояния их дефектной структуры в тесной взаимосвязи с особенностями технологий подготовки прекурсоров, синтеза шихты и выращивания монокристаллов. В частности, по технологии HTTSSG невозможно получать крупногабаритные кристаллы. Большим недостатком легирования кристаллов металлическими катионами является наличие концентрационных порогов и областей различной композиционной однородности. Кроме того, существенное снижение эффекта фоторефракции достигается лишь при высоких (несколько мас. %) концентрациях легирующих «нефоторефрактивных» металлических катионов, близких к пороговым значениям и выше их. Указанные особенности легирования приводят к сильному возрастанию композиционной неоднородности, к наличию механических напряжений в кристалле, к существенному снижению оптического качества кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , особенно вблизи концентрационных порогов. В этой связи актуальным является выявление концентрационных областей максимального композиционного и структурного упорядочения легированных монокристаллов, а также поиск альтернативных путей создания

высокосовершенных монокристаллов высокой композиционной однородности с максимально низкими эффектом фоторефракции и коэрцитивным полем.

Одним из таких альтернативных путей является совершенно новый подход к получению высокосовершенных монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  для приложений в оптике, заключающийся в использовании в технологии шихты и монокристаллов оксидов химически активных неметаллических элементов (в частности,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), предложенный и разрабатываемый в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН.

**Степень разработанности темы исследования.** В настоящее время в литературе отсутствуют необходимые для разработки технологий монокристаллов исследования композиционной однородности и физических свойств многих сильно легированных монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  разного состава, в том числе и монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , выполненные с малым (<0.5 мас. %) концентрационным шагом, необходимые для выявления концентрационных участков кристаллов максимальной композиционной однородности. Единичные исследования в этом направлении обсуждены в работе.

Неметаллические катионы бора, обладающие гораздо меньшим ионным радиусом, чем катионы металлов, и отличными от металлов механизмами химической связи, неспособны локализоваться в октаэдрических пустотах  $\text{O}_6$  структуры, как кислородно-октаэдрической пятиокиси ниобия  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (прекурсор для шихты ниобата лития), так и кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . По этой причине в литературе не проводились исследования влияния элемента бора на структуру и физические характеристики монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . Однако есть немногочисленные работы, посвящённые изучению особенностей расплава системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ , а также исследования физико-химических свойств двойных фазовых систем  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ . Химически активные элементы способны существенно влиять на ход химических реакций, как в расплаве, так и при синтезе прекурсоров и шихты ниобата лития. Кроме того, как активные комплексообразователи, они способны в расплаве ниобата лития образовывать электрохимически активные комплексы, изменяющие структуру и свойства расплава, а следовательно, изменять особенности структуры (прежде всего состояние дефектности) и физические характеристики кристалла. Есть также основания полагать, что катионы бора способны встраиваться в тетраэдрические пустоты  $\text{O}_4$  структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , оказывая влияние на длины связей  $\langle\text{O}-\text{O}\rangle$  и  $\langle\text{Me}-\text{O}\rangle$  ( $\text{Me} - \text{Li}, \text{Nb}$ , легирующий элемент) и изменяя геометрию кислородно-октаэдрических кластеров  $\text{MeO}_6$ , ответственных за сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства кристалла.

Таким образом, оба направления диссертационной работы являются новыми, особенно в технологическом плане, и в литературе практически не разработаны.

**Цель работы:** Выяснить влияние легирующих добавок цинка и бора в широком диапазоне концентраций и особенностей технологий легирования на состояние дефектной структуры, композиционную однородность и оптические свойства кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ .

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

1. Изучить физико-химические особенности системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$  и структурные особенности монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , легированных цинком в широком диапазоне концентраций (0.04-5.84 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле). Получить информацию о структурных особенностях и оптических свойствах кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  во взаимосвязи с особенностями системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$ , необходимую для разработки технологий получения композиционно однородных монокристаллов. Определить оптимальные концентрационные области и отдельные составы легирующих катионов цинка, соответствующие максимальной композиционной однородности и наиболее низкому эффекту фоторефракции кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ .

2. Изучить, используя литературные данные, физико-химические особенности системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$  и обобщить многофакторное воздействие химически активного неметаллического элемента бора на систему кристалл-расплав.

3. Исследовать особенности локализации катионов бора в структуре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (полученных по разным технологиям легирования) и влияние бора на композиционную однородность, состояние дефектности и фоторефрактивные свойства кристалла. В связи с тем, что прямыми экспериментальными методами исследования структуры вещества невозможно определить особенности локализации следовых ( $<10^{-4}$  мас. %) количеств катионов бора в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , применить модельные расчеты для определения особенностей внедрения катионов бора в структуру кристалла ниобата лития. Выяснить влияние катионов бора на геометрию кислородно-октаэдрических кластеров  $\text{MeO}_6$ , ответственных за сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства кристалла.

4. Выполнить сравнительные исследования структуры, уделив особое внимание состоянию её дефектности, монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования оксидом бора ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) и борной кислотой ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), а также монокристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , полученного по технологии гомогенного легирования с использованием прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$ .

5. Создать экспериментальную установку и разработать методику определения фотоэлектрических полей (фотовольтаического и диффузионного) в исследованных кристаллах по параметрам индикатрисы фотоиндуцированного рассеяния света.

6. Обеспечить сопровождение технологий получения композиционно-однородных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , разрабатываемых в ИХТРЭМС КНЦ РАН, современными надёжными методами исследования состояния их дефектной структуры и оптических свойств.

***В качестве объектов исследования были использованы следующие монокристаллы ниобата лития, полученные по разным технологиям:***

1. Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0.04-5.84 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), выращенные из расплава конгруэнтного состава ( $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0.946$ ) с применением технологии прямого легирования расплава. При этом серия кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0.04, 0.07, 1.19, 1.39 и 2.01 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) была получена из шихты, содержащей заданную концентрацию  $\text{Zn}$  для каждого кристалла. Серия кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (3.43, 3.95, 4.54, 4.68, 4.76, 5.07, 5.19<sup>II</sup>, 5.19<sup>III</sup> и 5.84 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) была получена с применением технологии выращивания кристаллов из одного тигля, в которой выращивание каждого последующего кристалла из серии включало предварительную дозагрузку необходимого количества шихты конгруэнтного состава и легирующей примеси ( $\text{ZnO}$ ) в тигель.

2. Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , выращенные из расплава конгруэнтного состава с применением флюса  $\text{B}_2\text{O}_3$ . При этом кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.55, 0.69 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) были получены по технологии прямого твёрдофазного легирования оксидом бора ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.547 и 1.24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) были получены по технологии прямого твёрдофазного легирования борной кислотой ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.02 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) был выращен из шихты конгруэнтного состава, полученной с использованием гомогенно легированного прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$ .

3. В качестве эталонных кристаллов сравнения были использованы: номинально чистый монокристалл ниобата лития стехиометрического состава ( $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  ( $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]=1$ )), выращенный из расплава, содержащего 58.6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ ; номинально чистый монокристалл  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  (5.5 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $R \approx 1$ ) с составом, близким к стехиометрическому, выращенный по технологии HTTSSG (High Temperature Top Seeded Solution Growth) из расплава конгруэнтного состава ( $R=0.946$ ) с добавлением 5.5 мас. % флюса  $\text{K}_2\text{O}$ ; номинально чистый монокристалл ниобата лития конгруэнтного состава ( $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  ( $R=0.946$ )), выращенный из расплава конгруэнтного состава ( $R=0.946$ ).

***Научная новизна работы:***

1. Впервые установлено, что количество изломов в концентрационном поведении ширины некоторых линий спектров КРС (пять изломов при 1.39, 3.43, 3.95, 5.19<sup>II</sup> и 5.19<sup>III</sup> мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) существенно превышает количество порогов (два порога при 3.95 и 5.19<sup>II</sup> мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), известных из литературных данных. Этот факт свидетельствует о наличии в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , как минимум, ещё трёх слабовыраженных порогов при 1.39, 3.43 и 5.19<sup>III</sup> мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле.

2. Впервые исследованы особенности дефектной структуры и физических характеристик монокристаллов ниобата лития, легированных бором ( $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ). Показано, что вне

зависимости от технологии введения катионов бора в шихту конгруэнтного состава (с использованием прямого твёрдофазного легирования ( $B_2O_3$ ,  $H_3BO_3$ ) или методом гомогенного легирования ( $H_3BO_3$ )) неметаллический элемент бор входит в структуру кристалла только в следовых количествах ( $\sim 4 \cdot 10^{-4}$  мол. %).

3. Впервые установлено, что катионы бора  $B^{3+}$  в следовых количествах ( $\sim 4 \cdot 10^{-4}$  мол. %) встраиваются в тетраэдрические пустоты структуры кристаллов  $LiNbO_3$ , локализуясь в составе группы  $[BO_3]^{3-}$  в гранях тетраэдрических пустот, граничащих с вакантными или литиевыми кислородными октаэдрами  $O_6$ , либо в кислородной плоскости  $O_3$ , общей для смежных тетраэдров. Это приводит к заметному изменению длин связей  $\langle O-O \rangle$  и  $\langle Me-O \rangle$  кислородно-октаэдрических кластеров  $MeO_6$ , искажению кислородного каркаса кристалла, увеличению величины  $R=[Li]/[Nb]$  и к повышению упорядочения структурных единиц катионной подрешётки кристаллов. Указанные особенности локализации катионов бора изменяют поляризуемость кислородно-октаэдрических кластеров  $MeO_6$ , определяющих нелинейно-оптические свойства кристалла. Кроме того, следовые количества катионов бора приносят избыточный положительный заряд в структуру кристаллов  $LiNbO_3:B$ , тем самым обеспечивая дополнительное снижение концентрации дефектов  $Nb_{Li}$ , являющихся глубокими ловушками электронов, ответственных за эффект фоторефракции.

4. Установлено, что монокристалл  $LiNbO_3:B(1.24 \text{ мол. \% } B_2O_3 \text{ в шихте})$ , близкий по составу к стехиометрическому кристаллу, полученный по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава борной кислотой, наиболее композиционно и структурно однороден и обладает более высоким оптическим качеством, по сравнению с кристаллами  $LiNbO_3:B(0.55, 0.69 \text{ и } 0.83 \text{ мол. \% } B_2O_3 \text{ в шихте})$ , полученными по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора. Впервые показано, что кристаллы  $LiNbO_3:B(0.55, 0.69, 0.83 \text{ и } 1.24 \text{ мол. \% } B_2O_3 \text{ в шихте})$  отличаются более низким эффектом фоторефракции, по сравнению с кристаллом  $LiNbO_{3\text{стех}}$ , и более близким к таковому для кристалла  $LiNbO_{3\text{конг}}$ .

5. На основе данных полнопрофильного рентгеноструктурного анализа кристаллов  $LiNbO_3:B(0.02 \text{ и } 0.547 \text{ мол. \% } B_2O_3 \text{ в шихте})$ , полученных по технологиям гомогенного легирования прекурсора  $Nb_2O_5:B$  и прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава борной кислотой, установлено, что технология гомогенного легирования позволяет получить кристаллы ниобата лития, обладающие структурой более совершенной и более близкой к структуре кристалла стехиометрического состава  $LiNbO_{3\text{стех}}(5.5 \text{ мас. \% } K_2O)$ , полученного по технологии НТТССГ, чем технология прямого твёрдофазного легирования борной кислотой.

***Теоретическая и практическая значимость работы:***

1. Впервые, по спектрам КРС, обнаружены слабовыраженные концентрационные пороги в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , полученных по технологии прямого легирования расплава, при 1.39, 3.43 и 5.19<sup>III</sup> мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле. Выявленные концентрационные пороги позволяют более точно определить оптимальные концентрационные области легирующих катионов цинка, соответствующие высокой композиционной однородности и наиболее низкому эффекту фоторефракции кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ .

2. Предложен новый способ легирования монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  путём внедрения следовых количеств ( $\sim 4 \cdot 10^{-4}$  мол. %) неметаллического элемента бора в тетраэдрические  $\text{O}_4$  пустоты кристалла. До этого легирование монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  осуществлялось только путём внедрения катионов металлов в октаэдрические  $\text{O}_6$  пустоты кристалла. Способ позволяет получать монокристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , обладающие следующими преимуществами по сравнению с номинально чистыми и сильнолегированными монокристаллами: высокой композиционной однородностью; упорядочением структурных единиц, близким к упорядочению в кристалле стехиометрического состава; низким эффектом фоторефракции, близким к эффекту в конгруэнтном кристалле; низким коэрцитивным полем. Получен патент на изобретение.

3. Впервые исследованы, полученные по разным технологиям, монокристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  разного состава: кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55, 0.69 \text{ и } 0.83 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ , полученные по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора; кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.547 \text{ и } 1.24 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ , полученные по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава борной кислотой; кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.02 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ , полученный по технологии гомогенного легирования с использованием прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$ .

4. Показано, что технология использования химически активного элемента бора для получения близких по составу к стехиометрическим композиционно однородных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , среди других технологий, является наиболее оптимальной с точки зрения временных и материальных затрат для получения оптически совершенных композиционно однородных крупногабаритных монокристаллов ниобата лития для нелинейной, лазерной и интегральной оптики.

5. Результаты работы используются в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН при отработке технологий монокристаллов, а также в качестве учебного материала при чтении курсов лекций «Технология неорганических веществ» и «Фундаментальные научные основы технологии монокристаллических и керамических материалов электронной техники» в Мурманском государственном техническом университете

при подготовке магистров по специальности «Химия» и аспирантов по специальности «Технология неорганических веществ».

***Основные положения, выносимые на защиту:***

1. В кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0.04-5.84 мол. % ZnO в кристалле), помимо известных из литературных данных концентрационных порогов при 3.95 и 5.19<sup>II</sup> мол. % ZnO, впервые обнаружены ещё три слабовыраженных порога при 1.39, 3.43 и 5.19<sup>III</sup> мол. % ZnO в кристалле. При этом кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (3.95 и 4.54 мол. % ZnO в кристалле), полученные по технологии прямого легирования расплава методом выращивания кристаллов из одного тигля, отличаются высокой композиционной и оптической однородностью и практически полным отсутствием дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , являющихся глубокими ловушками электронов, ответственными за эффект фоторефракции.

2. Химически активный флюс  $\text{V}_2\text{O}_5$  оказывает многоэтапное и комплексное влияние на структурирование расплава системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  и состояние дефектной структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ . В расплаве конгруэнтного состава ( $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0.946$ ) использование химически активного флюса  $\text{V}_2\text{O}_5$  способствует выравниванию коэффициентов распределения лития ( $K_{\text{Li}}$ ) и ниобия ( $K_{\text{Nb}}$ ) в процессе роста кристаллов путём комплексования избыточного по составу ниобия, что приводит к повышению стехиометрии кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , а также к снижению концентрации следовых количеств регламентируемых катионных многозарядных примесей в процессе роста кристалла путём образования боратов примесных металлов (Al, Ca, Pb и др.).

3. Экспериментальные и расчетные доказательства того, что катионы  $\text{B}^{3+}$  в следовых количествах ( $\sim 4 \cdot 10^{-4}$  мол. %) встраиваются в тетраэдрические пустоты структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . При этом  $\text{B}^{3+}$  локализуется в составе группы  $[\text{BO}_3]^{3-}$  в гранях тетраэдрических пустот, граничащих с вакантными или литиевыми кислородными октаэдрами  $\text{O}_6$ , либо в кислородной плоскости  $\text{O}_3$ , общей для смежных тетраэдров. Это приводит к заметному изменению длин связей  $\langle \text{O}-\text{O} \rangle$  и  $\langle \text{Me}-\text{O} \rangle$  кислородно-октаэдрических кластеров  $\text{MeO}_6$ , искажению кислородного каркаса кристалла, увеличению  $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]$  и к повышению упорядочения структурных единиц катионной подрешётки кристаллов. Указанные особенности локализации катионов бора изменяют поляризуемость кислородно-октаэдрических кластеров  $\text{MeO}_6$ , определяющих нелинейно-оптические свойства кристалла. Снижение концентрации дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , как минимум, на количество катионов  $\text{B}^{3+}$  ( $\sim 4 \cdot 10^{-4}$  мол. %), встроившихся в грани тетраэдрических пустот структуры кристаллов в составе группы  $[\text{BO}_3]^{3-}$ , достигается избыточным положительным зарядом катионов бора, привнесённым в кислородно-октаэдрическую структуру кристалла.

4. Способ выращивания номинально чистых близких по составу к стехиометрическим кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  из расплава конгруэнтного состава ( $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0.946$ ) с применением химически активного флюса  $\text{V}_2\text{O}_5$  является аналогом метода получения близких по составу к стехиометрическим монокристаллов с использованием флюса  $\text{K}_2\text{O}$  (технология NTTSSG). Применение флюса  $\text{V}_2\text{O}_5$  позволяет повышать стехиометрию и получать крупногабаритные кристаллы, обладающие повышенным сопротивлением повреждению лазерным излучением и пониженной концентрацией структурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , по сравнению с кристаллами  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  по упорядочению структурных единиц катионной подрешётки приближаются к кристаллам  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ .

5. Применение технологии прямого твёрдофазного легирования борной кислотой, в отличие от технологии прямого твёрдофазного легирования оксидом бора, позволяет получить монокристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , обладающие более высоким сопротивлением повреждению лазерным излучением. При этом технология с использованием гомогенно легированного прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$  борной кислотой, по сравнению с технологией прямого твёрдофазного легирования, позволяет получать кристаллы, обладающие более совершенной кристаллической структурой, близкой к таковой для кристалла стехиометрического состава.

#### ***Методы исследования:***

Осуществление поставленных целей диссертационной работы реализовано с применением комплекса взаимодополняющих и надёжно зарекомендовавших себя экспериментальных физических методов исследования: спектроскопии КРС, ИК-спектроскопии поглощения, рентгеноструктурного анализа, фотоиндуцированного рассеяния света, лазерной коноскопии, оптической спектроскопии, а также с применением модельных расчётов структуры кристалла.

#### ***Достоверность полученных результатов.***

Достоверность представленных в диссертации результатов обусловлена использованием запатентованных, а также опубликованных в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах технологий синтеза шихты и монокристаллов ниобата лития, разработанных в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН. Высокая надёжность полученных данных и их непротиворечивость результатам аналогичных исследований других авторов, опубликованных в литературе, обусловлена применением аттестованного современного оборудования: установки для выращивания монокристаллов «Кристалл-2», печи сопротивления «Лантан» для отжига и монодоменизации выращенных кристаллов, спектрометра T64000 фирмы Horiba Jobin-Yvon, снабжённого конфокальным микроскопом, для регистрации спектров КРС, спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker для регистрации спектров ИК-поглощения, дифрактометра ДРОН-6 для регистрации рентгенограмм кристаллов,

оригинальных установок для регистрации коноскопических картин и картин ФИРС, спектрофотометров СФ-256 УВИ и Cary 2300 для регистрации спектров оптического поглощения, высокоточных программ обработки экспериментальных данных – LabSpec 5.5, Bomem Grams V. 2.03, Origin 8.1.

**Соответствие диссертации паспорту научной специальности.** Диссертационная работа соответствует пункту № 1 направлений исследований научной специальности 2.6.7 («Технология неорганических веществ») – «Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щёлочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты», пункту № 6 направлений исследований «Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами», пункту № 8 направлений исследований «Разработка теоретических основ и установление общих закономерностей проектирования и технологий изготовления неорганических материалов», пункту № 9 направлений исследований «Разработка оптимальных структур и конструкций, а также инновационных технологий изготовления материалов с заданными потребительскими и технико-экономическими показателями для обеспечения снижения затрат на организацию их производства и повышения качества продукции».

#### ***Апробация работы.***

Результаты исследований были представлены на более чем 30-ти научных конференциях различного уровня и направлений. Конференции, наиболее близкие к теме диссертации: «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022); XV-я конференция по фундаментальным проблемам опто- и микроэлектроники (Хабаровск, 2016); International Conference on «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications» (Индонезия, 2016; Южная Корея, 2018; Вьетнам, 2019; Япония, 2021); XX-ый Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); Российская конференция «Комбинационное рассеяние – 90 лет исследований» (Новосибирск, 2018); XV-я Российская конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2018); Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2019, 2021); Fifth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (Владивосток, 2020); Международная конференция по фотонике и информационной оптике (Москва, 2020, 2021, 2022); XXII-я Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (Екатеринбург, 2021).

***Личный вклад автора.***

Исследования выполнены автором в тесном и активном сотрудничестве с коллективом лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН и опубликованы в соавторстве с ними. Большинство результатов получены самим автором или при его непосредственном и активном участии. Автор принимал участие в постановке экспериментов, в получении экспериментальных данных, в анализе и обсуждении результатов исследований, в корректировке поставленных задач и путей их решения. Обработка и интерпретация спектров КРС и ИК-спектров поглощения выполнена совместно с научным руководителем. Проведение экспериментов по ФИРС, лазерной коноскопии, оптической спектроскопии, рентгеноструктурному анализу, обсуждение, обработка и представление полученных результатов выполнено в тесном сотрудничестве с научным руководителем и сотрудниками лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН. Самостоятельно выполнен расчёт изобарно-изотермического потенциала образования боратов регламентируемых катионных примесей в расплаве конгруэнтного состава. Модельные расчёты особенностей локализации следовых количеств катионов  $V^{3+}$  в структуре кристаллов ниобата лития и их влияние на состояние дефектной структуры кристалла выполнено автором самостоятельно и впервые.

***Публикации.*** Результаты исследований опубликованы в работах [1-23, 270]. В изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, опубликованы работы [1-4, 6, 8, 10-12, 14-16, 19-21]. В изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов кандидатских и докторских диссертаций, опубликованы работы [1, 3, 4, 6-8, 10-12, 14-16, 19-21]. Многочисленные тезисы докладов и материалы конференций в число перечисленных работ не включены. Получен патент на изобретение [270].

***Структура и объём работы.*** Диссертация состоит из списка сокращений, введения, 4-х глав, основных выводов, списка цитируемой литературы и 4-х приложений. Работа изложена на 203 страницах, включая 47 рисунков, 14 таблиц, 270 литературных источников и 4 приложения, включающих в себя 16 рисунков и 6 таблиц.

***Благодарности.*** Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, проф., д.ф.-м.н. Н.В. Сидорову, за постоянную поддержку и помощь при выполнении работы. Автор благодарит д.т.н. М.Н. Палатникова и к.т.н. И.В. Бирюкову за проявленный интерес к работе и предоставление образцов для исследований. Автор признателен к.ф.-м.н. А.А. Яничеву и инженеру А.А. Габаину за помощь в проведении экспериментов на спектрометре Т64000, к.ф.-м.н. Н.А. Тепляковой за помощь в проведении экспериментов по ФИРС и лазерной коноскопии, А.В. Кадетовой за помощь в проведении экспериментов по рентгеноструктурному анализу, к.т.н. О.В. Макаровой за помощь в получении и обработке спектров оптического

поглощения, инженеру В.М. Воскресенскому за исчерпывающие консультации по выполнению модельных расчётов. Автор благодарит д.х.н. А.М. Калинин и д.х.н. С.А. Кузнецова за консультации и обсуждение результатов расчёта изобарно-изотермического потенциала. Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов методом ИК-спектроскопии сотрудникам института спектроскопии РАН к.ф.-м.н. Н.А. Новиковой и к.ф.-м.н. С.А. Климину. Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории молекулярной спектроскопии Института физики им. Л.В. Киренского СО КНЦ РАН д.ф.-м.н. А.Н. Втюрину и к.ф.-м.н. А.С. Крылову, а также заведующему отделом оптики ИФ СО РАН академику В.Ф. Шабанову за плодотворное обсуждение результатов исследований.

# ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ, ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКНОЙ СТРУКТУРЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

Многие тонкие особенности структуры и состояние дефектности кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , определяющие качество его практически значимых физических характеристик, формируются еще на стадии приготовления прекурсоров и шихты [24-27], а также в расплаве [24, 28-35]. В этой связи важны исследования, направленные на установление взаимосвязей особенностей строения и физических характеристик кристалла с особенностями синтеза и строения прекурсоров для шихты и расплава. В современных технологических подходах к получению высокосовершенных монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  с низким эффектом фоторефракции существуют два основных направления: сильное одинарное или двойное легирование кристалла нефоторефрактивными катионами металлов и применение различных флюсов при выращивании монокристаллов [36-51]. Данная обзорная глава посвящена анализу литературы по этим направлениям. Некоторые результаты дискуссионного характера, обсуждаемые в главе, опубликованы в наших работах [1, 6, 9, 13, 17, 18, 20-23].

## 1.1 Синтез шихты ниобата лития

Качество выращенного кристалла зависит от многих физико-химических факторов – чистоты и состава прекурсоров, выбранного способа синтеза прекурсоров и шихты ниобата лития, присутствия либо отсутствия в технологической схеме этапа грануляции, выбранного способа легирования, типа и концентрации легирующего компонента, технологических параметров роста, конфигурации теплового узла ростовой камеры, параметров процедуры монодоменизации и др. [24]. К шихте ниобата лития выдвигается ряд требований, реализация которых на практике обеспечивает высокую структурную и оптическую однородность выращенных монокристаллов с максимально фиксированным отношением  $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ . Для ниобата лития, как фазы переменного состава, существует сильная зависимость физических характеристик кристалла от величины  $R$  [52]. Наиболее сложной и затратной является технология монофазной шихты с заданной концентрацией легирующего компонента. Это обусловлено тем, что в зависимости от выбранного способа легирования (прямое, гомогенное или жидкофазное легирование, легирование с использованием твёрдофазной лигатуры [24]) будут различаться способы подготовки прекурсоров ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) перед процессом синтез-грануляции легированной шихты.

Основным условием воспроизводимого получения номинально чистых композиционно однородных монокристаллов ниобата лития с заданными свойствами является использование

шихты конгруэнтного состава. Использование шихты конгруэнтного состава, кроме того, сводит к минимуму случайные технологические факторы (флуктуация температуры на фронте кристаллизации, нестабильность скоростей роста и перемешивания, и др.). Согласно фазовой диаграмме состояния [53, 54] и работам [55-59], точка конгруэнтного плавления номинально чистого ниобата лития находится в диапазоне от 48.35 до 48.65 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ , однако наиболее вероятное её значение соответствует 48.60 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  [58, 59]. Трудности в синтезе шихты, соответствующей конгруэнтному составу, возникают уже на стадии подготовки пентаоксида ниобия ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) который, как и ниобат лития, является фазой переменного состава и имеет около 15 полиморфных модификаций, большинство из которых не являются кислородно-октаэдрическими [60, 61]. Кроме того, в порошке пентаоксида ниобия всегда присутствует доля изоморфного вещества –  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Существенной технологической трудностью подготовки шихты конгруэнтного состава является летучесть основных компонентов на стадии синтеза шихты, приводящей к снижению содержания лития [56, 62] и ниобия [63].

Содержание примесных катионов металлов в пентаоксиде ниобия строго регламентируется. Синтез ниобата лития оптического качества допускает содержание регламентируемых катионных примесей на уровне  $10^{-4}$  мас. % (для некоторых катионов  $10^{-3}$  мас. %, ТУ 0.027.039). Для получения кристаллов ниобата лития акустического качества требования, предъявляемые к примесному катионному составу прекурсора в шихте существенно ниже, чем для кристалла оптического качества. Высокие требования предъявляют к содержанию многозарядных переходных металлов подгруппы железа, меди и хрома, поскольку они влияют на оптическое поглощение, центры рассеяния и фоторефрактивный эффект. Наличие примесей Al, Si и Ca повышает вероятность образования в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  макродефектов (трещин, ячеистой структуры, двойников и др.) [64-66]. Во избежание неконтролируемого отклонения состава шихты от конгруэнтного состава необходимо так же максимально снизить концентрацию тантала в прекуроре  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

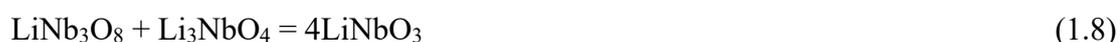
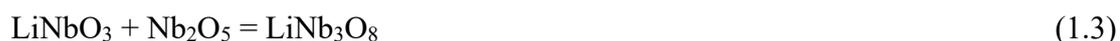
Авторы работы [67] исследовали влияние примеси фосфора (в качестве легирующей добавки применялся метафосфат лития ( $\text{LiPO}_3$ ) и дигидроортофосфат калия ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )) на структуру кристаллов ниобата лития и установили, что метафосфатные ионы ( $\text{PO}_3^-$ ) оказывают негативное влияние на выращенный монокристалл: содержание  $10^{-3}$  мол. % метафосфатных ионов на 1 мол. % ниобия в расплаве приводит к образованию протяженных областей неоднородности, подобных областям неомогенности, характерных для легированных кремнием и алюминием кристаллов. Вероятно, что данные области неомогенности соответствуют метафосфатной фазе лития, при этом примесь фосфора способствует аккумуляции прочих примесных элементов, неизбежно присутствующих в исходной шихте [67]. В свою очередь содержание хлоридов и фторидов регламентируется в зависимости от

применяемой технологии синтеза высокочистого пентаоксида ниобия и не должно превышать  $10^{-2}$  мас. % [68].

Получение монокристаллического ниобата лития строго определённого состава и надлежащего оптического качества осложняется несовершенством процессов синтеза шихты, приводящих к образованию примесных фаз [24, 25]. Стоит отметить, что на адсорбцию поверхностно-активных веществ (анионов, атмосферных газов) влияет гранулометрический состав шихты [66]. По этой причине целесообразно использовать крупнодисперсную шихту ниобата лития, чтобы исключить вероятность образования двойников и газовых включений в выращенном кристалле [66].

Важным критерием, используемым в синтезе шихты, является её насыпной вес. Чем больше насыпной вес шихты, тем меньшее количество наплавлений необходимо проводить. При каждом дополнительном наплавлении происходит внесение бытовых примесей в состав расплава. Кроме того, это энергетически затратно. По этим причинам целесообразно использование технологии получения шихты ниобата лития с наиболее высоким насыпным весом, включающей минимальное количество наплавлений. В этой связи важной процедурой в синтезе шихты является процесс грануляции. Использование гранулированной шихты ниобата лития позволяет уменьшить амортизацию платиновой оснастки, снизить затраты на электроэнергию и сократить временные затраты на выращивание серии монокристаллов.

Основным способом получения шихты соответствующего качества для выращивания монокристаллов ниобата лития в настоящее время является твёрдофазный синтез [69]. При твёрдофазном синтезе происходит взаимодействие пентаоксида ниобия и карбоната лития при нагревании в интервале температур 700-1100 °С. Помимо образования целевого продукта ( $\text{LiNbO}_3$ ) в смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5 = 1:1$  наблюдается образование прочих ниобатов лития ( $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ,  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ ) [70]. Они вступают во взаимодействие, как между собой, так и с исходными реагентами, что, в целом, приводит к ряду последовательных и параллельных химических реакций:



При температурах выше 800°C в реагирующей смеси присутствуют  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ,  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  – в порядке убывания количества фазы. РФА смеси при 920 °C показывает наличие помимо  $\text{LiNbO}_3$  незначительных количеств  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  и  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ , которые при дальнейшем прокаливании в течение 2 часов при температуре 1060-1100°C дают единственный продукт –  $\text{LiNbO}_3$  [70].

Основным недостатком твёрдофазного синтеза является сложность получения монофазного продукта с воспроизводимым отношением  $\text{Li/Nb}$ . От однородности смеси и величины зёрен зависят состав конечного продукта, полнота протекания реакции и степень однофазности кристалла. Проведение процедуры высокотемпературной грануляции позволяет получить отделённые друг от друга крупные (до 1 мм) гранулы, упрощающие газоотвод из реакционной смеси, что повышает насыпной вес шихты ниобата лития и способствует образованию гомогенного и однофазного продукта [25, 70]. Процедура высокотемпературной грануляции эффективна и с экономической точки зрения, поскольку она не только значительно уменьшает количество наплавлений, но и приводит к «стандартизации» свойств шихты различного происхождения и не способствует заметному испарению лития. Так, использование порошковой шихты для выращивания 7 монокристаллических буль ниобата лития подразумевает 16 наплавлений (4 наплавления для подготовки шихты к выращиванию первой були и по 2 наплавления с целью компенсации потерь расплава перед каждым последующим этапом роста). Использование шихты, полученной в едином цикле синтез-грануляции, позволяет в два раза сократить количество наплавлений для выращивания такого же количества монокристаллов по сравнению с порошковой шихтой (2 наплавления для выращивания первого кристалла и по одному наплавлению после для компенсации потерь расплава перед выращиванием последующих) [24].

Кроме того, в замкнутом реакционном объёме при прокаливании (1060-1100 °C) больших количеств шихты газоотвод затруднён, что сказывается на возрастании вероятности неполного прохождения твёрдофазного синтеза (образование примесной фазы, обогащённой ниобием –  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ ). Это приводит к остатку некоторого количества непрореагировавшего щелочного компонента. Остаточный в процессе наплавления шихты литий, подвергая платиновый тигель коррозии, становится причиной частичного перехода платины в расплав (до 0.03 мас. %). Помимо этого, отсутствие этапа грануляции в целом снижает экономическую эффективность технологии синтеза монокристаллов [24, 25].

Использование единого цикла синтез-грануляции шихты из смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  позволяет повысить насыпной вес шихты относительно порошковой в 2.25 раза [24]. Грануляция шихты ниобата лития осуществляется при температуре 1240-1250 °C. Температура грануляции зависит от типа и концентрации вводимой примеси и выбирается на основе

результатов ДТА. При максимальной температуре время выдержки составляет 5 часов. Режим получения гранулированной шихты ниобата лития в едином цикле синтез-грануляции из смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  представлен на рис. 1.1.

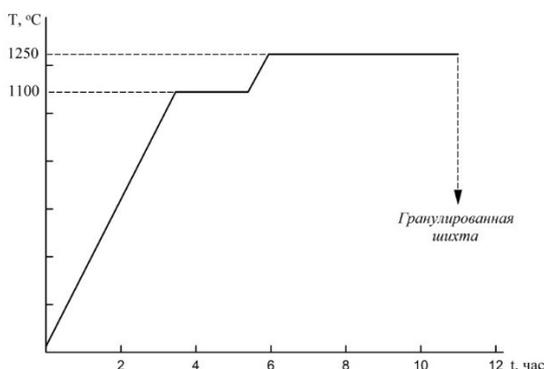


Рисунок 1.1 – Режим получения гранулированной шихты из смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$  в едином цикле синтез – грануляции [24]

Технологический процесс от подготовки прекурсоров до получения гранулированной шихты заключается в следующем. Для синтеза шихты используется карбонат лития квалификации Ос.ч. и пентаоксид ниобия высокой степени чистоты с содержанием катионных примесей не выше  $5 \cdot 10^{-4}$  мас. %. Существует более 15 возможных кристаллических модификаций пентаоксида ниобия (ТТ- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , В- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , М- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , N- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Р- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , R- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Н- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и др.) [60, 61], поэтому в течение не менее 2 часов при температуре 1150 °С необходим отжиг  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  для стабилизации именно высокотемпературной полиморфной кислородно-октаэдрической модификации пентаоксида ниобия (Н- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) и снижения в нём содержания хлоридов либо фторидов (в зависимости от способа получения пентаоксида ниобия). Более того, процедура отжига  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  сводит к минимуму погрешность взвешивания исходной смеси (отклонение состава  $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$  приводит к незначительно постоянной ошибке), т.к. для пентаоксида ниобия характерен неконтролируемый дефицит кислорода [56].

Карбонат лития просушивают в сушильном шкафу при температуре 250 °С до прекращения изменения его массы в течение 2 часов. После просушивания  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и высокотемпературного отжига  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  осуществляется взвешивание предполагаемой смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{:Nb}_2\text{O}_5$  с учётом получения состава конгруэнтного плавления ( $[\text{Li}_2\text{O}] = 48.6$  мол %). Следующим этапом проводят гомогенизацию в смесителе «пьяная бочка» в течение 24 часов с последующим подпрессовыванием смеси в тигле.

На заключительном этапе проводят единый цикл синтез-грануляции, состоящий из нагрева смеси в течение 3 часов до 1100 °С, выдержки в течение 2 часов с целью компактирования шихты, получасового нагрева до 1250 °С и последующей выдержки при этой

температуре в течение 5 часов для проведения процесса грануляции. Полученная шихта обладает насыпной плотностью порядка  $3.4 \text{ г/см}^3$ .

## **1.2 Особенности получения номинально чистых монокристаллов ниобата лития**

Важное значение в технологии выращивания монокристаллов ниобата лития имеет конструкция теплового узла, поскольку она формирует необходимый температурный градиент над расплавом. Конструкция теплового узла при выращивании монокристаллов разного состава может существенно различаться [24, 69]. В качестве теплоизоляционных экранов теплового узла при выращивании кристаллов ниобата лития применяют алундовую либо циркониевую керамику, а в качестве вспомогательного нагревателя – платиновый экран [24]. Большую роль в формировании температурных градиентов играет форма платинового экрана и расстояние между тиглем и экраном [71, 72], поскольку ниобат лития имеет малую теплопроводность и отвод тепла осуществляется с поверхности кристалла и расплава [64, 73].

Условия роста легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  отличаются от условий выращивания номинально чистых кристаллов по причине того, что при добавлении примеси к «чистому» расплаву его температура плавления повышается либо понижается. Особенно это касается высоких концентраций легирующих элементов – более 1 мас. %. Существенным образом (по сравнению с чистыми образцами) отличается и процесс подготовки расплава для выращивания легированных монокристаллов перед затравливанием. Для полной гомогенизации расплава необходим его значительный перегрев выше точки плавления. Перегрев для каждой серии легированных кристаллов составляет приблизительно от 100 до 200 °С. При этом расплав в перегретом состоянии выдерживается не менее двух часов с целью увеличения степени однородности состава и более эффективного удаления газовых включений. Затем, уменьшив мощность нагревателей до необходимой температуры затравливания, расплав выдерживается еще не менее часа с целью стабилизации его свойств перед выращиванием монокристалла [69].

Этап выращивания сильнолегированной монокристаллической булы ниобата лития может занимать до двух недель. Скорости перемещения и вращения кристалла, определяемые величиной осевого температурного градиента на межфазной границе кристалл-расплав и чистотой шихты, подбираются экспериментально. Они обусловлены особенностями формирования плоского фронта кристаллизации в каждом конкретном случае [64, 65, 74, 75]. В противном случае, при низком температурном градиенте и высокой скорости выращивания, у кристалла может сформироваться ячеистая структура [64, 76-79]. Скорость перемещения и вращения для номинально чистых монокристаллов находится в диапазонах от 3.2 до 3.8 мм/час и от 7 до 20 об/мин, соответственно [24]. При этом, чем сложнее состав растущего монокристалла и чем выше уровень легирования, тем ниже скорость роста. К лимитирующим

факторам процесса высокотемпературной кристаллизации, помимо факторов, обусловленных конструкционными особенностями ростовой установки, стоит относить и факторы физико-химической природы, ответственные за реальную структуру и химический состав расплава и кристалла [80].

Отрыв растущей булы ниобата лития от расплава осуществляют снижением диаметра кристалла, что достигается повышением мощности индуктора (~ 1.5-2.0 часов), т.е. обеспечивают снижение теплового потока, проходящего через кристалл. В противном случае кристалл растрескивается [24].

С целью снятия термоупругих напряжений в кристалле прибегают к термическому отжигу, длительность которого для сильно легированных кристаллов может достигать до недели. Сначала кристалл выдерживают при температуре отрыва от расплава, что позволяет стабилизировать температурные условия после перемещения кристалла в более холодную зону [24]. Кроме того, выдержка кристалла при температуре, близкой к температуре Кюри, позволяет нивелировать собственные структурные дефекты и равномерно распределить по объёму кристалла примеси. Затем осуществляют постепенное охлаждение булы ниобата лития с постоянной скоростью (зависящей от размеров булы) до комнатной температуры [24].

Следующим этапом в технологии получения монокристаллов ниобата лития является процесс монодоменизации (высокотемпературный электродиффузионный отжиг – ВТЭДО), который осуществляется приложением к выращенной булы постоянного напряжения [24, 81]. В общей сложности подготовка к монодоменизации и её осуществление могут занимать до 2 недель. Заключительный этап подготовки монокристаллической булы ниобата лития к исследованиям включает ориентирование (согласно кристаллографическим осям), нарезку в виде тонких пластин либо параллелепипедов, шлифовку и полировку образцов.

### **1.3 Технологии легирования монокристалла ниобата лития**

На сегодняшний день существует несколько методов получения легированных кристаллов ниобата лития: метод прямого легирования расплава, метод прямого твёрдофазного легирования, легирование с использованием твёрдофазной лигатуры, метод гомогенного легирования  $Nb_2O_5$  и метод жидкофазного легирования. Особенности строения легирующего элемента (электронной оболочки) и его свойств влияют на физико-химические характеристики и структуру расплава и кристалла [6, 38, 82].

#### **1.3.1 Легирование монокристалла $LiNbO_3$ металлическими элементами**

Метод прямого легирования монокристаллов  $LiNbO_3$  заключается во введении легирующей добавки ( $MgO$ ,  $ZnO$  и др.) в гранулированную шихту ниобата лития перед

процедурой наплавления тигля [24]. Приготовление легированной шихты методом прямого легирования осуществляют путём смешения шихты конгруэнтного состава ( $R=[Li]/[Nb]=0.946$ ) с необходимым количеством оксида легирующего элемента. Полученную смесь тщательно перемешивают во фторопластовом смесителе «пьяная бочка» с фторопластовыми стержнями в течение суток, после чего нагревают до  $1250^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $200^{\circ}\text{C}/\text{час}$  с последующей 5-ти часовой грануляцией. Полученную гранулированную шихту  $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$  (где Me – Mg, Zn и др.) используют для выращивания монокристаллов. Необходимо отметить, что для сильно легированных кристаллов, полученных по методу прямого легирования, характерны полосы роста из-за возникающих послеростовых термических напряжений, а также трещинообразование, рис. 1.2. Стоит отметить, что трещина на рис. 1.2 развилась в соответствии с симметрией кристалла при углах между отдельными ветвями  $\sim 120$  градусов.

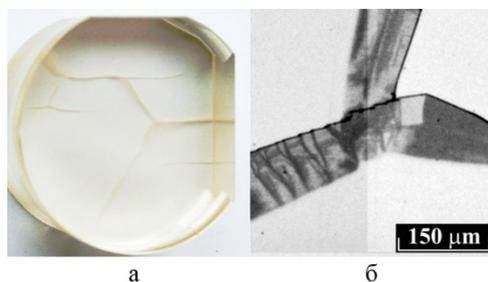


Рисунок 1.2 – Трещинообразование в сильно легированных кристаллах: а –  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  ( $\approx 4$  мол. %  $\text{MgO}$  в кристалле); б –  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  ( $\approx 5.19$  мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) [21, 81]

Легирование кристаллов ниобата лития с использованием твёрдофазной лигатуры заключается в следующем. Осуществляется синтез лигатуры состава  $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$  путём смешения порошкообразной основы для лигатуры (шихты конгруэнтного состава,  $R=[Li]/[Nb]=0.946$ ) с порошкообразным легирующим компонентом. При этом концентрация Me в лигатуре приблизительно в 10 раз выше концентрации Me в кристалле. После тщательного смешения компонентов лигатуры осуществляют процесс грануляции. Для выращивания легированных кристаллов ниобата лития смешивают в необходимых пропорциях шихту конгруэнтного состава и гранулированную лигатуру  $\text{LiNbO}_3:\text{MeO}$ . Содержание легирующего элемента в готовой шихте для выращивания монокристалла рассчитывают с учётом концентрации металла, внедрённого в лигатуру. Подробная технология получения легированных кристаллов ниобата лития с использованием метода твёрдофазной лигатуры на примере синтеза монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  представлена в работе [24].

Суть метода гомогенного легирования заключается во введении легирующей добавки (Mg, Zn и др.) в пентаоксид ниобия на стадии его выделения из высокочистых

ниобийсодержащих растворов [26, 83-88]. Полученный таким образом легированный пентаоксид ниобия используется в качестве прекурсора при синтезе шихты ниобата лития. Существенно отметить, что метод гомогенного легирования, в отличие от остальных методов, позволяет легировать кристалл  $\text{LiNbO}_3$  как металлическими, так и неметаллическими элементами [40, 42]. Гомогенное легирование  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  металлическими элементами подробно описано в работах [26, 84, 88-90].

Авторы [91] впервые предложили метод гомогенного легирования, где в качестве легирующей примеси выступил неметаллический элемент  $\text{V}^{3+}$ . В дальнейшем этот метод был существенно развит для легирования кристалла  $\text{LiNbO}_3$  как металлическими, так и неметаллическими элементами [24, 26, 40, 42, 84-90, 92]. Согласно предлагаемой технологии, легирующая добавка вводится в высокочистый ниобиевый раствор (резкстракт), получаемый при экстракционной переработке редкометального сырья.

В работе [24] показано, что в технологии гомогенного легирования допирование магнием и железом в концентрациях, выше пороговых, следует осуществлять в высокочистый ниобиевый раствор, в то время как легировать кристаллы цинком, бором и редкоземельными элементами необходимо путём введения легирующей добавки в высокочистый гидроксид ниобия, полученный путём его аммиачного осаждения из ниобийсодержащего раствора. Существенным преимуществом метода гомогенного легирования по сравнению с прямым является то, что он позволяет вводить большие концентрации легирующих элементов в кристалл [24], что чрезвычайно важно для получения материалов с предельно низким эффектом фоторефракции. Структурная и оптическая однородность монокристаллов ниобата лития, легированных цинком и магнием в области «пороговых» концентраций, полученных методом гомогенного легирования, часто также оказывается выше, чем однородность кристаллов, полученных методом прямого легирования [26, 83-86].

Метод жидкофазного синтеза шихты ниобата лития впервые описан в работе [93]. Ключевым отличием от приведённых ранее методов легирования является прямое получение шихты ниобата лития, содержащей легирующий компонент, из высокочистых растворов в процессе переработки ниобийсодержащего сырья. Этот метод направлен на получение шихты, легированной незначительными концентрациями редкоземельных металлов (0.1-1 мас. % TR, где TR – La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er). Согласно результатам работы [93], легирующая примесь практически полностью переходит в кристалл. Технология жидкофазного синтеза шихты в общем виде заключается в следующем. Высокочистый гидроксид ниобия (влажностью ~ 65%) смешивают в требуемых соотношениях с растворами  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$  и  $\text{TR}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  для получения смеси, по отношению  $\text{Li/Nb}$  соответствующей конгруэнтному составу. Полученную пульпу упаривают до вязкого состояния, сушат при 140 °С и полученный остаток прокалывают

в температурном интервале 1100-1250 °С. Полученная методом жидкофазного синтеза легированная шихта ниобата лития, согласно РФА, является монофазной [93].

Во избежание отбраковки выращенные кристаллы подвергают процедуре ВТЭДО, позволяющей избежать излишней дефектности и получить структурно однородные крупногабаритные монодоменизированные монокристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$  [94].

### 1.3.2 Легирование монокристалла $\text{LiNbO}_3$ неметаллическим элементом бором

Введение бора в шихту ниобата лития можно осуществить несколькими способами: методом прямого твёрдофазного легирования с использованием смесей  $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3$  [36, 91, 95] либо  $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{H}_3\text{BO}_3$  [92, 96]; методом гомогенного легирования, основанного на синтезе шихты из  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и предварительно подготовленного легированного прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$  [40, 42, 91, 92, 97]; методом жидкофазного синтеза с получением легированной шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  [92].

*Метод прямого твёрдофазного легирования* подразумевает получение легированной шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  путём смешения прекурсоров  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  с оксидом бора ( $\text{B}_2\text{O}_3$  [36, 91, 95]) либо с борной кислотой ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  [40, 42, 91, 92, 97]) с их последующим твёрдофазным взаимодействием. Выбор борной кислоты в качестве источника катионов бора наиболее предпочтителен, поскольку использование оксида бора затруднительно ввиду его высокой твёрдости и гигроскопичности [92, 96]. Подробно метод прямого твёрдофазного легирования кристаллов ниобата лития катионами бора описан в разделе 2.1.3.

*Метод гомогенного легирования* ниобата лития бором заключается в предварительном синтезе легированного прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$  и зависит от типа ниобийсодержащего раствора, используемого в технологической схеме. Бор в составе борной кислоты может быть введён двумя способами: в высокочистый Nb-содержащий раствор (рис. 1.3 (а)), в качестве которого выступает либо Nb-реэкстракт [91], образующийся в процессе экстракционного передела технической гидроокиси ниобия до высокочистой, либо ниобиевый фторидный раствор [40, 42, 97], получаемый путем растворения оксида ниобия  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ос. ч.) в HF (ос. ч.); в высокочистый гидроксид ниобия (рис. 1.3 (б)).

Полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют, что введение бора в  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  до  $\sim 1$  мас. % приводит к наличию в кристалле следовых количеств бора (менее  $1 \cdot 10^{-3}$  мас. % B). При этом строение и свойства кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  заметно отличаются от таковых для номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  [6-8, 14, 19-21, 23].

На основе прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}=4.2 \cdot 10^{-3}$  мас. % авторами [42] была синтезирована однофазная шихта конгруэнтного состава  $\text{LiNbO}_3:\text{B}=3.4 \cdot 10^{-3}$  мас. % с насыпным весом  $2.9 \text{ г/см}^3$ , из которой был выращен монокристалл ниобата лития. Исследования кристалла показали его

высокую степень структурной и оптической однородности: экспресс-оценка оптического качества кристалла показала, что плотность микродефектов в объеме кристалла составляет  $5.41 \text{ см}^{-3}$  [42]. Следует отметить, что использование шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , синтезированной методом гомогенного легирования, в отличие от шихты, полученной твердофазным методом [96], согласно данным авторов [42], способствует более однородному распределению примеси бора в объеме расплава, а низкая концентрация бора в шихте позволяет существенно образом увеличить скорость роста кристалла и, следовательно, снизить время ростового цикла при выращивании кристалла НЛ.

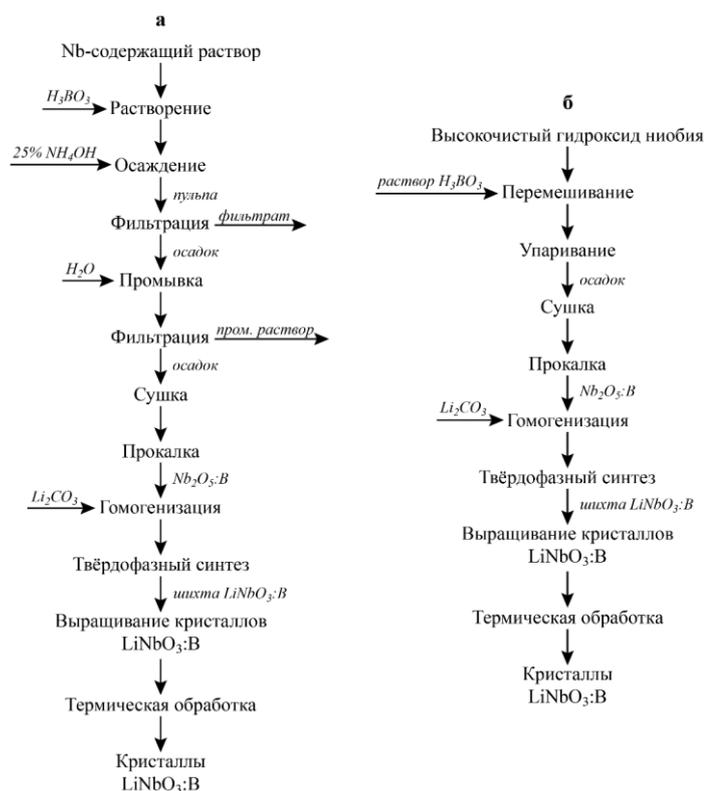


Рисунок 1.3 – Технологические схемы получения кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  методом гомогенного легирования с использованием ниобийсодержащего раствора (а) и высокоочищенного гидроксида ниобия (б) [40, 92, 97]

Синтез шихты ниобата лития состава  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  можно также осуществить с применением *жидкофазного метода легирования* (рис. 1.4). В этом методе в высокоочищенный и подсушенный при  $90^\circ\text{C}$  до влажности 60-70% гидроксид ниобия при соотношении Т:Ж=1:2 вводят растворы борной кислоты и азотнокислого лития в концентрациях, соответствующих их заданному содержанию в шихте ниобата лития. После перемешивания смеси в течение 3 ч образовавшуюся пульпу упаривают до вязкого состояния, сушат при  $140^\circ\text{C}$  и прокалывают в течение 4-5 ч. в температурной области предплавления  $1240\text{-}1250^\circ\text{C}$ . Для синтеза шихты концентрацию Li рассчитывают исходя из мольного отношения  $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0.946$ , что

соответствует составу конгруэнтного плавления  $\text{LiNbO}_3$ . Данным способом можно получить монофазную шихту составов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}=0.002$  мас. %,  $\text{LiNbO}_3:\text{B}=0.1$  мас. % и  $\text{LiNbO}_3:\text{B}=0.49$  мас. % при расчетных концентрациях бора 0.1, 1.0 и 1.5 мас. %, соответственно. При этом с увеличением вводимого количества бора в гидроксид ниобия происходит уменьшение его потерь на стадиях упаривания, сушки и прокалики (рис. 1.4). Содержание ниобия и лития в различных образцах легированной шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  составляет  $\sim 61.3\text{-}61.8$  и  $4.38\text{-}4.4$  мас. %, соответственно [92].

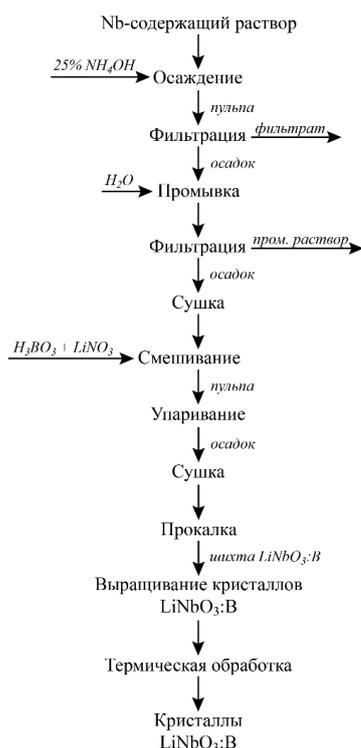


Рисунок 1.4 – Технологическая схема получения кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  методом жидкофазного легирования [92]

#### 1.4 Выращивание методом Чохральского номинально чистых кристаллов ниобата лития близких к стехиометрическому составу

Получение кристаллов стехиометрического ( $R=1$ ) и близкого к нему составов ( $0.946 < R < 1$  [27, 64, 98, 99]) является сложной технологической задачей из-за особенностей фазовой диаграммы системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  в области фазы ниобата лития, рис. 1.5 [53, 54, 100]. Стехиометрический состав фазы ниобата лития находится на краю области гомогенности и, кроме того, отсутствует явно выраженный максимум на пресечении линий солидуса и ликвидуса, что свидетельствует о частичной диссоциации соединения, рис. 1.5 [58, 59]. Из фазовой диаграммы также видно, что кристаллы стехиометрического состава при комнатной температуре находятся в метастабильном состоянии.

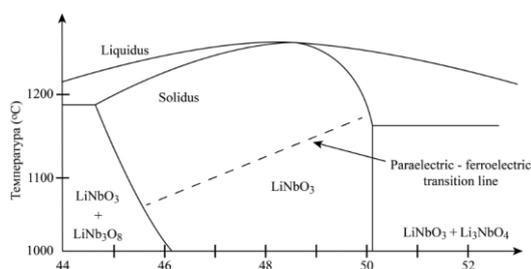


Рисунок 1.5 – Фазовая диаграмма системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  [100]

Номинально чистые кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  с составом, промежуточным между конгруэнтным и стехиометрическим ( $0.946 < R < 1$ ), в том числе и кристаллы стехиометрического состава ( $R=1$ ), можно получать несколькими способами. Метод VTE (Vapor Transport Equilibration), заключающийся в диффузии газообразного лития в структуру кристалла, позволяет повышать стехиометрию ниобата лития [101]. Однако данный метод не позволяет равномерно по объему кристалла повышать стехиометрию особенно крупногабаритных кристаллов ниобата лития. Помещение кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  в обогащенную литием атмосферу наиболее оправдано в случае использования тонких пластин. В этом случае можно добиться состава, достаточно близкого к стехиометрическому (49.95 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ ). Использование толстых пластин ниобата лития не только удлиняет процесс диффузии  $\text{Li}$  в кристалл, но также и приводит к сильному колебанию отношения  $\text{Li}/\text{Nb}$  по объему пластины.

Близкие к стехиометрическим кристаллы ниобата лития методом Чохральского можно получить с использованием метода двойного тигля. Суть данного метода заключается в плавлении обогащенной литием шихты ниобата лития во внешнем тигле с последующим перемещением расплава за счёт подвижной платиновой перегородки в реактор, в объёме которого осуществляется рост кристалла. К недостаткам данного метода можно отнести сложность технического исполнения механизма пополнения шихты в тигле и автоматизацию её подачи [102-106]. Вариацией данного подхода является метод двойного тигля с подпиткой расплава по Чохральскому, включающего систему из ростового тигля и вторичного тигля с расплавом, соединённых системой отверстий [103]. Достоинством метода одновременно является и его недостаток, поскольку благодаря системе сообщения между вторичным и ростовым тиглем происходит постоянное пополнение второго за счёт особенностей конструкции аппарата роста, что, в свою очередь, негативно сказывается на диффузии расплава из реактора во внешний тигель.

Стехиометрические кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  можно выращивать из расплава с существенным избытком лития (до 58.6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ ) [27, 64]. К недостаткам метода относится неоднородность кристаллической були вдоль оси роста, обусловленная сильным различием в составах растущего кристалла и расплава, а также низкая скорость роста, которая необходима для

подавления концентрационного переохлаждения. По этим причинам использование данного метода для выращивания оптически однородных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> неприемлемо. Такие кристаллы характеризуются высокой неоднородностью показателя преломления по объёму. Необходимо отметить, что кристаллы, выращенные из шихты с существенным избытком лития (в том числе стехиометрические кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>) по сравнению с конгруэнтным кристаллом ( $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>) обладают гораздо более низким значением величины коэрцитивного поля ( $\approx 2.5$  и  $\approx 23.0$  Кв/см, соответственно), но отличаются более высоким эффектом фоторефракции.

Кристаллы высокой композиционной однородности с разным отношением Li/Nb (в том числе кристаллы стехиометрического состава) можно получить методом HTTSSG (кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{K}_2\text{O}$ ). Методом HTTSSG (High Temperature Top Seeded Solution Growth) можно выращивать близкие к стехиометрическим кристаллы ниобата лития из шихты конгруэнтного состава ( $R=0.946$ ) с добавлением флюсов щелочных металлов  $\text{Me}_2\text{O}$  ( $\text{Me} - \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) [107, 108], а также  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  [107-111]. При этом чаще всего используется флюс  $\text{K}_2\text{O}$ . Ионы щелочных металлов обладают большими ионными радиусами и не способны входить в кислородные октаэдры структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Этот метод может быть реализован в промышленных масштабах для выращивания кристаллов оптического качества. К достоинствам метода HTTSSG можно отнести снижение температуры кристаллизации и наличие щелочного флюса, позволяющего ограничить испарение лития с поверхности расплава. Это позволяет обеспечить выращивание крупногабаритных кристаллов ниобата лития высокой композиционной однородности.

Основными критериями для выбора подходящего флюса являются: отсутствие взаимодействия с ниобатом лития, невозможность внедрения легирующего компонента ( $\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{V}, \text{W}$  и  $\text{B}$ ) в кислородные октаэдры  $\text{O}_6$  кристаллической решётки и снижение температуры кристаллизации. Из ряда щелочных флюсов ( $\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{Rb}_2\text{O}, \text{Cs}_2\text{O}$ ) наибольшее предпочтение отдают  $\text{K}_2\text{O}$ . Это можно объяснить следующим. Линии ликвидуса расплава ниобата лития, содержащего от 48.6 до 58 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ , и расплава конгруэнтного состава, содержащего 6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ , очень близки. Кроме того, общее количество щелочных компонентов в расплаве составит  $\approx 48.6$  мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  (конгруэнтный состав) и  $\approx 9.3$  мол. %  $\text{K}_2\text{O}$  (соответствует 6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ), что в «первом приближении» соответствует составу расплава с избытком  $\text{Li}_2\text{O}$  (58.6 мол. %). Таким образом, кристаллы стехиометрического состава можно получить методом HTTSSG с применением щелочного флюса ( $\approx 6.0$  мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ) из заштрихованной области фазовой диаграммы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ , рис. 1.6 [112]. При этом монофазная область жидкости  $\text{LiNbO}_3$  ограничена четырьмя моновариантными линиями:  $\text{Liq.} + \text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Liq.} + \text{KNbO}_3 + \text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Liq.} + \text{KLN} + \text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Liq.} + \text{LiNb}_3\text{O}_8 + \text{LiNbO}_3$  (рис.

1.6) [112]. Состав жидкости в точке тройной эвтектики включает  $27.5 \pm 1.5$  мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $44.5 \pm 1.5$  мол. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $28 \pm 1.5$  мол. %  $\text{K}_2\text{O}$  [113].

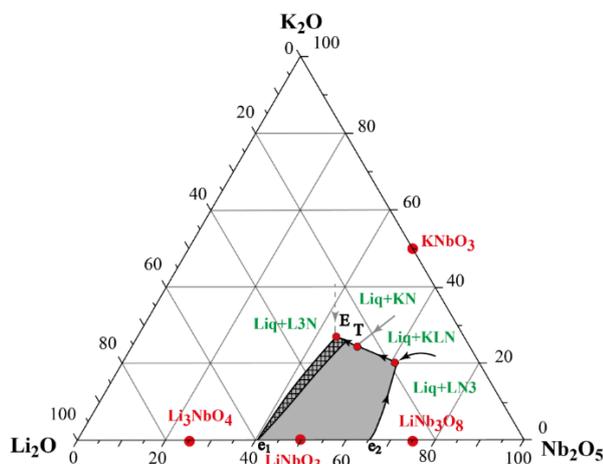


Рисунок 1.6 – Тройная фазовая диаграмма системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Серая область демонстрирует область кристаллизации фазы  $\text{LiNbO}_3$ , а заштрихованная – область кристаллизации фазы  $\text{LiNbO}_{3\text{тех}}$  [112, 113]. Обозначения: L3N –  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ; KN –  $\text{KNbO}_3$ ; KLN – твёрдый раствор  $\text{K}_{6-x-y}\text{Li}_{4+x}\text{Nb}_{10+x}\text{O}_{30}$ , где  $x = 0.51-0.55$ ; LN3 –  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ ; E – тройная эвтектика при  $997^\circ\text{C}$ ;  $e_1$  и  $e_2$  – двойная эвтектика при  $1160$  и  $1200^\circ\text{C}$ , соответственно; T – квазиперитектическая точка системы при  $1050^\circ\text{C}$

В отличие от обычного метода Чохральского, технологическая схема которого предполагает постоянство температуры растущего кристалла над границей раздела фаз (кристалл-расплав) [112], в методе НТТSSG с использованием  $\text{K}_2\text{O}$  температура растущего кристалла снижается в процессе роста. Вертикальный температурный градиент должен быть в пределах  $0.5-7^\circ\text{C}/\text{мм}$ , скорость роста кристалла в пределах  $0.1-0.2$  мм/ч, скорость вращения в диапазоне  $4-45$  об/мин [107, 108]. В работах [107, 108] были получены и исследованы наиболее высокосовершенные стехиометрические кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ .

Возможности флюса  $\text{V}_2\text{O}_3$  для получения кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  с заданными свойствами в литературе практически не исследованы. Важно отметить то, что неметаллический элемент бор в силу особенностей строения и малого ионного радиуса не способен входить в кислородные октаэдры  $\text{O}_6$  кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Но оказываемое химически активным элементом бором и бор-производными соединениями сильное влияние на сложную систему кристалл-расплав, особенности поведения в расплаве электрохимически активных комплексов и особенности кристаллизации фазы  $\text{LiNbO}_3$  может существенно сказываться на физических характеристиках кристалла.

Подход к получению номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  с применением флюса  $\text{B}_2\text{O}_3$  (монокристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ) является сравнительно новым и малоисследованным. В этом направлении опубликовано лишь несколько работ, включая наши исследования [1, 6-8, 14, 19, 21-23]. Согласно данным работы [41], бораты лития проявляют хорошую растворимость в  $\text{LiNbO}_3$  при температуре ниже  $1100^\circ\text{C}$ , и, таким образом, подходят для выращивания кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  под флюсом. В литературе практически отсутствует информация о физических характеристиках и тонких особенностях дефектной (вторичной) структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ . В то же время, хорошо известно, что для кислородно-октаэдрических фаз переменного состава, к которым принадлежит и кристалл  $\text{LiNbO}_3$ , особенности вторичной структуры, как правило, оказывают кардинальное влияние на физические свойства [24, 98, 114].

Важно отметить, что элемент  $\text{K}^+$  входит в структуру кристалла  $\text{LiNbO}_3$  в большей концентрации ( $1 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-2}$  мас. %) по сравнению с элементом  $\text{B}^{3+}$  ( $4 \cdot 10^{-4}$  мас. %) [1, 2]. Коэффициент распределения  $\text{K}_2\text{O}$  в кристалл ниобата лития составляет 0.004 [107, 108], в то время как коэффициент распределения  $\text{B}_2\text{O}_3$  много меньше 1 [7]. При этом калий не способен встроиться в кислородные октаэдры  $\text{O}_6$  структуры кристалла из-за очень большого ( $1.38 \text{ \AA}$ ) ионного радиуса. Калий оказывается механически захваченной в процессе роста примесью, локализованной в большинстве своём на дефектах кристалла. Элемент бор, наоборот, в силу малого ионного радиуса ( $0.15 \text{ \AA}$  для  $\text{B}^{3+}(\text{III})$ ,  $0.25 \text{ \AA}$  для  $\text{B}^{3+}(\text{IV})$ ) геометрически может пройти в кислородные октаэдры  $\text{O}_6$  структуры кристалла, но не будет способен образовать какие-либо стабильные химические связи с анионной подрешёткой и локализоваться в октаэдрах. Поэтому можно предположить, что наиболее вероятным расположением бора в структуре кристалла будут выступить тетраэдрические пустоты, играющие роль «буфера» при искажении анионной подрешётки и обладающие существенно меньшим объёмом по сравнению с вакантными октаэдрами [115].

### 1.5 Фазовые диаграммы систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

Диаграмма фазового состояния системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  (рис. 1.5) тщательно изучена [53, 54]. В ней установлено существование четырёх фаз, структура которых надёжно установлена –  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  [116],  $\text{LiNbO}_3$  [117],  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  [118],  $\text{Li}_2\text{Nb}_{32}\text{O}_{81}$  [119]. Согласно фазовой диаграмме системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  [98], ниобат лития обладает широкой областью гомогенности и является фазой переменного состава (рис. 1.5), что соответствует целому ряду твёрдых растворов [52, 64, 120]. В пределах области гомогенности состояние дефектности и свойства кристалла при изменении соотношения  $R=\text{Li}/\text{Nb}$  монотонно изменяются, не испытывая пороговых зависимостей. При  $1460 \text{ K}$  область гомогенности широкая и лежит в диапазоне от 44.5 до 50.5 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ , а при  $293 \text{ K}$  она существует уже от 49.5 до 50.5 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  [24, 98, 121]. Наличие

области гомогенности позволяет выращивать номинально чистые и легированные кристаллы с разным отношением  $R=Li/Nb$ , существенно отличающиеся состоянием дефектности и физическими характеристиками [98]. При значении  $R \approx 0.946$  кристалл является конгруэнтным, т.е. состав расплава соответствует составу растущего из него кристалла. Во всех других случаях состав расплава не соответствует составу растущего из него кристалла (в том числе и в случае стехиометрического состава, когда  $R=1$ ). Из рис. 1.5 видно также, что максимум на кривых солидуса и ликвидуса является сильно сглаженным и положение дистектической точки не совпадает со стехиометрическим составом, что свидетельствует о частичной диссоциации соединения. Некоторые физико-химические параметры кристалла  $LiNbO_3$  представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Некоторые физико-химические параметры кристалла ниобата лития [24, 64, 120, 122, 123]

Растворимость (моль/л) в воде при 0/25 °С	$2.3 \cdot 10^{-4} / 2.8 \cdot 10^{-4}$	
Энергия кристаллической решётки (20 °С), ккал/моль	228.1	
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4.612	
Молекулярный вес, г/моль	147.8	
Твёрдость по шкале Мооса	5	
$T_{пл}$ ( $LiNbO_{3конг}$ )	1263	
$T_c$ ( $LiNbO_{3конг}$ )	1145	
Параметры гексагональной ячейки $LiNbO_{3конг}$	$a$ , Å	$5.14829 \pm 0.00002$
	$c$ , Å	$13.8631 \pm 0.0004$
Число формульных единиц в ячейке	6	
Температурный коэффициент расширения $\alpha_a$ , K <sup>-1</sup>	$16.7 \cdot 10^{-6}$	
Температурный коэффициент расширения $\alpha_c$ , K <sup>-1</sup>	$2.0 \cdot 10^{-6}$	
Показатель преломления ( $\lambda_0=0.623$ мкм)	$n_o=2.286, n_e=2.220$	
Удельное сопротивление (Ом·см) при 20/400/1200 °С	$>10^{14} / 5 \cdot 10^8 / 140$	
Диэлектрическая постоянная при 100 кГц для $LiNbO_{3стех}/LiNbO_{3конг}$	$\epsilon_a = 54, \epsilon_c = 42 / \epsilon_a = 85, \epsilon_c = 29$	
Спонтанная поляризация $LiNbO_{3стех}/LiNbO_{3конг}$ , $p_s$ , Кл/см <sup>2</sup>	$62 \cdot 10^{-6} / 71 \cdot 10^{-6}$	
Коэрцитивное поле $LiNbO_{3стех}/LiNbO_{3конг}$ , $E_c$ , кВ/мм	$<4 / \approx 22$	

При выращивании монокристаллов ниобата лития высокого оптического качества необходимо учитывать особенности фазовой диаграммы. Кривая солидуса имеет слабый наклон в области диаграммы состояния, соответствующей фазе ниобата лития, и даже минимальное отклонение состава шихты или жидкой фазы от конгруэнтного состава приводит к колебаниям состава выращенного кристалла. Зачастую неконтролируемая флуктуация соотношения основных компонентов уже на стадии подготовки шихты (колебания состава пентаоксида ниобия из-за неконтролируемого дефицита по кислороду и присутствия тантала в качестве изоморфной примеси) становится причиной образования точечных дефектов и других фаз ( $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ) [24]. Например, избыточное содержание лития способствует возникновению кислородных вакансий в кристалле [120], а его недостаток служит одной из причин появления структурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  – катионов ниобия, находящихся в положении катионов лития, являющихся наиболее глубокими электронными ловушками [124, 125].

Авторы [28, 29, 126-128] внесли большой вклад в уточнение фазовой диаграммы и изучение состава расплава, механизмов кристаллизации и способов повышения структурной однородности кристаллов ниобата лития. В работах [29, 127], используя метод микровытягивания (m-PD), они исследовали электродвижущую силу кристаллизации (ЭДС) во время роста  $\text{LiNbO}_3$ . В работе [28] была предложена следующая схема диссоциации и ионизации в расплаве ниобата лития:



Во время роста кристаллов из оксидного расплава на границе роста может возникать собственное электрическое поле по двум причинам [128]. Первая причина – это эффект Зеебека (возникновение ЭДС в контактной области расплав-кристалл, которые находятся при разной температуре) в жидкой и твердой фазах, а вторая – электродвижущая сила кристаллизации (ЭДС) на границе роста. ЭДС кристаллизации возникает из-за разницы в концентрации между катионами и анионами в пограничном слое как результат разделения ионов. При выращивании ниобата лития разница концентраций катионов и анионов в пограничном слое обусловлена особенностями фазовой диаграммы [30], рис. 1.5. Напротив, для кристалла  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  конгруэнтный состав совпадает со стехиометрическим, рис. 1.7, поэтому в его пограничном слое не возникает ЭДС [28].

Для количественной оценки распределения основных ( $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$ ) и легирующих ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и др.) катионов при выращивании кристалла ниобата лития удобно пользоваться равновесным коэффициентом распределения ( $K_p$ ):

$$K_p = C_{\text{crystal}} / C_{\text{melt}} \quad (1.12),$$

где  $C_{\text{crystal}}$  – концентрация легирующей примеси в кристалле,  $C_{\text{melt}}$  – концентрация легирующей примеси в расплаве [129, 130]. Определение концентрации легирующей примеси в выращенном кристалле прямыми методами анализа и, как следствие, определение  $K_p$  позволяют анализировать влияние сложной физико-химической системы кристалл-расплав на характеристики выращенного кристалла. Такой анализ особенно может быть информативен в сочетании с компьютерным моделированием упорядочения структурных единиц катионной подрешётки с использованием вакансионных сплит-моделей (раздел 1.10.3)

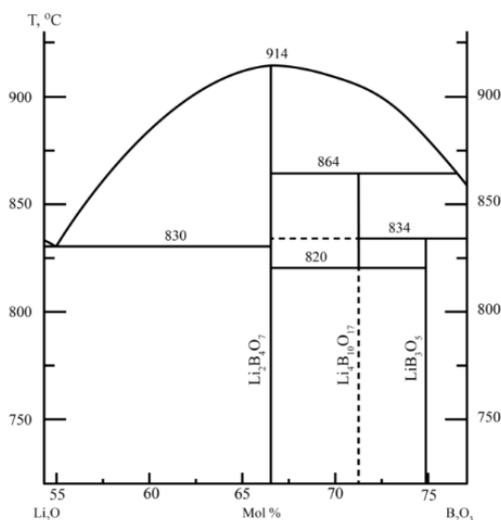


Рисунок 1.7 – Фазовая диаграмма системы Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [126]

Увеличение концентрации основных элементов (Li, Nb) и концентрации легирующей примеси в расплаве приводит к изменению типа и концентрации ионных комплексов, от электрохимической активности которых зависит процесс кристаллизации и величина  $K_p$  как для основных, так и для легирующих катионов. При этом, как следствие, изменяются физические характеристики кристалла. В легированном расплаве очень трудно экспериментально определить все факторы и технологические параметры, влияющие на коэффициент распределения примеси. Однако эти параметры можно зафиксировать. В этой связи важным является выращивание серии кристаллов при одинаковых технологических режимах: температурный градиент, уровень расплава в тигле, скорость вращения и перемещения кристалла и т.д.

Tiller и Uda рассчитали равновесный коэффициент распределения для семи компонентов расплава (LiNbO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Li<sup>+</sup>, OLi<sup>-</sup>, Nb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>V<sup>2+</sup>, O<sup>2-</sup>) и пришли к выводу, что каждый из ионов обладает собственным и неединичным значением  $K_p$  [31]. Это говорит о том, что каждый из ионов в процессе роста кристалла накапливается либо истощается в пограничном слое, т.е.  $K_p < 1$  либо  $K_p > 1$ , соответственно.

В точке конгруэнтного плавления  $K_p$  не всегда равен единице. Если материал имеет очень узкую область гомогенности, например соединение  $Li_2V_4O_7$ , конгруэнтный состав которого совпадает со стехиометрическим, то коэффициенты распределения его составляющих частиц равны единице, рис. 1.7 [32]. Напротив, ниобат лития – материал с достаточно широкой областью гомогенности, чей конгруэнтный состав отличается от стехиометрического и всегда демонстрирует разделение ионов в пограничном слое, рис. 1.5 [32].

Концентрация ионов  $Li^+$ ,  $OLi^-$ ,  $Nb_2O_4V^{2+}$  и  $O^{2-}$  зависит от состава и температуры расплава. Считается, что коэффициенты распределения равны единице при конгруэнтном составе, поскольку линия солидуса совпадает с линией ликвидуса и, таким образом, состав твердой и жидкой фаз идентичны. Однако это положение не может быть справедливым для химически активных ионов, входящих в состав расплава ниобата лития [32]. Коэффициент равновесного распределения химически активных ионов не равен единице. Согласно [32], это происходит по причине того, что равенства

$$\mu_{S(T)}^{Li_2O} = \mu_{S(T,0)}^{Li_2O} \text{ и } \alpha_{S(T)}^{Li_2O} = X_{S(T)}^{Li_2O} = 1, \quad (1.13)$$

где  $\mu_{S(T)}^{Li_2O}$  – химический потенциал  $Li_2O$  в твёрдой фазе при температуре  $T$ ,  $\mu_{S(T,0)}^{Li_2O}$  – стандартный химический потенциал  $Li_2O$  в твёрдой фазе при температуре  $T$ ,  $\alpha_{S(T)}^{Li_2O}$  – активность  $Li_2O$  в твёрдой фазе при температуре  $T$ ,  $X_{S(T)}^{Li_2O}$  – чистая концентрация  $Li_2O$  в твердом  $LiNbO_3$  при температуре  $T$  – не выполняются в ниобате лития конгруэнтного состава, поскольку состав области твёрдых растворов, уравновешенный с жидкой фазой, не является постоянным и изменяется в зависимости от температуры ликвидуса.

## 1.6 Фазовая диаграмма системы $Li_2O-Nb_2O_5-ZnO$

Степень изученности тройной фазовой диаграммы системы  $Li_2O-Nb_2O_5-ZnO$  является не полной [131]. На основе диаграммы состояния  $Li_2O-ZnO$  установлено существование четырёх фаз –  $Li_6ZnO_4$  [132],  $Li_4ZnO_3$  [133],  $Li_2ZnO_2$  [134],  $Li_{10}Zn_4O_9$  [135]. В свою очередь, в двойной системе  $Nb_2O_5-ZnO$  описаны следующие фазы:  $Zn_3Nb_2O_8$  [136],  $ZnNb_2O_6$  [136],  $Zn_7Nb_2O_{12}$  [137],  $Zn_{2/3}Nb_{34/3}O_{29}$  [138]. На сегодняшний день присутствуют данные о двух тройных оксидах – тетрагональном  $LiZnNbO_4$  со структурой, производной от шпинели, и ромбоэдрическом  $LiZnNb_3O_9$  [139]. Провести более подробный анализ диаграммы состояния системы  $Li_2O-Nb_2O_5-ZnO$  не представляется возможным из-за малого количества работ, посвящённых данной системе. Фазовая диаграмма, полученная в работе [140], приведена на рис. 1.8. В работе [140] подчёркнуто наличие большого количества непротяжённых малостабильных фаз. При этом область гомогенности фазы  $Li_{1-x}NbO_{3-\delta}$  ( $x=0-0.1$ ,  $\delta=0-0.05$ ) по сечению  $ZnO-Li_{1-x}NbO_{3-\delta}$  составляет примерно 20% и по ширине смещена в область оксида ниобия примерно на 7%

[140]. Физико-химические особенности фазовой диаграммы системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$  способствуют образованию большого количества концентрационных порогов разного уровня, проявляющихся при легировании ниобата лития цинком, и выделению в процессе кристаллизации примесных фаз [24]. Первое является необычным, поскольку экспериментально в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  в широком диапазоне концентраций цинка обнаружено лишь два крупных концентрационных порога: при  $\approx 3.0$  и  $\approx 7.0$  мол. %  $\text{ZnO}$  [98, 114, 141]. Однако в работе [24] указывается на возможность образования в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  более мелких концентрационных порогов, которые экспериментально не являются выраженными, но оказывают заметное воздействие на композиционную однородность и оптические свойства кристалла.

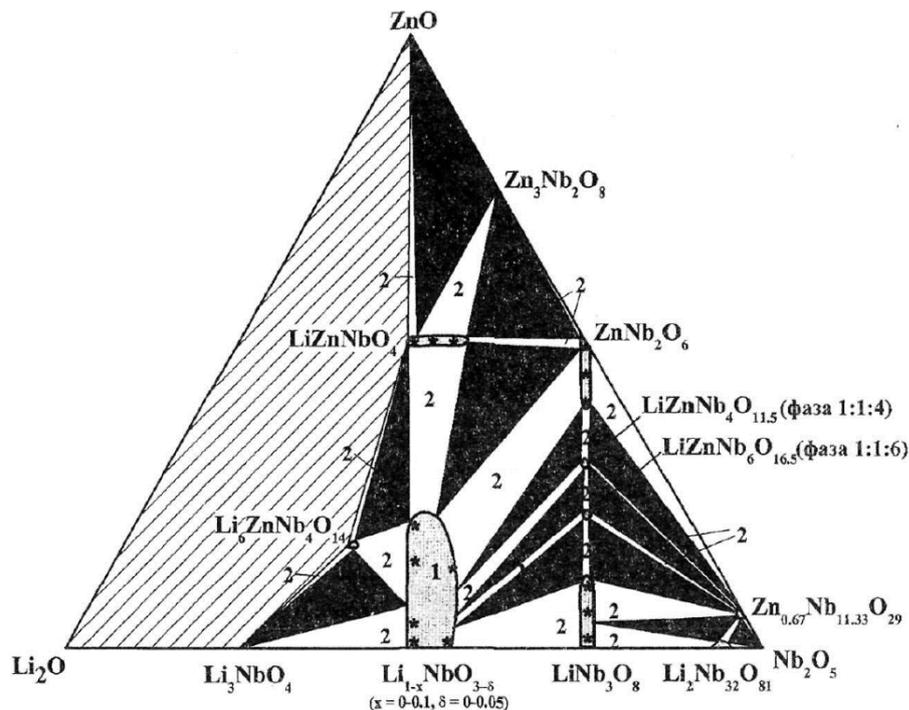


Рисунок 1.8 – Тройная фазовая диаграмма системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  [140]

### 1.7 Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$

Бор является химически активным элементом, поэтому в процессе высокотемпературного синтеза шихты в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$  [41], рис. 1.9, происходят химические реакции с образованием различных ниобатов и боратов, которые влияют на состав, структуру и физико-химические свойства расплава [6, 8, 18, 21, 22, 23]. Данные масс-спектрометрии указывают на то, что катионы  $\text{B}^{3+}$  входят в структуру кристалла ниобата лития на уровне следовых количеств ( $\sim 10^{-4}$  мас. %) [1]. Однако бор, как химически активный элемент способен изменять структуру и концентрацию химически активных комплексов (кластеров)

расплава, оказывая тем самым существенное влияние на структуру кристалла. Особенности этого влияния в литературе практически не исследованы.

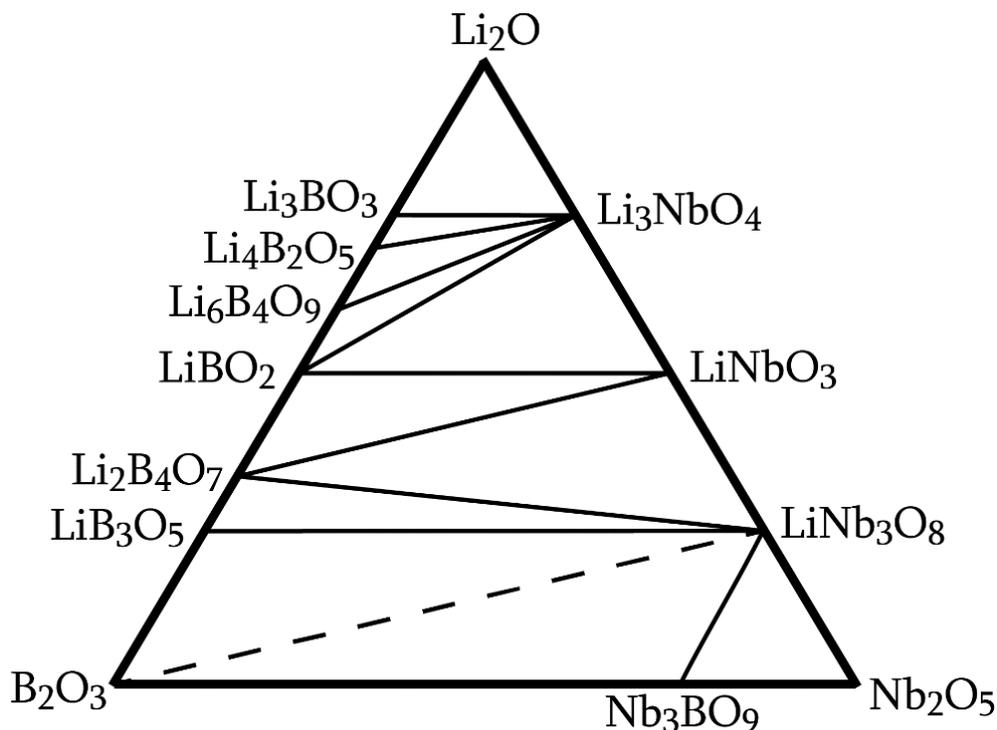


Рисунок 1.9 – Тройная фазовая диаграмма системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$  [41]

Согласно фазовой диаграмме (рис. 1.9) бор и не должен входить в структуру кристалла ниобата лития, поскольку фаза  $\text{LiNbO}_3$  не имеет области растворимости бора в твёрдом состоянии. По мнению авторов работ [41, 82] следовое количество бора, содержащееся в кристалле, вероятнее всего, механически захвачено дефектами в процессе роста. В подтверждение вышесказанному, авторы [41] приводят квазидвойные диаграммы, которые представляют собой политермические сечения тройной фазовой диаграммы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ . Политермические разрезы рассекают пространственную диаграмму состояния вертикальными плоскостями, причём в плоскости разреза наблюдаются точки пересечения с линиями солидуса и ликвидуса общей системы. Данные диаграммы состояния позволяют следить за температурами начала и конца кристаллизации соединений, попадающих на данный разрез.

На рис. 1.10 представлены квазидвойные диаграммы систем:  $\text{LiNbO}_3-\text{LiBO}_2$  и  $\text{LiNbO}_3-\text{Li}_3\text{B}_2\text{O}_4.5$  [82]. Из рис. 1.10 видно, что на политермических сечениях отсутствуют области растворимости. Таким образом, единственной кристаллизующейся фазой из двухфазной области должен быть ниобат лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) именно конгруэнтного состава. При кристаллизации будет происходить рост концентрации бора в расплаве, приводящий к росту вязкости расплава и снижению температуры кристаллизации [82]. На рис. 1.10 (а)  $C_0$ ,  $C_1$  и  $C_2$  –

состав расплава,  $T_1$  и  $T_2$  – температуры кристаллизации, соответствующие составам  $C_1$  и  $C_2$ , соответственно.

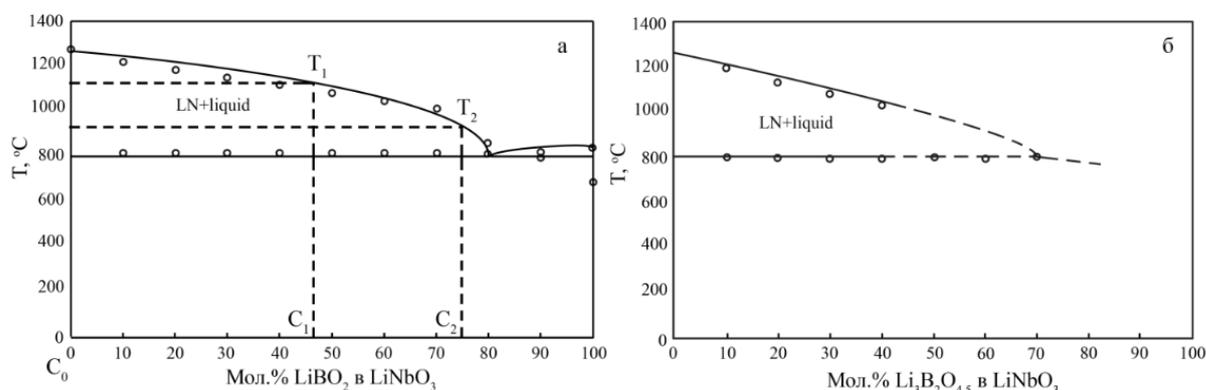


Рисунок 1.10 – Политермические разрезы диаграммы состояния квазитройной системы  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ :  $\text{LiNbO}_3\text{-LiBO}_2$  (а),  $\text{LiNbO}_3\text{-Li}_3\text{B}_2\text{O}_{4.5}$  (б) [41]

Для оценки системы расплав-кристалл целесообразно использовать коэффициенты распределения  $K_p$ , представляющие собой отношение концентрации примеси в кристалле в начальный момент роста и концентрации примеси в расплаве, а также параметр  $\Delta C$ , характеризующий композиционную однородность кристалла, который определяется как разница концентраций легирующего элемента между конусом и торцом кристалла [21, 24]. В таблице 1.2 приведены величины эффективных коэффициентов распределения  $K_p$  и параметров композиционной однородности  $\Delta C$  легированных кристаллов ниобата лития для конкретных концентраций примеси (B, Mg, Zn, Ce) в расплаве. В работах [24, 129] подробно обоснована необходимость использования эмпирического эффективного коэффициента распределения  $K_p$  и параметра композиционной однородности легированных кристаллов  $\Delta C$  для важной в технологии кристаллов оценки системы расплав-кристалл. Если, например, коэффициент распределения  $K_p$  для легированных (B, Mg, Zn, Ce) кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  явно зависит от электронного строения легирующего элемента, то для параметра  $\Delta C$  ситуация не столь однозначна, таблица 1.2. Из таблицы 1.2 видно, что параметр  $\Delta C$  для всех исследованных примесей, кроме Zn, имеет весьма малую величину, сопоставимую с погрешностью метода определения концентрации примеси. Данные таблицы 1.2 показывают также высокую концентрационную однородность распределения примеси вдоль оси роста легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  при сильно отличном от 1 коэффициента распределения  $K_p$ . Особенно это характерно для кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ , в которых  $K_p$  много меньше 1, а  $\Delta C \sim 10^{-6}$  мас. % [21].

Таблица 1.2 – Концентрационные характеристики кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , легированных примесями с разной электронной конфигурацией [82]

Элемент	B, 0.12 мас. % в расплаве	Mg, 0.93 мас. % в расплаве	Zn, 3.04 мас. % в расплаве	Ce, 1.1 мас. % в расплаве
Электронная конфигурация	[He] $2s^2 2p^1$	[Ne] $3s^2$	[Ar] $3d^{10} 4s^2$	[Xe] $4f^2 6s^2$
Радиус иона, пм	23 (+3e)	66 (+2e)	74 (+2e)	103.4 (+3e)
Электроотрицательность	2.01	1.2	1.60	1.2
Первый потенциал ионизации, эВ	8.29	7.64	9.39	5.65
$K_p$	$3 \cdot 10^{-4}$	0.9	0.77	0.32
$\Delta C$ , мас. %	$1.2 \cdot 10^{-6}$	0.01	0.095	0

Согласно нашим последним исследованиям [19, 20, 21], нельзя с полной уверенностью утверждать о механическом захвате катионов бора структурой кристалла на этапе выращивания. Оксид бора в технологической схеме получения монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , несмотря на схожую технологию легирования кристаллов ниобата лития катионами металлов, играет скорее роль флюса чем легирующей добавки. В случае, если бы захват бора кристаллом был исключительно механическим, содержание  $\text{B}^{3+}$  в выращенном кристалле резко возросло из-за высокой химической активности бора и его способности свободно проходить в структуру кристалла ( $r(\text{B}^{3+})^{\text{III}} - 0.15 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{B}^{3+})^{\text{IV}} - 0.25 \text{ \AA}$ ). Так, например, для кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{стех}:\text{K}_2\text{O}$  концентрация механически захваченного калия ( $r(\text{K}^+) - 1.38 \text{ \AA}$ ), локализованного на структурных дефектах, составляет 0.01-0.02 мас. %.

Авторами [41] подчеркнута образование шести различных боратов лития ( $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ), одного бората ниобия ( $\text{Nb}_3\text{BO}_9$ ) и трех различных ниобатов лития ( $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ), рис. 1.9. Бораты лития проявляют замечательную растворимость в ниобате лития при температуре ниже  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , и таким образом подходят для выращивания кристаллов в качестве флюса. Важно отметить и то, что среди известных флюсовых систем, система  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  – одна из немногих, которая не содержит переходных металлов, повышающих эффект фоторефракции. Причем температура эвтектической реакции для псевдо-бинарной системы  $\text{LiNbO}_3-\text{LiBO}_2$  значительно ниже, чем температура Кюри ниобата лития [142].

Существенно отметить и то, что бораты лития препятствуют переходу из расплава некоторых примесных металлов [41], что может положительно сказаться на выращивании кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  высокого оптического качества. Так, в расплавах даже с небольшим

содержанием  $B_2O_3$ , как правило, образуется высокотемпературный малорастворимый борат  $Al_5BO_9$  с изолированными треугольными группами  $BO_3$  [143]. Подобный способ может быть использован как один из путей повышения чистоты и оптической однородности кристаллов  $LiNbO_3:B$ . В то же время, авторы [144] используют  $LiBO_2$  в качестве богатого литием бората (на фоне остальных боратов, известных в литературе) с целью предотвращения образования  $LiNb_3O_8$ .

Учитывая вышесказанное, можно утверждать, что выращенный монокристалл ниобата лития  $LiNbO_3:B$  по химическому составу и структурным особенностям будет соответствовать кристаллу, выращенному из нелегированного расплава. Причём есть основания полагать, что такой кристалл будет отличаться более высоким упорядочением структурных единиц по сравнению с кристаллом конгруэнтного состава, а по количеству дефектов  $Nb_{Li}$  (глубоких электронных ловушек) приближаться к кристаллу стехиометрического состава [6].

Образование различного рода химически активных комплексов в расплаве системы  $Li_2O-Nb_2O_5-B_2O_3$  обязательно требует тщательного учёта и анализа химических взаимодействий в процессе роста кристалла  $LiNbO_3$ . Согласно данным работы [145], расплав ниобата лития состоит из достаточно устойчивых кластеров (химически активных комплексов), и кристаллизация происходит в процессе их присоединения к поверхности растущего кристалла. Данные компьютерного моделирования [146] также свидетельствуют о наиболее вероятном процессе роста кристалла  $LiNbO_3$  путём присоединения к растущему кристаллу кислородно-октаэдрических кластеров  $MeO_6$  ( $Me - Li, Nb$ ). Таким образом, в первую очередь, структура выращенного кристалла  $LiNbO_3$  будет определяться структурой, размером и разновидностью химически активных кластеров в расплаве. Неметаллические примеси, в том числе бор, обладают иным строением внешней электронной оболочки и иными механизмами химической связи по сравнению с металлическими катионными примесями. Следовательно, они совершенно иначе будут воздействовать на структуру и размер кластеров в расплаве и, как следствие, на структуру и свойства кристаллов  $LiNbO_3$  [147].

Кристаллохимия оксидных соединений бора чрезвычайно разнообразна: она определяется возможностью двойкой гибридизации атома бора ( $sp^2$  и  $sp^3$ ), с образованием треугольников ( $[BO_3]^{3-}$ , где  $r(B^{3+}) = 0.15 \text{ \AA}$ ) и тетраэдров ( $[BO_4]^{5-}$ , где  $r(B^{3+}) = 0.25 \text{ \AA}$ ), соответственно [148]. Атом бора ( $r = 0.88 \text{ \AA}$ ) имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^1$  с одним неспаренным электроном и двумя вакантными p-орбиталями. Благодаря наличию в небольшом по размеру атоме бора свободной орбитали он является одним из сильнейших акцепторов неподеленных электронных пар. Использование этой орбитали в донорно-акцепторном взаимодействии позволяет координационному числу атома бора увеличиваться до IV. Атомы и атомные группы, окружающие атом бора, располагаются по трем углам тетраэдра,

четвертый угол которого остается свободным, причем в этом углу создается положительное электрическое поле значительной интенсивности. Этим обстоятельством объясняется ярко выраженная способность соединений бора давать прочные молекулярные комплексы. Треугольники и тетраэдры бора могут присутствовать изолированно, либо полимеризоваться между собой через общий атом кислорода [148]. Предрасположенность к формированию громоздких полианионов объясняет высокую вязкость расплавов [149].

Известно, что оксиды щелочных металлов являются модификаторами борокислородной сетки расплава и переводят атом бора в четырёхкоординированное состояние, т. е. образуются тетраэдры  $[\text{BO}_4]$  [149]. При объединении борокислородных треугольников и тетраэдров абсолютные значения удельных отрицательных зарядов у сложных анионов монотонно уменьшаются в ряду орто-, пиро-, мета- и полиборатов. Это обеспечивает достаточную стабильность многочисленных конденсированных соединений с одновалентными, а также крупными двухвалентными элементами. В работе [150] при исследовании расплавов метабората лития по температурным изменениям в спектрах КРС было показано присутствие в расплаве цепочечного бор-кислородного аниона. Все эти кристаллохимические закономерности определяют реакционный потенциал расплавов, содержащих бораты.

В работе [33] показан большой спектр разнообразных ионных комплексов, существующих в номинально чистом расплаве ниобата лития конгруэнтного состава. Изначально в объёме расплава наблюдается равенство концентраций как  $\text{Li}^+$  и  $\text{LiO}^-$ , так и  $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{V}^{2+}$  (где  $\text{V}^{2+}$  – вакансия) и  $\text{O}^{2-}$  ионов. Однако в процессе роста кристалла эти ионы должны изменять свою концентрацию в объёме расплава из-за явлений накопления или истощения в пограничном слое расплава (диссоциация-ассоциация и ионизация-рекомбинация) [33]. Очевидно, что состав и структура комплексов усложняется при появлении в смеси бора с ярко выраженной комплексообразующей способностью. При этом, опираясь на тройную фазовую диаграмму [41], можно утверждать, что в данной системе, помимо образования целевого компонента ( $\text{LiNbO}_3$ ), могут образовываться бораты разного состава, находящиеся в пределах концентрационной области кристаллизации  $\text{LiNbO}_3$ , а именно:



Таким образом, в процессе высокотемпературного синтеза шихты в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$  происходят твердофазные химические реакции с образованием различных ниобатов и боратов, которые влияют на состав и физические свойства расплава.

### 1.8 Особенности строения расплава ниобата лития

Кристалл  $\text{LiNbO}_3$  характеризуется высокой температурой плавления ( $\approx 1526$  К). Расплав ниобата лития обладает высокой химической активностью. Ионный состав, структурная однородность расплава, особенности его кластеризации, состав существующих в нем ионных комплексов и кластеров, обладающих, к тому же, различной и переменной электрохимической активностью, зависящей от состава расплава, чрезвычайно сложны даже при выращивании номинально чистого конгруэнтного кристалла  $\text{LiNbO}_3$  [28, 29]. Эти факторы являются причиной малого числа работ, посвященных изучению строения расплавов ниобата лития и особенностям влияния расплава на вторичную структуру кристалла. Изначальный состав расплава перестаёт соответствовать строго конгруэнтному составу после введения в него легирующего элемента. Это, в свою очередь, приводит к увеличению разнообразия ионных комплексов в расплаве. Из всего разнообразия ионных комплексов, в первую очередь, будет протекать кристаллизация тех комплексов, чья температура является солидусной. Введение в расплав таких химически активных элементов, как бор, еще больше усложняет процесс кристаллизации.

В работе [28] было обосновано существование в расплаве ниобата лития кластеров, состоящих из молекул пентаоксида ниобия и оксида лития. Изучив закономерности изменения вязкости и поверхностного натяжения расплава в интервале температур  $1253\text{-}1280^\circ\text{C}$  в работе [79] было установлено, что при температуре выше  $1280^\circ\text{C}$  кластеров практически не наблюдается и расплав состоит из одиночных молекул и является гораздо более гомогенным. Этот факт является важным в технологии монокристаллов. С целью гомогенизации расплава его необходимо перед затравливанием выдерживать при температурах, существенно превышающих температуру плавления [71, 73].

В последние годы в связи с необходимостью получения оптически высокосовершенных монокристаллов значительное внимание исследователей привлекает вопрос о влиянии строения расплавов ниобата лития разного состава на процесс его кристаллизации. При этом в качестве основной концепции в литературе рассматривалось существование в расплаве прочно связанных группировок из атомов или ионов (кластеров) определенного строения [33]. В работах [145, 150-152] для исследования процесса кристаллизации вещества из расплава ниобата лития была впервые эффективно применена высокотемпературная спектроскопия КРС. В предкристаллизационной области температур по спектрам КРС было обнаружено заметное изменение структуры расплава и несоответствие строения анионных мотивов в расплаве и кристалле ниобата лития. Эффект несоответствия анионных мотивов в расплаве и кристалле вблизи точки плавления создает серьезные препятствия для зарождения равновесных кластерных структур [150-152]. В этих условиях преимущество для кристаллизации получают

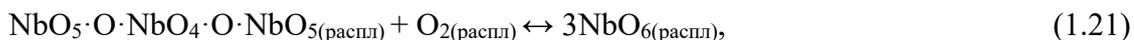
метастабильные фазы со строением кристаллической решетки, весьма далёким от структуры ближнего порядка расплава [150-154]. Несоответствие анионного строения расплава и кристалла ниобата лития способно повлиять на процессы роста кристаллических граней или на образование дефектов структуры при росте кристаллов из расплава [145, 150, 151].

В процессе кристаллизации будет уменьшаться объём и изменяться состав расплава, что приведёт к снижению содержания ионных комплексов, способных образовывать кристалл с неизменной концентрацией примеси [150-154]. Согласно данным работ [24, 81, 82] изменённый состав расплава способствует образованию дефектной структуры кристалла: ячеистого роста, кристаллизации фаз иного состава, изменению концентрации легирующего компонента вдоль оси роста, и др. Таким образом, легированные кристаллы ниобата лития можно вырастить из расплава методом Чохральского с равномерным распределением легирующего компонента вдоль оси роста кристалла только из расплава большого объёма при кристаллизации строго определённой части расплава. При этом для каждого типа легирующей примеси есть свои характерные только для неё физико-химические особенности вхождения в кристалл.

Кристаллическая структура ниобата лития представляет из себя каркас, состоящий из кислородных октаэдров  $O_6$ , сочлененных вершинами и гранями, внутри которых находятся основные ( $Li^+$  и  $Nb^{5+}$ ) и примесные катионы металлов. В ниобиевом октаэдре  $NbO_6$  наблюдается пять ковалентных связей и одна электростатическая (степень ионности Nb-O составляет 0.445), в то время как катион лития связан с атомами кислорода  $O_6$  только электростатическим взаимодействием [64]. Сильная ковалентная связь  $\langle Nb-O \rangle$  и  $\langle O-O \rangle$  подразумевает возможность сохранения структуры оксианионов в расплавленном состоянии. Из-за преобладания вклада ковалентного типа связи катион ниобия имеет склонность к образованию в расплаве анионных мотивов (кластеров), состоящих из тетраэдров  $NbO_4$ . Причем, в расплаве могут присутствовать не только изолированные тетраэдрические группировки, но и комплексы (кластеры) с устойчивой структурой [151]. Действительно, согласно данным спектроскопии КРС [150-152], при плавлении ниобата лития и с повышением температуры расплава происходит такая существенная перестройка его анионной структуры, в результате которой координация атомов ниобия изменяется с октаэдрической на тетраэдрическую. При исследовании спектров КРС расплавов системы  $Li_2O-Nb_2O_5$  были обнаружены не только линии, соответствующие колебаниям концевых  $NbO_3$ - и срединных  $NbO_2$ -групп ( $815-870\text{ см}^{-1}$ ), но и линии, соответствующие симметричным валентным колебаниям мостиковых связей Nb-O-Nb ( $670-690\text{ см}^{-1}$ ), расположенных в месте сочленения тетраэдров [150, 151]. Однако в предкристаллизационной области температур, кроме тетраэдрических кластеров из  $NbO_4$ , в расплаве будут присутствовать и октаэдрические

кластеры NbO<sub>6</sub>. Причем с увеличением температуры расплава доля тетраэдров NbO<sub>4</sub> увеличивается, а доля кислородно-октаэдрических кластеров NbO<sub>6</sub> уменьшается [145].

В работе [155] было исследовано образование кластеров в расплаве Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в пределах температурного диапазона 1240-1400 °С с помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей с использованием синхротронного излучения и высокотемпературной дифракции с использованием рентгеновского и нейтронного излучений. Согласно этой работе, микрокластеры в расплаве представлены цепочками из двух, трех или четырех октаэдров NbO<sub>6</sub> и блоков, состоящих из двух слоев. Каждый слой представляет собой комплекс оксида ниобия, имеющий по 4 связи на 4 углах структуры, соединённые атомом лития [155]. При охлаждении расплава ниже 1277°С наблюдается перегруппировка указанных микрокластеров [155]. На основании исследований расплава [34, 156] и вышеупомянутого наблюдения формирования кластеров различного типа в работе [155], химическое равновесие для цепочечного типа кластеров между атмосферой (атм) и расплавом (распл) можно записать следующим образом [157]:



Понижение концентрации O<sup>2-</sup> в объёме расплава при снижении температуры способствует смещению равновесия влево, что приводит к образованию кластеров. Стоит отметить, что уравнения (1.19-1.22) не являются единственными и существуют иные химические равновесия [35]. Анион O<sup>2-</sup> играет роль связующего звена во многих равновесиях, существующих в расплаве [157].

Наличие кислородно-тетраэдрических NbO<sub>4</sub> и кислородно-октаэдрических кластеров NbO<sub>6</sub> в расплаве может быть следствием особенностей строения пентаоксида ниобия, как фазы переменного состава, отличающейся обилием полиморфных модификаций со структурой как кислородно-октаэдрического, так и кислородно-тетраэдрического типа (раздел 1.1). В работе [85] при исследовании спектров КРС пентаоксида ниобия, используемого для последующего синтеза шихты и выращивания кристаллов ниобата лития, в области валентных мостиковых колебаний атомов кислорода вдоль полярной оси (800–1100 см<sup>-1</sup>) было обнаружено пять линий с частотами 814, 845, 902, 965, 995 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о многообразии островных структур Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, состоящих из обрывков октаэдрических и тетраэдрических цепей.

### 1.9 Особенности структуры кристалла ниобата лития как кислородно-октаэдрической фазы переменного состава

Кристалл  $\text{LiNbO}_3$  обладает структурой псевдоильменита, в которой кислородные октаэдры соединены рёбрами и гранями, рис. 1.11 [64, 158, 159]. Важной особенностью является то, что помимо больших по размеру октаэдрических пустот  $O_6$ , куда способны внедряться катионы металлов с ионными радиусами, близкими к радиусам ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$  (0.68 и 0.68 Å, соответственно), существуют гораздо меньшие по размеру тетраэдрические пустоты  $O_4$ . Такая особенность структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3$  наводит на мысль, что некоторые неметаллические катионы, например бор, обладающие малым ионным радиусом, могут в незначительных количествах встраиваться в вакантные тетраэдрические пустоты  $O_4$  структуры кристалла [19, 20]. Учитывая, что при этом происходит образование сильных ковалентных связей атома бора с атомами кислорода и изменение вследствие этого длин  $\langle\text{O-O}\rangle$  и  $\langle\text{Me-O}\rangle$  связей, должна происходить серьезная деформация анионной подрешётки кристалла и искажение кислородно-октаэдрических кластеров  $\text{MeO}_6$  ( $\text{Me} - \text{Li}^+, \text{Nb}^{5+}$ ), определяющих нелинейно-оптические и сегнетоэлектрические свойства кристалла  $\text{LiNbO}_3$  [66, 160, 161].

Легирование кристалла  $\text{LiNbO}_3$  металлами также приводит к изменению длин  $\langle\text{O-O}\rangle$  и  $\langle\text{Me-O}\rangle$  связей кислородно-октаэдрических кластеров  $\text{MeO}_6$  ( $\text{Me} - \text{Li}, \text{Nb}$ , легирующий элемент), что влечёт за собой, помимо искажения кислородного каркаса кристалла, изменение порядка расположения основных ( $\text{Li}^+, \text{Nb}^{5+}$ ) и легирующих катионов в октаэдрах вдоль полярной оси кристалла и изменение поляризуемости кислородно-октаэдрических кластеров  $\text{MeO}_6$ .

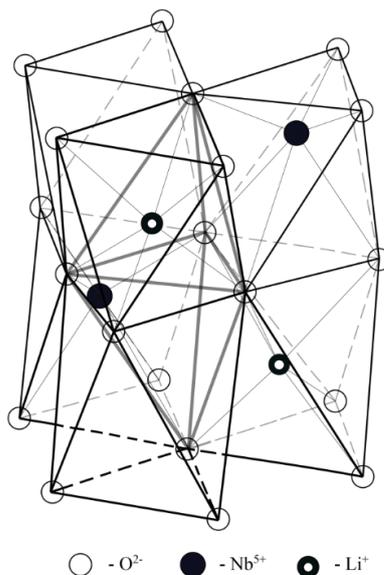


Рисунок 1.11 – Фрагмент структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3$  [64], включающий два ниобиевых ( $\text{Nb}_1, \text{Nb}_2$ ), два литиевых ( $\text{Li}_1, \text{Li}_2$ ) и два вакантных ( $\text{V}_1, \text{V}_2$ ) кислородных октаэдра  $O_6$ . В центре структуры серым цветом выделены два вакантных кислородных тетраэдра  $O_4$  [20, 21]

Кристалл  $\text{LiNbO}_3$  существует в двух полиморфных модификациях: centrosymmetric и неcentrosymmetric сегнетоэлектрической. Точка Кюри в зависимости от состава кристалла находится в диапазоне 1380-1490К. Сегнетоэлектрическая (низкотемпературная) фаза характеризуется пространственной группой симметрии  $C_{3v}^6$  ( $R3c$ ) с двумя формульными единицами в элементарной ячейке [64, 98, 162]. Кислородный каркас обеих модификаций кристалла построен по типу плотнейшей гексагональной упаковки. Основу структуры кристалла составляют слегка деформированные кислородные октаэдры  $O_6$ . Цепочки кислородных октаэдров  $O_6$  вытянуты вдоль оси третьего порядка ( $Z$  – полярная ось кристалла). Атомы кислорода кислородных октаэдров  $O_6$  винтообразно закручены вдоль оси  $Z$  и лежат в слоях, перпендикулярных полярной оси кристалла и отстоят друг от друга на  $1/6$  периода решётки вдоль оси  $Z$ .

Кислородные октаэдры  $O_6$  структуры кристалла только на  $2/3$  заняты катионами металлов, однако треть октаэдров остаётся вакантной. Последовательность чередования основных катионов вдоль оси  $Z$  в кислородных октаэдрах ниобата лития идеального стехиометрического состава такова:  $\text{Li}$ ,  $\text{Nb}$ , вакантный октаэдр и т.д. [64, 65, 98, 99, 117]. Тетраэдрические пустоты  $O_4$ , формируемые кислородными октаэдрами  $O_6$  структуры кристалла, рис. 1.11, не могут быть заполнены катионами металлов ввиду сравнительно большого ионного радиуса последних ( $\text{Mg}^{2+} - 0.72 \text{ \AA}$ ,  $\text{Zn}^{2+} - 0.74 \text{ \AA}$ ,  $\text{Gd}^{3+} - 0.938 \text{ \AA}$ ,  $\text{Y}^{3+} - 0.9 \text{ \AA}$ ). Однако тетраэдрические пустоты в структуре кристалла играют роль «буфера», компенсируя изменением своего объёма и формы деформационные изменения кислородного каркаса при изменении состава кристалла [163].

На рис. 1.12 представлены данные о расстояниях между атомами кислорода, лития и ниобия в занятых (а, б) и пустом (в) кислородных октаэдрах [64]. В сегнетоэлектрической фазе катионы  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Li}^+$  и легирующие катионы металлов смещены относительно центров октаэдров, а плоские кислородные слои находятся на расстоянии  $2.310 \text{ \AA}$  друг от друга. В плотнейшей кислородной упаковке расстояние между слоями равно  $\sqrt{2}R(\text{O}^{2-}) = 1.87 \text{ \AA}$ . Ниобий расположен на расстоянии  $0.897 \text{ \AA}$  от ближайшей кислородной плоскости и на  $1.413 \text{ \AA}$  от следующей ближайшей кислородной плоскости, расстояния для лития  $0.715$  и  $1.595 \text{ \AA}$ , соответственно [64].

Кислородные октаэдры, занятые ниобием, незначительно искажены: расстояние  $\langle \text{O}-\text{O} \rangle$  в кислородной плоскости, ближайшей к катиону ниобия, составляет  $2.879 \text{ \AA}$  [64]. Катион лития также искажает кислородный октаэдр: расстояние между анионами кислорода в грани октаэдра, ближайшей к литию, больше ( $3.362 \text{ \AA}$ ), чем это расстояние в отдаленной грани, рис. 1.12. Октаэдры, занятые катионом ниобия, имеют два характерных расстояния  $\text{Nb}-\text{O}$ ; то же относится и к октаэдрам, занятым литием. Если сравнить эти расстояния с суммой ионных радиусов  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{O}^{2-}$  ( $2.01 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Li}^+$  и  $\text{O}^{2-}$  ( $2.00 \text{ \AA}$ ), то можно заметить, что катион лития размещен

в октаэдре свободно, на расстоянии 2.068 Å от аниона кислорода из одной тройки кислорода и на расстоянии 2.238 Å от аниона кислорода другой тройки. В то же время, катион ниобия в своем октаэдре отстоит от каждого кислородного аниона ( $O_1-Nb-O_2$ ) одной из троек ионов на расстояние 1.889 Å, что существенно меньше суммы соответствующих ионных радиусов, рис. 1.12. Это свидетельствует о перекрытии электронных оболочек ионов и образовании ковалентных связей [5]. Но при этом в октаэдре одна связь ниобия с кислородом – электростатическая. Из-за наличия ковалентной и электростатической связей наблюдаются различия в расстоянии ниобий-кислород, что способствует образованию значительной анизотропии кристаллического поля в направлении полярной оси кристалла (спонтанной поляризации), которую можно регулировать изменением стехиометрии и легированием [64]. В то же время большой размер кислородного октаэдра, содержащего Li, качественно объясняет наличие одного из основных дефектов в кристаллах  $LiNbO_3$  – катионов  $Nb^{5+}$ , находящихся в позициях катионов  $Li^+$ . Большой размер литиевого октаэдра так же объясняет преимущественный характер вхождения металлических примесей именно в литиевую подрешётку [64, 98, 117, 164].

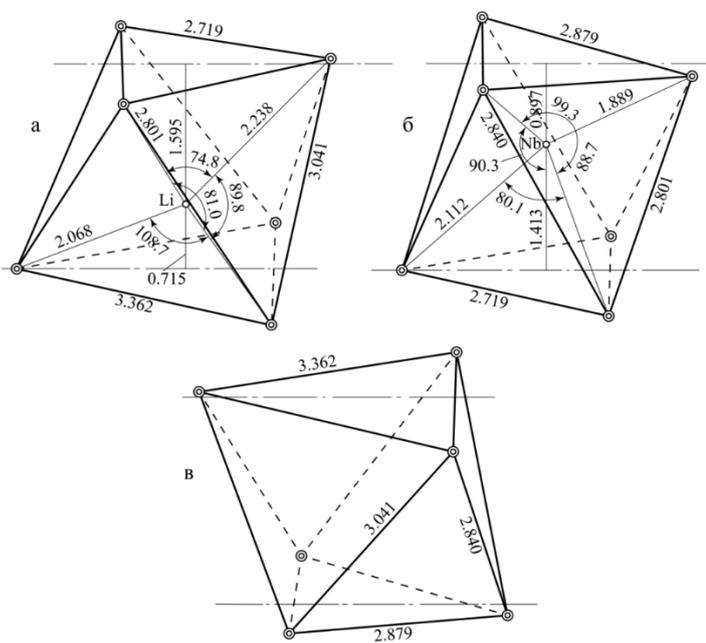


Рисунок 1.12 – Основные расстояния между атомами в кислородных октаэдрах, занятых катионами Li (а), Nb (б), а также в пустом октаэдре (в) [64]. Октаэдры построены по данным работы [117]

Характерной чертой литиевого и соседнего с ним незаполненного (вакантного) октаэдра является аномально большое расстояние между анионами кислорода в слое, общем для обоих октаэдров (3.362 Å), рис. 1.12. Радиус иона, который может пройти через структурный канал

между тремя ионами кислорода в данном случае, приблизительно равен  $0.62 \text{ \AA}$ , что меньше ионного радиуса  $\text{Li}^+$  ( $0.68 \text{ \AA}$ ). Данный факт является ключевым для интерпретации механизма фазового перехода в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу, происходящего при температуре, необычно высокой для известных сегнетоэлектриков: 1380-1490 К. Сегнетоэлектрический фазовый переход в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  является переходом типа смещения, близким к переходу второго рода [64]. Мероу предложила считать ниобат лития "замороженным" сегнетоэлектриком, поскольку смещение ионов для перестройки при фазовом переходе достаточно велико и возможно только при весьма высоких температурах [64]. При фазовом переходе происходит плавный сдвиг катионов  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Li}^+$  в структуре из симметричного в несимметричное положение, т.е. точечная группа симметрии  $\bar{3}m$  сменяется на точечную группу  $3m$  [165].

В неполярной centrosymmetric фазе при  $T > T_c$  ион  $\text{Li}^+$  локализован в среднем в кислородной плоскости, а ион  $\text{Nb}^{5+}$  – в центре кислородного октаэдра, а в полярной сегнетоэлектрической фазе ион  $\text{Li}^+$  смещается вдоль оси  $Z$  относительно кислородной плоскости на  $0.44 \text{ \AA}$ , а ион  $\text{Nb}^{5+}$  – на  $0.26 \text{ \AA}$  [64, 98]. Причём незначительный сдвиг атомов ниобия и лития при переходе с сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазы начинается вблизи точки Кюри: в среднем за  $10^\circ$  до  $T_c$  [162]. При этом увеличивается подвижность ионов лития, достигая своего максимума в парафазе. Высокая амплитуда колебаний лития и его неустойчивое положение в кислородном октаэдре позволяет рассматривать его положение как среднестатистическое из всех возможных [64, 166]. Этот факт способствует образованию многочисленных точечных дефектов катионной подрешётки [64, 65].

Важно отметить и то, что кристалл  $\text{LiNbO}_3$  обладает необычным типом доменной структуры, включающей расположение доменов как «голова к голове», так и «хвост к хвосту» [167]. Такая особенность приводит к тому, что монодоменизация полидоменных или переполяризация монодоменных кристаллов при относительно низких температурах невозможна, поскольку расстояние от вершины до центра кислородного треугольника, общего для соседних октаэдров, больше расстояния суммы ионных радиусов лития и кислорода лишь при температурах выше точки Кюри [64]. В то же время при достаточно высоких температурах, близких к точке Кюри, возможно самопроизвольное обращение направления спонтанной поляризации.

### 1.10 Дефекты в кристаллах ниобата лития

На сегодняшний день, не смотря на обилие исследований [64, 65, 86, 168-171], недостаточно точны и полны знания о многочисленных дефектах кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , как фазы переменного состава [172]. Низкие концентрации, многочисленность различных типов, а также

сложная локализация в структуре дефектов существенно затрудняют четкое прослеживание взаимосвязи между характеристиками дефекта и физическими свойствами кристалла. Структурные дефекты (равновесные и неравновесные, собственные и примесные, точечные и протяжённые), существующие в кристаллах ниобата лития разного состава и генезиса, можно условно разделить на ростовые, включающие в себя собственные и примесные дефекты, и на технологические [24, 81]. Ростовые дефекты возникают в процессе выращивания кристаллов, что обусловлено особенностями строения и термодинамическими особенностями системы расплав-кристалл. Их количество и разновидность зависят от степени чистоты прекурсоров, способа синтеза шихты, термической предыстории и химического состава расплава, а в случае легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  – от способа легирования, вида и концентрации легирующей примеси. Развитие ростовой дефектной структуры происходит также и в процессе послеростовой термической и электротермической обработки выращенных кристаллов. В частности, при отжиге происходит трансформация точечных и протяженных дефектов, дислокаций, макро- и микродоменов, блочной субструктуры, сегрегаций примесей, включений второй фазы и т.п., что может быть причиной полного либо частичного исчезновения некоторых типов дефектов [24, 81]. Контроль как внутренних, так и (внешних) примесных дефектов дает возможность адаптировать физические характеристики кристаллов для конкретных областей использования.

#### **1.10.1 Дефекты микро-, мезо- и макроуровня в кристаллах ниобата лития разного состава**

*Микродефекты* – группа дефектов, характеризующая качество структуры ниобата лития на микроуровне [24, 81]. Они состоят из микродоменов – треугольных, размерами порядка 10 мкм, и многоугольных, размерами порядка 20 мкм. Фотографии основных видов микродефектов представлены в приложении 1 (прил. 1.1-1.4). Микродомены могут образовывать цепочки, существовать поодиночке либо в виде скоплений. Как правило, причиной появления этих дефектов становится неправильно проведённая процедура ВТЭДО. Образование подобных микродоменов в структуре кристалла становится причиной переключения спонтанной поляризации: проращение отрицательно заряженного домена (-Z) в положительно заряженном макродомене (+Z), служащим матрицей, либо наоборот, проращение положительно заряженного домена (+Z) в отрицательно заряженном макродомене (-Z) [24, 81]. При этом можно проследить определённую тенденцию. Треугольные микродомены образуются в более дефектной части кристаллической матрицы, а многоугольные, напротив – в более совершенной. Таким образом, по наличию и количеству микродоменов можно судить об эффективности проведения процедуры монодоменизации [24, 81].

*Дефекты мезоуровня*, также называемые микронеоднородностями, характеризуются размерами до 100 мкм [24, 81]. Данные дефекты можно наблюдать на предварительно полированной и химически протравленной поверхности с помощью оптического или зондового микроскопов [81]. Одним из представителей данного типа дефектов выступает «сетка», состоящая из ячеек, размеры и направленность которых отображают степень структурной однородности монокристалла. При низких концентрациях легирующего компонента «сетка» не наблюдается. Данный тип дефектов легко устраним электротермической обработкой [24, 81]. К дефектам мезоуровня в кристаллах ниобата лития относят «пятнистость», которая в большинстве случаев исчезает после осуществления процедуры ВТЭДО [24, 81].

В сильнолегированных кристаллах ниобата лития так же присутствуют дефекты в виде второй фазы, которые относят к дефектам мезоуровня, приложение 1 (прил. 1.5-1.7). Однако, в случае большого объёма второй фазы данный дефект можно отнести к дефектам макроуровня. Этот дефект может быть устраним процедурой ВТЭДО в том случае, если вторая фаза присутствует в незначительном количестве.

*Макродефекты* – это дефекты, наблюдаемые невооруженным глазом (винтовые дислокации, двойники, «нити», ячеистая структура, и др.). Наибольшее распространение из дефектов макроуровня в кристалле ниобата лития имеют полосы и кольца роста [24]. Данные дефекты представлены в приложении 1 (прил. 1.8-1.9). Полосы и кольца роста возникают из-за отклонения термодинамических параметров роста монокристаллов от нормы (высокие скорости роста, большой градиент температур на границе раздела кристалл-расплав, и др.), а также в легированных расплавах по причине неоднородности состава. Данные дефекты образуются посредством взаимного влияния физико-химических свойств расплава и сегнетоэлектрических свойств кристалла ниобата лития.

К дефектам макроуровня относят так же «ячеистую структуру», приложение 1 (прил. 1.10), наблюдаемую в сильнолегированных кристаллах ниобата лития [24, 81]. Возникает данный тип дефектов обычно на торцах кристаллов и его невозможно устранить методами термической или электротермической обработки. Причиной появления «ячеистой структуры» является сегрегация примеси вдоль определённых кристаллографических направлений из-за пониженного коэффициента распределения примеси (порядка 0.75-0.65). Другими словами, при кристаллизации значительной доли расплава, особенно при выращивании крупногабаритного кристалла, на границе кристалл-расплав происходит максимальное накопление примеси перед его отрывом от расплава. Ещё одним дефектом макроуровня является область механических напряжений, приложение 1 (прил. 1.11). Данный дефект имеет наибольшее влияние на весь объём кристалла и возникает в случае резкого изменения параметров ростовой установки (аварийные ситуации, например, прекращение подачи холодной воды либо отключение

электроэнергии). При грамотно подобранных условиях нагрева и охлаждения дефектной були велика вероятность исчезновения подобных дефектов.

### **1.10.2 Дефекты близких к стехиометрическим монокристаллов ниобата лития, выращенных с применением флюса В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>**

В работах [95, 147] было показано, что структура расплава и, соответственно, физические характеристики кристаллов LiNbO<sub>3</sub>, выращенных с применением флюса В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, очень чувствительны к концентрации бора в шихте. Для выращивания кристаллов высокого оптического качества, обладающих низким эффектом фоторефракции, содержание бора в расплаве не должно превышать ~ 0.1-0.12 мас. % [7, 92, 147]. В кристаллах LiNbO<sub>3</sub>:В, выращенных из расплавов с повышенной концентрацией бора (~ 0.12-0.25 мас. %), были обнаружены макроструктурные дефекты, которые ранее не встречались в кристаллах LiNbO<sub>3</sub> [21, 82, 96, 147]. При большем содержании бора наблюдается увеличение вязкости расплава по причине высокой комплексообразующей способности бора и образование на его поверхности вязкой пленки, препятствующей процессу затравливания. Указанные особенности могут приводить к тому, что кристалл LiNbO<sub>3</sub>:В вырастает с множеством макро- и микродефектов, неустранимых методами послеростовой обработки. По этой причине выращивание кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:В из боросодержащих расплавов потребовало развития новых подходов для адаптации обычно используемой технологии роста кристаллов LiNbO<sub>3</sub>, включая технологические параметры роста, внутреннюю оснастку ростовой камеры и методы синтеза исходной шихты [42, 96, 147]. В работах [96, 147] при исследовании кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:В, помимо существенных отличий параметров ростового процесса от процесса выращивания номинально чистых и легированных металлическими примесями кристаллов LiNbO<sub>3</sub>, были обнаружены и подробно описаны макродефекты, присущие только кристаллам LiNbO<sub>3</sub>:В: «каналы» и девиация оптической плотности (оптическая неоднородность кристаллов). Первые представляют собой полые и близкие по форме к цилиндрическим каналы внутри кристаллической були LiNbO<sub>3</sub>:В, имеющих сечение ~ 1-200 мкм<sup>2</sup>. С помощью программы Тиксомет в работах [21, 81, 82] был произведен подсчет средней плотности таких дефектов на 1 мм<sup>2</sup> исследуемой площади, что для серии кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:В, выращенных из расплавов с повышенной концентрацией бора (~ 0.12-0.25 мас. %), соответствует ~ 0-7 мм<sup>-2</sup>, приложение 1 (прил. 1.12). В работе [96] было установлено снижение количества (вплоть до полного исчезновения) и размеров дефектов в виде «каналов» с уменьшением концентрации бора в расплаве до концентраций ~ 0.1 мас. %.

Второй характерный тип макроструктурных дефектов (девиация оптической плотности), свидетельствующий об оптической неоднородности номинально чистых и легированных

кристаллов ниобата лития, был обнаружен в работах [21, 81, 82] при исследовании полированных пластин  $\text{LiNbO}_3:\text{V}$  методом оптической микроскопии в режиме дифференциально-интерференционного контраста (ДИК). Метод ДИК обычно активно применяется для исследования неокрашенных прозрачных объектов. Создаваемое при этом изображение является условно цветным, поскольку это результат интерференции поляризованного светового луча на структурных объектах с различной оптической плотностью. Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{V}$  девиация оптической плотности выглядят как цветные пятна различных размеров и в большинстве случаев (по крайней мере, для сильно легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{V}$ ) наблюдается вместе с макродефектами в виде «каналов», приложение 1 (прил. 1.13). Подобная окрашенная различными псевдоцветами структура, не имеющая резких границ, характерна для всех кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{V}$ , прошедших только послеростовой ТО. После проведения процедуры монодоменизации такая макроструктура исчезает, изображение в режиме ДИК становится однородным и монохромным, как видно в приложении 1 (прил. 1.13 (д, е)) [21, 81, 82].

В работах [21, 81] было также отмечено, что использование технологических параметров, характерных для роста кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$  ( $\text{Me}:\text{Zn}, \text{Mg}$ ), при выращивании кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{V}$  приводит к образованию ячеистого роста в нижней части булы, приложение 1 (прил. 1.14 (а)). Кроме того, при таких технологических параметрах роста в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{V}$  существенно понижается инерционность системы к даже незначительным нарушениям тепловых условий на фронте кристаллизации. Может также наблюдаться заметное изменение диаметра кристаллической булы  $\text{LiNbO}_3:\text{V}$ , например, по причине небольшого изменения давления воды в охлаждающем контуре ростовой установки, приложение 1 (прил. 1.14 (б)) [21, 81].

### **1.10.3 Вакансионные модели точечных дефектов катионной подрешётки кристалла ниобата лития**

Как уже упоминалось (раздел 1.9) большой размер литиевого октаэдра по сравнению с вакантным и ниобиевым октаэдрами качественно объясняет преимущественное внедрение легирующих катионов металлов и самого ниобия в положение катиона лития идеальной структуры с образованием соответствующих точечных дефектов  $\text{Me}_{\text{Li}}$  ( $\text{Me} - \text{Nb}$ , легирующий металл). Согласно диаграмме состояния  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ , рис. 1.5, для фазы метаниобата лития характерна область гомогенности от 44.5 до 50.5 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  при температуре 1460 К. Состав расплава конгруэнтного состава (дефицитный по литию) соответствует ~ 48.60 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  и 51.40 мол. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , что равно величине  $R=0.946$ . Из этого следует, что в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава должно быть  $\approx 6\%$  дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . При этом кристалл

конгруэнтного состава обладает наиболее высокой степенью оптической однородности по сравнению с кристаллами других составов.

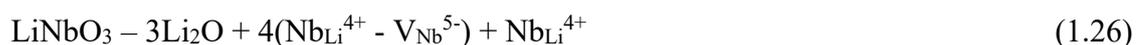
Структурные исследования авторов [173-175] легли в основу разработки вакансионных моделей, описывающих точечные дефекты катионной подрешётки кристалла ниобата лития [176-178]. Один из важных выводов данных работ – основным структурным точечным дефектом кристалла ниобата лития является катион ниобия, расположенный в литиевом октаэдре (дефект  $Nb_{Li}$  – «niobium antisite»).

Нехватку катионов лития в структуре выращенного кристалла можно описать несколькими способами [177]:



где  $V_{Li}^-$  – вакансия лития, заряженная отрицательно,  $V_O^{2+}$  – кислородная вакансия, заряженная положительно,  $V_{Nb}^{5-}$  – вакансия ниобия, заряженная отрицательно,  $Nb_{Li}^{4+}$  – катион ниобия в литиевом октаэдре, заряженный положительно. Первоначально была предложена модель кислородных вакансий (1.23), согласно которой в структуре кристалла имеется одна кислородная вакансия и две вакансии Li вокруг нее [179]. Однако теоретические расчеты подтвердили отсутствие данных вакансий [177]. Peterson и Carnevale предложили модель вакансий по Nb (1.24), где все литиевые вакансии заполнены Nb, с образованием дефекта  $Nb_{Li}$  и соответствующего количества вакансий Nb для компенсации заряда [180]. Эта модель хорошо согласовалась с данными рентгеновских экспериментов и когда-то получила широкое распространение [173]. Модель литиевых вакансий (1.25) была впервые предложена Лернером и др. [181]. Согласно этой модели, один дефект  $Nb_{Li}$  компенсируется четырьмя вакансиями лития.

Компенсация точечных дефектов катионной подрешётки должна происходить согласно уравнениям (1.24) или (1.25). Механизм (1.24) может быть преобразован в виде компенсации дефектов  $Nb_{Li}$  вакансией ниобия и представлен следующим образом:



Согласно работе [177], расчёт энергий образования точечных дефектов по механизмам (1.24), (1.25) и (1.26), равен 15.17, 4.56 и 10.67 эВ, соответственно. Таким образом, наиболее энергетически выгодным механизмом компенсации дефектов  $Nb_{Li}$  является механизм (1.25), т.е. механизм компенсации литиевых вакансий. Однако этот механизм противоречит результатам классической работы [173], согласно которой ионы Nb занимают 4.9% позиций Li в решетке, что свидетельствует о том, что пустые позиции Li в основном заселены Nb. Это привело к тому,

что механизм (1.26) некоторое время в большей степени согласовывался с результатами их работы [173].

Дальнейшие исследования моделей компенсации привели к другим выводам. Согласно точным данным рентгеновской дифракции и нейтронографии [174], только 1% позиций Li занят Nb, тогда как около 4% позиций Li остаются вакантными ( $V_{Li}$ ). Экспериментальные результаты, включающие данные рентгеноструктурного анализа и ядерного магнитного резонанса, показали, что модель литиевых вакансий является наиболее подходящей [174, 175, 182]. В то же время, согласно теоретическим расчетам, образование литиевых вакансий оказалось энергетически более выгодным [178, 183-187]. Эти данные подтверждают модель литиевых вакансий [174, 181], в которых дефект  $Nb_{Li}$  компенсируется четырьмя  $V_{Li}$ . С применением этой модели ниобат лития конгруэнтного состава описывается следующим образом:



В настоящее время модель литиевых вакансий (1.27) является общепринятой, и в ее рамках обсуждается образование разнообразных дефектов в  $LiNbO_3$ . Несмотря на это, Wilkinson и др. [175] предположили, что степень заполнения позиций Li катионами Nb является случайной и зависит от условий роста, поэтому в кристаллах с дефицитом лития после выращивания можно ожидать сосуществования всех трех катионных дефектов:  $Nb_{Li}$ ,  $V_{Li}$  и  $V_{Nb}$ . Данные работы [175] и успехи компьютерного моделирования способствовали разработке более сложных сплит-моделей, включающих в себя модели литиевых и ниобиевых вакансий, которые уверенно описывают распределение основных и примесных катионов любой сложности, опираясь на данные полнопрофильного рентгеноструктурного анализа и компьютерного моделирования [176].

### **1.11 Пороговое вхождение легирующих нефоторефрактивных катионов металлов в структуру кристалла ниобата лития**

Основная роль нефоторефрактивных легирующих примесей сводится к регулированию содержания структурных дефектов  $Nb_{Li}$  в кристалле, выступающих в роли глубоких ловушек электронов, что объясняет сильную зависимость оптических и, в частности, фоторефрактивных свойств ниобата лития от концентрации нефоторефрактивной примеси. Важной особенностью распределения основных и легирующих катионов металлов по кислородным октаэдрам  $O_6$  кристалла ниобата лития является наличие концентрационных порогов [98, 99, 114], при которых скачком изменяется порядок распределения катионов вдоль полярной оси и практически значимые физические характеристики кристалла. В частности, при концентрациях выше пороговых происходит наиболее сильное уменьшение эффекта фоторефракции [98, 99, 114, 141].

В области пороговых концентраций кардинально изменяются структурированность расплава и механизмы вхождения легирующих катионов в структуру кристалла  $\text{LiNbO}_3$  [26, 28, 29, 129, 141, 188]. При этом наблюдаются явно выраженные аномалии структуры и многих физических характеристик кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , скачком изменяются объём и параметры элементарной ячейки кристалла. Однако при этом не происходит, как при фазовом переходе, изменения пространственной группы симметрии, характеризующей элементарную ячейку кристалла [98, 114], что свидетельствует об изменении только его дефектной (вторичной) структуры. Концентрационные пороги характерны только для легированных металлическими катионами кристаллов ниобата лития. Для номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  при изменении отношения  $\text{Li/Nb}$  в пределах области гомогенности происходит монотонное изменение физических и структурных характеристик, концентрационных порогов не наблюдается.

Появление концентрационных порогов можно математически описать с помощью вакансионных сплит-моделей (раздел 1.10.3). Однако, физико-химические и структурные причины появления концентрационных порогов в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  в настоящее время не вполне ясны. Принято считать, что механизмы вхождения легирующих металлов в кислородные октаэдры  $\text{O}_6$  и особенности изменения физических характеристик кристалла  $\text{LiNbO}_3$  при концентрационном пороге, в первую очередь, определяются типом и концентрацией легирующего компонента [98, 114, 141]. При этом априори понятно, что наличие порогов связано с конкретными условиями (механизмами) неравновесной кристаллизации легированного расплава, определяющими особенности распределения по октаэдрам основных и легирующих катионов.

В кристалле ниобата лития, легированного цинком, наблюдаются два концентрационных порога: при 3.0 и 7.0 мол. %  $\text{ZnO}$  [24, 38, 129]. При первом концентрационном пороге происходят незначительные изменения в концентрационной зависимости фотопроводимости и фоторефракции [138], в то время как при основном концентрационном пороге при  $\approx 7.0$  мол. %  $\text{ZnO}$  существенно изменяются показатели преломления, эффект фоторефракции, температура фазового синхронизма генерации второй гармоники (ГВГ), колебательный спектр и другие физические характеристики кристалла [98, 114, 141, 177, 188-190]. Так, при концентрации катионов цинка в кристалле ниобата лития выше первого концентрационного порога (3.0 мол. %  $\text{ZnO}$ ) эффект фоторефракции уменьшается с  $3.1 \cdot 10^2$  до  $6.6 \cdot 10^2$  Вт/см<sup>2</sup> [98, 114, 141], при концентрации выше второго концентрационного порога (основного, 7.0 мол. %  $\text{ZnO}$ ) – с  $7.1 \cdot 10^2$  до  $9.8 \cdot 10^2$  Вт/см<sup>2</sup> [98].

Относительно точных значений концентрационных порогов в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  в литературе нет единого мнения. В работах [83, 98, 114, 161, 191, 192] рассматриваются

кристаллы приблизительно одинакового состава, однако концентрационные пороги в трудах одних авторов привязаны к составу расплава, а в трудах других авторов – к составу кристалла. Безусловно, если исследуемые кристаллы выращены в одинаковых технологических условиях, это допустимо. Более того, если концентрация допирующей примеси в выращенном кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$  не определена прямыми методами анализа, то не вполне корректно определять концентрацию добавки в кристалле по эмпирической формуле, предложенной в работе [192], полученной из экспериментальных данных на основе данных работ [129, 188, 193]:

$$C_{Zn} = 1.649 \cdot C_{Zn \text{ in melt}} - 0.082 \cdot C_{Zn \text{ in melt}}^2 \quad (1.28),$$

где  $C_{Zn \text{ in melt}}$  – концентрация  $\text{ZnO}$  в расплаве, мол. %;  $C_{Zn}$  – концентрация  $\text{ZnO}$  в кристалле, мол. %. Корректнее будет оперировать концентрацией примеси в расплаве [24].

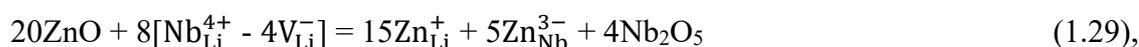
Значение концентрационных порогов (особенно первого) для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  спорно. Согласно работам [129, 188, 194], первый концентрационный порог находится при  $\sim 4.0$  мол. %  $\text{ZnO}$  в расплаве. С другой стороны, результаты работ [98, 114, 141] указывают на значение в  $\sim 3.0$  мол. %  $\text{ZnO}$  в расплаве. Авторы [83, 98, 114, 161, 191, 192, 195] изучили серию кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , содержащих до 9.0 мол. %  $\text{ZnO}$  в расплаве. Результаты, полученные в данных работах также неоднозначны. Согласно этим работам, величина основного концентрационного порога для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  соответствует 6.0 мол. %  $\text{ZnO}$  в расплаве [195] и 6.5 [192], 7.0 [191], 7.2 [83], 7.5 [98] и 7.6 [114, 161] мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле, соответственно. Столь существенное различие экспериментальных данных можно объяснить применением авторами разных методов анализа свойств кристалла, т.к. разные свойства кристалла имеют разную чувствительность к концентрации примеси [130]. Кроме того, используемый в ряде работ [98, 114, 141] концентрационный шаг в 1.5-2.0 моль. %  $\text{ZnO}$  слишком велик для точного определения значения даже основного концентрационного порога. Наиболее точно значение основного концентрационного порога (6.76 мол. %  $\text{ZnO}$  в расплаве) удалось определить в работах [3, 129, 188, 130], с малым концентрационным шагом вырастив в одинаковых условиях и проанализировав серию сильнолегированных монокристаллов ниобата лития с применением метода выращивания кристаллов из одного тигля.

В работах [178, 196, 197] авторы полагали, что при концентрационном пороге в 5.5 мол. % в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  происходит полное вытеснение магнием структурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . При этом в случае вытеснения всех дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , внедрение легирующего металла одновременно происходит уже и в ниобиевый [178] и литиевый [98] октаэдры. Это предположение было подкреплено результатами работ [198, 199], согласно которым концентрационный порог в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ , обогащённых по литию (т.е. с изначально заниженной концентрацией  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ), уменьшился до 4.5 мол. %. В результате в ряде работ был сделан вывод, что нефоторефрактивные катионы металлов действительно снижают

концентрацию структурных дефектов  $Nb_{Li}$  в кристалле  $LiNbO_3$ , однако максимальный эффект достигается при меньших концентрациях, чем концентрационный порог [200-202].

Аналогичная ситуация реализуется и для кристаллов  $LiNbO_3:Zn$ . Согласно исследованиям авторов [141, 203], катионы  $Zn^{2+}$  при приближении концентрации к основному концентрационному порогу ( $\approx 6.76$  мол. %  $ZnO$  в расплаве) одновременно вытесняют ниобий и литий из литиевых октаэдров. При более низких концентрациях сначала преимущественно происходит вытеснение ниобия и только потом – лития [114]. Концентрация структурных дефектов  $Nb_{Li}$  максимально снижается при 3-5 мол. %  $ZnO$  в расплаве [98]. При концентрациях выше основного порогового значения (6.76 мол. %  $ZnO$  в расплаве), легирующий элемент  $Zn$  частично локализуется в положении  $Nb$  [98].

Механизм внедрения катионов цинка в структуру кристалла  $LiNbO_3$  при превышении их концентрации выше основного концентрационного порога (6.76 мол. %  $ZnO$  в расплаве) отличается от механизма, характерного для допороговых концентраций. При столь высоких концентрациях  $Zn^{2+}$  в кристалле реализуется механизм самокомпенсации, представляющий из себя замещение базовых ионов лития и ниобия в определённых пропорциях [134]. Модельный расчёт авторов [204] продемонстрировал механизм самокомпенсации, протекающий по следующей схеме:



где дефект  $Nb_{Li}^{4+}$ - $Nb$  в положении  $Li$ , с избыточным положительным зарядом, дефект  $V_{Li}^-$  – вакансия  $Li$ , заряженная отрицательно, и т.д. Данный механизм требует соотношения ионов цинка  $[Zn_{Nb}^{3-}]/[Zn_{Li}^+] = 1:3$  [98].

В работах [205-207] впервые было показано, что при легировании кристалла ниобата лития катионами цинка и магния с повышением концентрации легирующего элемента одновременно наблюдаются два конкурирующих между собой процесса. Первый механизм (упорядочивающий) приводит к уменьшению концентрации основных структурных дефектов  $Nb_{Li}$ , тем самым увеличивая степень упорядочения основных и легирующих катионов в кристалле. Разупорядочивающий механизм, наоборот, приводит к нарушению правильного порядка чередования катионов вдоль полярной оси кристалла из-за внедрения катионов металла в пустые либо занятые кислородные октаэдры [64, 98, 208]. Упорядочивающий механизм преобладает при малых концентрациях  $Zn^{2+}$ , что приводит к уменьшению параметра  $c$  элементарной ячейки и ширины линий в спектре КРС [98, 205-207, 209]. В случае преобладания второго механизма над первым, который реализуется при повышенной концентрации  $Zn^{2+}$ , ширины линий спектров КРС и параметр  $c$  возрастают.

## Выводы главы 1

1. Важной технологической и фундаментальной задачей является разработка эффективных физико-химических подходов к управлению состоянием дефектности кристалла  $\text{LiNbO}_3$  и к формированию его оптимальных физических характеристик с помощью легирования, изменения стехиометрии и физико-химических свойств расплава.

2. Легирующий элемент цинк позволяет более тонко, чем другие «нефоторефрактивные» добавки (Mg, Gd, In и др.), регулировать состояние дефектности и физические свойства кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Эта особенность цинка может быть существенным преимуществом при выращивании монокристаллов с концентрациями легирующей примеси вблизи концентрационного порога, где происходит основная перестройка подрешетки дефектов и наиболее существенные изменения в физических свойствах кристалла. Кроме того, вблизи концентрационного порога подрешетка дефектов весьма лабильна и обладает высокой податливостью к внешним воздействиям, что открывает дополнительные возможности для создания функциональных материалов с регулируемыми характеристиками. В частности, вблизи второго концентрационного порога ( $\approx 7.0$  мол. % ZnO) в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  существенно уменьшается эффект фоторефракции и величина коэрцитивного поля, что важно для создания нелинейно-оптических материалов для генерации и преобразования лазерного излучения. Однако при этом возрастает композиционная неоднородность кристалла.

3. Для создания технологий высокосовершенных монокристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  разного состава с высоким сопротивлением к повреждению оптическим излучением важно знать оптимальные диапазоны концентраций легирующего элемента, в границах которых материал наиболее композиционно однороден и обладает наиболее низким эффектом фоторефракции, а также особенности строения и кристаллизации расплава, которые также в значительной степени определяют строение и физические свойства кристалла.

4. Актуальным и совершенно новым направлением получения высокосовершенных монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  с разным отношением Li/Nb (в том числе кристаллов, состав которых близок к стехиометрическому) является разработка способов выращивания монокристаллов с использованием химически активного флюса  $\text{V}_2\text{O}_5$ , оказывающего активное многофакторное воздействие на особенности формирования электрохимически активных комплексов в расплаве, на систему расплав-кристалл в целом, а также на особенности структуры и физические характеристики выращенного кристалла.

## ГЛАВА 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБЪЕКТОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СОСТОЯНИЯ ИХ ДЕФЕКТНОСТИ И ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

### 2.1 Приготовление шихты для выращивания монокристаллов ниобата лития разного состава

#### 2.1.1 Приготовление шихты для выращивания номинально чистых конгруэнтных (LiNbO<sub>3конг</sub>) и стехиометрических (LiNbO<sub>3стех</sub>) кристаллов ниобата лития

Гранулированная шихта (ТУ 0.027.039) для выращивания номинально чистых конгруэнтных и стехиометрических кристаллов ниобата лития (LiNbO<sub>3конг</sub> и LiNbO<sub>3стех</sub>) была разработана и синтезирована в ИХТРЭМС КНЦ РАН из смеси в нужных пропорциях карбоната лития и пентаоксида ниобия, полученного с использованием в качестве экстрагентов циклогексанона (шихта ЦГН) и диметиламидов карбоновых кислот (шихта ЦГН+А) [25, 69]. Насыпной вес шихты конгруэнтного состава был равен 3.0 г/см<sup>3</sup> [69]. Основные особенности синтеза шихты ниобата лития (ТУ 0.027.039) описаны в разделе 1.1. Концентрация катионов примесных металлов в шихте ТУ 0.027.039 дана в табл. 2.1.

*Таблица 2.1* – Концентрация катионных примесей в шихте ниобата лития, синтезированной в ИХТРЭМС КНЦ РАН (ТУ 0.027.039)

Концентрация примесей, мас. %				
Mn, Mg, Pb, Sn, Ni, Cr, V, Cu	Co, Bi, Mo	Ti	Si, Ca, Fe, Sb, Al, Te	Zr
1·10 <sup>-4</sup>	4·10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-3</sup>	3·10 <sup>-3</sup>

Синтез гранулированной шихты LiNbO<sub>3</sub> (ТУ 0.027.039) состоял из следующих стадий [25, 69]:

1. Отжига Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при температуре 1000°С в течение 2 часов. Процедура отжига необходима для понижения концентрации технологических примесей в пентаоксиде ниобия (прежде всего Fe и Cl) и для стабилизации кислородно-октаэдрической фазы пентаоксида ниобия.

2. Сушки исходного Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при 250°С в течение 2 часов путем прокаливанию.

3. Взвешивания, смешения и гомогенизации в течение 24 часов реакционной смеси (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) с концентрацией [Li<sub>2</sub>O] = 48.6 мол. %, удовлетворяющей формированию шихты конгруэнтного состава (R=[Li<sub>2</sub>O]/[Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]=0.946).

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  $720^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов.
2. Выдержка при  $\sim 720^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа.
3. Нагрев от  $\sim 720$  до  $1100^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа.
4. Выдержка при  $1100^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов [24, 25, 69].

Процедура гранулирования является важным этапом в создании шихты. При твёрдофазном синтезе шихты ниобата лития при температуре выше  $1100^{\circ}\text{C}$  возможно неполное прохождение твёрдофазного синтеза больших объёмов реагирующих компонентов в замкнутом пространстве, когда наблюдается сложность газоотвода из зоны реакции. По этой причине в шихте возможно появление примесных фаз и остатков непрореагировавшего щелочного компонента. Кроме того, отсутствие газоотвода приводит к коррозии платинового тигля в процессе наплавления, а также к присутствию в расплаве платины (до 0.03 мас. %). Процедура гранулирования является важнейшим фактором в создании высококачественной шихты. Процедура высокотемпературной грануляции изменяет свойства шихты: приводит к повышению её насыпного веса, к получению однофазного продукта с однородным грансоставом, т.е. приводит к её «стандартизации». 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 [25, 27, 69].

С использованием гранулированной шихты (ТУ 0.027.039) были выращены номинально чистые кристаллы  $\text{LiNbO}_3_{\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_3_{\text{конг}}$  составов, а так же серия кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-2.01 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученных из шихты, содержащей заданную концентрацию цинка для каждого кристалла [3, 189, 194, 210, 211]; серия кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.43-5.81 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученных с применением методики выращивания кристаллов из одного тигля, т.е. выращивание каждого последующего кристалла из рассматриваемой серии включало предварительную дозагрузку необходимого количества шихты конгруэнтного состава и легирующей примеси ( $\text{ZnO}$ ) в тигель [3, 129, 130, 188]; серия кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.55-0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), полученных методом прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) [36, 91, 95]; кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.547 и 1.24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), полученные методом прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава борной кислотой ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) [96]. Методом гомогенного легирования с

использованием прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$  был получен монокристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.02 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$  [40, 42, 92, 97].

### 2.1.2 Приготовление шихты для выращивания монокристаллов

#### $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\text{-}5.84 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$

Легированная шихта для выращивания кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\text{-}5.84 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$  была получена введением легирующей добавки ( $\text{ZnO}$ ) квалификации Ос.Ч. методом прямого легирования в шихту конгруэнтного состава (ТУ 0.027.039) [70]. Гранулированную шихту конгруэнтного состава для выращивания серии кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04, 0.07, 1.19, 1.39 \text{ и } 2.01 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$  получали из смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{ZnO}$  [3, 189, 194, 210, 211]. В качестве исходного сырья использовался кристаллический бой номинально чистого ниобата лития конгруэнтного состава. Легирующая примесь вводилась в шихту конгруэнтного состава от меньшей концентрации к большей.

Гранулированную шихту конгруэнтного состава для выращивания серии сильнолегированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(3.43, 3.95, 4.54, 4.68, 4.76, 5.07, 5.19^{\text{II}}, 5.19^{\text{III}} \text{ и } 5.84 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$  также получали из смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{ZnO}$ . Технология синтеза шихты для выращивания кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(3.43 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$ , обладающего минимальной концентрацией  $\text{ZnO}$  из серии сильнолегированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , полностью совпадала с технологией подготовки шихты для выращивания кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\text{-}2.01 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$ . Поскольку серия сильнолегированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(3.43\text{-}5.84 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$  была получена с применением методики выращивания кристаллов из одного тигля [3, 24, 129], т.е. выращивание каждого последующего кристалла из серии включало предварительную дозагрузку необходимого количества шихты конгруэнтного состава и легирующей примеси ( $\text{ZnO}$ ) в тигель, подготовка легированной шихты для выращивания остальных кристаллов из серии сильнолегированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(3.43\text{-}5.84 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$  включала процедуру, подробно описанную в разделе 2.2.2.

### 2.1.3 Приготовление шихты для выращивания номинально чистых

#### монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.547\text{-}1.24 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ и $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.02 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$

Легированная шихта для выращивания кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.547\text{-}1.24 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в кристалле})$  была получена введением легирующей добавки ( $\text{B}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{BO}_3$ ) квалификации Ос.Ч. в шихту конгруэнтного состава [36, 91, 95, 96]. Гранулированную шихту конгруэнтного состава для выращивания кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55, 0.69 \text{ и } 0.83 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$  получали из

смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3$  [36, 91, 95]. Карбонат лития и пентаоксид ниобия брали в соотношении конгруэнтного состава плавления ( $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0.946$ ), а количество борсодержащего агента (оксида бора) рассчитывали на номинально чистый пентаоксид ниобия. Стоит отметить, что согласно технологической схеме, по которой были выращены монокристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55-0.83 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ , легирующий компонент ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) подвергали длительному измельчению перед его введением в шихту конгруэнтного состава из-за его высокой твердости и гигроскопичности [92, 96].

Шихта для выращивания кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.547 \text{ и } 1.24 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$  была получена методом прямого твёрдофазного легирования с использованием смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{H}_3\text{BO}_3$  марки Ос.Ч. (см. раздел 2.2.3) [96]. Однородность исходной смеси обеспечивалась тщательным перемешиванием компонентов в смесителе «пьяная бочка» в течение 24 часов [96]. Для приготовления легированной шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  методом синтез-грануляции в качестве источника катионов  $\text{B}^{3+}$  была выбрана борная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , поскольку использование оксида бора на практике очень затруднительно вследствие его высокой твердости и гигроскопичности [96]. Необходимое количество  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  для синтеза шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  брали в соотношении, соответствующему конгруэнтному составу, а количество  $\text{H}_3\text{BO}_3$  рассчитывали на номинально чистый  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Концентрация оксида бора в шихте и бора в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.547 \text{ и } 1.24 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ , полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава борной кислотой, представлена в табл. 2.2.

Таблица 2.2 – Концентрация оксида бора ( $[\text{B}_2\text{O}_3]$ , мол. %) в шихте и бора ( $[\text{B}]$ , мас. %) в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.547 \text{ и } 1.24 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$

Концентрация $[\text{B}_2\text{O}_3]$ в шихте, мол. %	Расчётная	0.69	1.72
	Фактическая	0.547	1.24
Концентрация $[\text{B}]$ в кристалле, мас. %	Конус	$4.19 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$
	Торец	$5.57 \cdot 10^{-4}$	$41 \cdot 10^{-5}$

В работе [96] на основе данных ДТА и ТГ было установлено, что потеря массы смеси ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) при синтезе гранулированной шихты происходит в три стадии: при  $\sim 141^\circ\text{C}$  происходит разложение борной кислоты, что согласуется с данными работы [212]; при  $\sim 743^\circ\text{C}$  происходит разложение карбоната лития; затем наблюдаются диффузионные процессы образования соединения ниобата лития.

Стоит отметить, что температура плавления смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{H}_3\text{BO}_3$  больше температуры плавления номинально чистого ниобата лития –  $1254.8$  и  $1253^\circ\text{C}$ , соответственно

[55]. Однако температура грануляции шихты  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$  снижается до  $1243.2^\circ\text{C}$  [96]. Это можно объяснить следующим. Номинально чистый ниобат лития, плавящийся конгруэнтно, обладает более резким пиком плавления, а температура грануляции шихты  $\text{LiNbO}_3\text{конг}$  максимально приближена к температуре плавления. В случае легированной шихты  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$  структурные преобразования начинаются при более низкой температуре, т.е. шихта  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$  плавится инконгруэнтно [96].

Нагрев исходной смеси ( $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{:Nb}_2\text{O}_5\text{:H}_3\text{BO}_3$ ) осуществляли со скоростью 200 град/ч до температуры  $1243^\circ\text{C}$  [96]. Во избежание потерь бора была исключена выдержка в течение 3 часов при температуре  $1100^\circ\text{C}$ . Однако, с целью наиболее полного прохождения процесса синтеза, продолжительность выдержки при максимальной температуре была увеличена с 5 до 8 ч. В результате была получена однофазная шихта  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$  (табл. 2.2) с насыпным весом  $2.8 \text{ г/см}^3$ , которая была использована для выращивания номинально чистых монокристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$  (0.547 и 1.24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте).

Шихта для выращивания кристалла  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$  (0.02 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) была получена методом гомогенного легирования с использованием прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B}$ , полученного введением расчётного количества борной кислоты в пентаоксид ниобия в процессе выделения  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  из высокочистого фторидного ниобийсодержащего раствора ( $C[\text{Nb}_2\text{O}_5] = 147.0 \text{ г/л}$ ,  $C[\text{F}^-] = 116.5 \text{ г/л}$ ), который получали растворением  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Ос.Ч) в  $\text{HF}$  (Ос.Ч) [40, 42, 92]. Расчетная концентрация бора в прекурсор  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  составляла 1.3 мас. %. Технологическая схема данного подхода (рис. 2.1) подробно изложена в работах [40, 42, 92] и заключается в следующем. Из ниобийсодержащего раствора осаждали гидроксид ниобия 25%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Ос.Ч) до  $\text{pH} \sim 8-9$ . Затем полученный осадок отфильтровывали на нутч-филт্রে и репульпацией трёхкратно осуществляли промывку деионизированной водой от ионов аммония и фтора. Соотношение твердой и жидкой фаз было следующим – Т:Ж=1:3. Затем, подсушенный до влажности 60-70% при  $90^\circ\text{C}$  высокочистый гидроксид ниобия смешивали при соотношении Т:Ж=1:2 с раствором  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (Х.Ч.) с последующим перемешиванием смеси в течение 3 ч. Образовавшуюся пульпу упаривали до вязкого состояния, сушили при  $140^\circ\text{C}$  и прокаливали при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 3 ч, после чего был получен прекурсоры  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B}$  (0.0042 мас. % В) для синтеза шихты  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$  [42].

Синтез гранулированной шихты  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$  (0.02 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) осуществляли методом твёрдофазного синтеза из гомогенизированной смеси  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B}$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Ос.Ч.) [42]. При расчёте необходимого количества  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  на прекурсор  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B}$ , с целью обеспечения отношения основных компонентов, соответствующих конгруэнтному составу, концентрацию бора в пентаоксиде ниобия не учитывали по причине её значения, соответствующего концентрации примесных элементов. Процесс синтеза-грануляции шихты проводили в

отжиговой печи ПВК-1.4-25 [42]. Температурный режим был выбран на основе данных, полученных при исследовании получения гранулированной шихты из смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{H}_3\text{BO}_3$  [96]. Нагрев осуществляли со скоростью  $200^\circ\text{C}/\text{ч}$  до температуры  $1230^\circ\text{C}$  с последующей выдержкой в течение 5 ч. В результате была получена легированная шихта  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.02 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) с насыпным весом  $2.9 \text{ г}/\text{см}^3$  [42]. Концентрация бора в конусной и торцевой частях кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.02 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), выращенного с использованием прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$  (0.0042 мас. % В), полученного методом гомогенного легирования, составляла  $8 \cdot 10^{-5}$  и  $9 \cdot 10^{-5}$  мас. % В, соответственно [42].



Рисунок 2.1 – Технологическая схема получения твердого прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$  (0.0042 мас. % В) и шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.02 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) [40]

## 2.2 Выращивание номинально чистых и легированных монокристаллов ниобата ЛИТИЯ

Исследованные в данной работе кристаллы были выращены в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН в направлении (001) методом Чохральского на ростовой установке «Кристалл-2» с индукционным типом нагрева, оснащенной тиристорным генератором с рабочей частотой 10 кГц и снабженной системой автоматического весового контроля и диаметра кристалла, что позволяет поддерживать постоянные условия в процессе кристаллизации различных образцов и, следовательно, выращивать их с достаточно воспроизводимыми характеристиками [24, 121].

### 2.2.1 Выращивание номинально чистых конгруэнтных ( $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ) и стехиометрических ( $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ) кристаллов ниобата лития

Кристалл  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  был выращен в воздушной атмосфере методом Чохральского с использованием платинового тигля на установке «Кристалл-2» из расплава с избытком  $\text{Li}_2\text{O}$  (~58.6 и ~41.4 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , соответственно) [59, 64]. Кристалл  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  был выращен из гранулированной шихты конгруэнтного состава ( $R=0.946$ ). Шихту конгруэнтного состава загружали в платиновые тигли диаметром 80-120 мм. Выбор платины в качестве материала тигля обоснован тем, что применение родиевых и иридиевых тиглей приводит к вхождению материала тигля (Rh, Ir) в решётку кристалла ниобата лития, обеспечивая деградацию оптических характеристик выращиваемых кристаллов по причине их окрашивания. Затем осуществляли крепление затравки на затравкодержатель с последующим её центрированием таким образом, чтобы при вращении штока затравка попадала в центр тигля и описывала окружность. Тепловая изоляция тигля для формирования необходимых тепловых условий обеспечивалась алундовой и циркониевой керамикой в сочетании с платиновым экраном [24].

Выращивание кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  осуществляли в воздушной атмосфере в условиях малого ( $\approx 2$  град/см) осевого температурного градиента. Кристалл  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  выращивали со скоростью вращения 7-20 об/мин и скоростью выращивания 3-5 мм/час. Тигель с шихтой подвергали нагреву в два этапа. Сначала за один час осуществляли нагрев от комнатной температуры до  $1100^\circ\text{C}$ , затем в течении 6 часов постепенно повышали температуру до диапазона  $1100-1270^\circ\text{C}$ . Кристаллы выращивали в направлении оси Z. Длина цилиндрической части були составляла ~55 мм, диаметр ~40 мм, масса ~350 г (~30 % расплава) [69].

С целью получения однородного расплава его перед затравливанием подвергали перегреву ( $\approx 200^\circ\text{C}$ ) для повышения гомогенности, удаления газовых включений и разрушения ассоциативных связей. Затем расплав охлаждали до температуры затравливания и плавно подносили затравку к верхней поверхности расплава в несколько этапов с выдержкой в течении 15 минут на каждом этапе для её постепенного нагрева. Затравливание, т.е. осуществление контакта затравки и поверхности расплава, проводили через 5-7 часов после образования расплава. Затем устанавливалась автоматическая программа, и вытягивание кристалла осуществлялось с заданными параметрами роста. Концентрация следовых количеств примесей и  $T_c$  в конгруэнтном кристалле ниобата лития приведена в таблице 2.3

Необходимо отметить, что фактически кристалл  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  был выращен из раствора в расплаве, в котором растворителем является избыток  $\text{Li}_2\text{O}$  (58.6 мол. %). Главный недостаток данного метода заключается в невозможности выращивания крупногабаритных

монокристаллов, обладающих однородным показателем преломления вдоль оси роста. Неоднородность показателя преломления кристалла  $\text{LiNbO}_3$  в данном случае обусловлена различием составов расплава и растущего кристалла, поскольку в расплаве находится избыточное количество  $\text{Li}_2\text{O}$ . По этой причине необходимо выращивать кристаллы с низкой скоростью роста из расплава большого объёма с целью подавления концентрационного переохлаждения, приводящего к существенному изменению состава кристалла на различных стадиях процесса. Так, максимальный размер выращенного данным способом кристалла из 200 г расплава даже при малых скоростях роста ( $<0.1$  мм/час) не превышает 10 мм в диаметре и 4 мм в длину, в то время как кристаллы конгруэнтного состава, как правило, выращивают с существенно большей скоростью (3-5 мм/ч) [63].

Таблица 2.3 – Данные спектрального анализа пластин, полученных с разных частей номинально чистого конгруэнтного кристалла ниобата лития [121, 211]

Примесь		Zr	Mo, Fe, Ti, Si, Pb, Ni, Cr, Co	Ca	Al, Cu, Mn, V, Mg, Sn	$T_c, ^\circ\text{C}$
Содержание примеси, мас. %	Верх були	$<1 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<5 \cdot 10^{-3}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	1145.0
	Низ були	$<1 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<5 \cdot 10^{-3}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	1145.0

### 2.2.2 Выращивание монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-5.84 мол. % ZnO в кристалле)

Выращивание монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  также осуществлялось методом Чохральского из платиновых тиглей в воздушной атмосфере на ростовой установке «Кристалл-2». Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0.04, 0.07, 1.19, 1.39 и 2.01 мол. % ZnO в кристалле) были выращены из легированной цинком шихты конгруэнтного состава ( $T_U$  0.027.039,  $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0.946$ ), полученной методом прямого легирования оксидом цинка (ZnO) [3, 189, 194, 210, 211]. Выращивание кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0.04-2.01 мол. % ZnO в шихте) осуществляли из платиновых тиглей диаметром 80 мм в условиях осевого температурного градиента, равного 6 град/мм. Скорость вращения кристалла составляла 12 об/мин, скорость роста  $\sim 6.8$  мм/час при скорости перемещения кристалла  $\sim 5.0$  мм/час. Температура Кюри, диаметр выращенной були, длина её цилиндрической части и длина конуса кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0.04-2.01 мол. % ZnO в кристалле) приведены в табл. 2.4.

В разделе 1.8 отмечено, что влияние структуры и свойств расплава на структуру легированного монокристалла неоднозначно и часто экспериментально невоспроизводимо, что приводит к разбросу результатов, полученных разными авторами. Особенно это касается кристаллов с высокой концентрацией легирующего элемента. По этой причине в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН была получена серия

сильнолегированных монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.43-5.84 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученных в едином технологическом цикле с использованием методики выращивания кристаллов из одного тигля [3, 24]. Данный технологический подход позволяет корректно проследить (при одинаковых технологических условиях) влияние близкой к пороговой концентрации цинка на величину оценочного эффективного коэффициента распределения легирующей примеси, а также на структурные, композиционные и оптические свойства кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.43-5.84 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле). Подробное описание методики выращивания кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.43-5.84 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) и данные об изменении концентрации цинка вдоль оси роста кристаллов приведено в работах [3, 129, 130, 188].

Таблица 2.4 – Диаметр выращенной були, длина её цилиндрической части, длина конуса и температура Кюри кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-2.01 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле)

Концентрация $\text{ZnO}$ в кристалле, мол. %	0.04	0.07	1.19	1.39	2.01
Диаметр монокристалла, мм	40	41	40	41	40
Длина конуса, мм	17	17	20	15	20
Длина цилиндрической части, мм	42	40	42	40	40
Температура Кюри, °C	1145.3	1146.4	1154.5	1159.5	1173.2

Сильнолегированные кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.43, 3.95, 4.54, 4.68, 4.76, 5.07, 5.19<sup>II</sup>, 5.19<sup>III</sup> и 5.84 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) были выращены из легированной шихты конгруэнтного состава ( $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0.946$ ), полученной методом прямого легирования оксидом цинка ( $\text{ZnO}$ ) по технологии выращивания кристаллов из одного тигля, т.е. выращиванию каждого последующего кристалла из серии предшествовала дозагрузка требуемого количества шихты и легирующей примеси ( $\text{ZnO}$ ) в тигель [3, 129, 130, 188]. То есть расплавление легированной шихты производилось в два этапа: часовой нагрев до температуры 1100°C и в течении 6 часов до 1280°C. Затем следовала двухчасовая выдержка расплава при температуре 1350°C с последующим его охлаждением до температуры затравливания. Необходимость осуществления выдержки расплава перед затравливанием обоснована в разделе 1.2.

Для численной оценки поведения системы расплав-кристалл был использован оценочный эффективный коэффициент распределения ( $K_{\text{эф}}$ ), равный отношению концентрации примеси в кристалле в начальный момент кристаллизации ( $C_{\text{кр}}$ ) к ее концентрации в расплаве ( $C_{\text{р}}$ ) [129, 188]:

$$K_{\text{эф}} = C_{\text{кр}} / C_{\text{р}} \quad (2.1).$$

Выбор  $C_{\text{кр}}$  именно в начальный момент кристаллизации обоснован тем, что хотя и  $K_{\text{эф}} \neq 1$ , на данном этапе концентрация примеси в объеме кристалла максимально приближена к заданной.

Схема добавления легирующего компонента для выращивания серии кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  с различной концентрацией примеси, полученных с применением метода выращивания кристаллов из одного тигля, заключается в следующем [3, 24, 188]. Шихта с минимальной планируемой концентрацией легирующего компонента загружается в тигель. Данная концентрация принимается за минимальную в расплаве для выращивания первого кристалла ( $C_{p1}$ ). После выращивания первой кристаллической були её взвешивают, отрезают тонкие пластины с верхней (конусной) и нижней (торцевой) частей, после чего определяют концентрацию примеси  $C_{в1}$  и  $C_{н1}$  с помощью методов химического анализа.

При расчёте  $K_{оэф}$  в качестве  $C_{кр}$  принимают концентрацию примеси в верхней части були, т.е.  $C_{кр} = C_{в1}$ , тогда:

$$K_{оэф1} = C_{кр} / C_p = C_{в1} / C_{p1} \quad (2.2)$$

Догрузка шихты и легирующей примеси в тигель для выращивания второго кристалла рассчитывается на основе материального баланса системы с использованием средней концентрации примеси в кристалле ( $C_{кр.ср}$ ), которая рассчитывается по формуле (2.3) с учетом выбранного шага легирования:

$$C_{кр.ср} = (C_{н1} + C_{в1}) / 2 \quad (2.3).$$

После догрузки шихты и примеси расплав имеет заданную концентрацию ( $C_{p2}$ ). После выращивания второго кристалла из серии последовательность действий повторяется. Концентрационный диапазон при выращивании сильнолегированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  составил  $\approx 4.0-9.0$  мол. %  $\text{ZnO}$  (в расплаве) с шагом  $\approx 1$  мол. %. Вблизи «пороговой» концентрации ( $\approx 6.8$  мол. %) шаг легирования был уменьшен до  $\approx 0.1$  мол. %  $\text{ZnO}$  для более точного анализа свойств кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ .

Выращивание кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (3.43-5.84 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) осуществлялось со скоростью вращения 14 об/мин и скоростью вытягивания 1.1 мм/час [24]. Выбор низкой скорости роста обусловлен малой величиной температурного градиента, равной  $\sim 1$  град/мм, и высокой концентрацией легирующего компонента [24]. Рост кристаллов при низкой скорости выращивания позволил исключить возможность концентрационного переохлаждения и, как следствие, обеспечить условие стабильной кристаллизации в условиях неконтролируемого уменьшения осевого температурного градиента. Постоянная величина осевого градиента достигалась специальной конструкцией теплового узла [24], включающей в себя установку платинового экрана и учёт теплофизических характеристик циркониевой и алундовой керамики. Постоянство температурного градиента, в свою очередь, позволило снизить вероятность появления случайных температурных флуктуаций на межфазной границе «кристалл-расплав». Концентрация цинка в выращенных монокристаллах определялась

методом атомно-эмиссионной спектрометрии (ICPS-9000, Shimadzu) с тонких пластин, срезанных с верхней ( $C_v$  – конус) и нижней ( $C_n$  – торец) частей були, табл. 2.5.

Диаметр цилиндрической части выращенных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.02-8.91 \text{ мол. \% ZnO в расплаве})$  составил 40 мм [24]. Выдержка кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.02-8.91 \text{ мол. \% ZnO в расплаве})$  над расплавом осуществлялась в течение 1 часа [24]. Монодоменизация кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  осуществлялась в температурном интервале 1241-888°C [129]. Для выращивания кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  весом ~ 200 г расходовалось не более 17 % массы расплава [24].

Таблица 2.5 – Концентрация цинка в расплаве и в верхней части кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  ( $C_h$ ), параметр  $\Delta C$  ( $\Delta C = C_h - C_l$ ), величина оценочного эффективного коэффициента распределения ( $K_{\text{эфф}}$ ) и разделение на основе его величины кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.02-8.91 \text{ мол. \% ZnO в расплаве})$  на концентрационные участки ( $\text{ZnO в расплаве/кристалле, мол. \%}$ ) [3]

№	C(ZnO), мол. %		$\Delta C = C_h - C_l$	$K_{\text{эфф}}$	№ кон-го участка
	в расплаве	в кристалле ( $C_h$ )			
1	4.02	3.43	0.1	0.87	I
2	5.38	3.95	-0.03	0.74	II
3	6.12	4.54	0.1	0.75	
4	6.67	5.07	0.04	0.76	
5	6.76	5.19	0.1	0.77	
6	6.88	4.68	-0.5	0.68	III
7	6.99	4.76	-0.4	0.68	
8	7.8	5.19	-0.3	0.67	
9	8.91	5.84	-1.0	0.66	

Авторы работы [24] установили, что способ отрыва сильнолегированных кристаллов ниобата лития от расплава зависит от концентрации легирующего компонента. Так, при концентрации в расплаве менее 5.5 мол. % ZnO отрыв були, как и в случае номинально чистых кристаллов ниобата лития, можно осуществлять быстрым перемещением растущего кристалла вверх. При большей концентрации, превышающей 5.5 мол. % ZnO в расплаве, резкий подъём кристалла приводит к растрескиванию его торцевой части [24]. В связи с этим отрыв кристаллов с концентрацией ZnO в расплаве > 5.5 мол. % осуществлялся в течении 2 часов с формированием обратного конуса в автоматическом режиме работы установки, что достигалось постепенным снижением теплового потока, проходящего через кристалл [24]. После отрыва кристалл поднимали на 10 мм от расплава и постепенно охлаждали. Концентрация

легирующего компонента в расплаве повлияла также и на скорость охлаждения кристаллов: со скоростью ~ 100 град/час охлаждались кристаллы, выращенные из расплавов с содержанием ZnO менее 5.5 мол. %, со скоростью ~ 50 град/час кристаллы, выращенные из расплавов с содержанием ZnO более 5.5 мол. % [24].

Большинство выращенных монокристаллов из сильнолегированной серии  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.02-8.91 мол. % ZnO в расплаве), не смотря на высокую концентрацию ZnO, отличаются прозрачностью и плоским фронтом кристаллизации, за исключением кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (8.91 мол. % ZnO в расплаве), на торце которого наблюдается сильно развитая область ячеистого роста [24]. В таблице 2.6 приведены результаты примесного состава шихты, конусной и торцевой частей кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (8.91 мол. % ZnO в расплаве), полученные методом спектрального анализа [24].

Таблица 2.6 – Примесный состав (С, мас. %) гранулированной шихты ниобата лития, а также конусной и торцевой частей кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (8.91 мол. % ZnO в расплаве) [24]

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

### 2.2.3 Выращивание номинально чистых монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.547-1.24 мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте) и $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.02 мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте)

Выращивание серий легированных монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  также осуществлялось на ростовой установке «Кристалл 2» методом Чохральского в воздушной атмосфере из платиновой оснастки. Тигель с шихтой, полученной по разным технологиям (раздел 2.1.3), подвергали нагреву в два этапа. Сначала за один час осуществляли нагрев от комнатной температуры до 1100 °С, затем в течении 6 часов постепенно повышали температуру до диапазона 1100-1270 °С, после чего осуществляли затравливание кристалла.

Выращивание кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.55, 0.69 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) осуществляли с использованием смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3$ , полученной методом прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) из платинового тигля диаметром 100 мм в условиях осевого температурного градиента, равного 6 град/мм. Перед выращиванием каждого кристалла из серии расплав выдерживался перед затравливанием в течение 1-2 часов. Скорость вращения составляла 10-12 об/мин, скорость роста ~4.42-5.35

мм/час при скорости перемещения кристалла  $\sim 2.8-5.0$  мм/час. Длина цилиндрической части були составляла  $\sim 25$  мм, диаметр  $\sim 45$  мм.

Выращивание кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.547 \text{ и } 1.24 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$  осуществляли с использованием смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{H}_3\text{BO}_3$ , полученной методом прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава борной кислотой ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) из платинового тигля диаметром 80 мм в условиях малого осевого температурного градиента (3 град/мм). Скорость вращения составляла 10-14 об/мин, скорость роста – 0.63 мм/час при скорости вытягивания кристалла 0.5 мм/час. Длина цилиндрической части були составляла  $\sim 40$  мм, диаметр  $\sim 30$  мм. Монодоменизация кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.547 \text{ и } 1.24 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$  была осуществлена посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига (ВТЭДО) путем приложения постоянного тока при охлаждении образцов в температурном интервале (1241-800°C).

Выращивание кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.02 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$  осуществляли с использованием гранулированной шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , полученной путём твёрдофазного синтеза смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}(0.0042 \text{ мас. \% B})$ , из платинового тигля диаметром 85 мм в условиях малого осевого температурного градиента (3 град/мм). Скорость вращения составила 12 об/мин, скорость роста – 1.42 мм/час. С целью снятия термоупругих напряжений кристалл подвергали термической обработке при температуре 1230°C в течение 27 ч в высокотемпературной отжиговой печи ПВК-1.4-25. Скорость нагрева и охлаждения составляла 50°C/ч. Длина цилиндрической части були составляла  $\sim 50$  мм, диаметр  $\sim 40$  мм. Монодоменизация кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.02 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$  осуществлялась в температурном интервале 1230-871 °C с использованием высокотемпературной печи «Лантан».

Согласно данным масс-спектрометрии, содержание бора в кристаллах находится на уровне  $[\text{B}] < 1 \cdot 10^{-4}$  мас. % [1]. Такое количество катионов бора в структуре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  способствует уменьшению количества дефектов и улучшению оптических свойств ниобата лития. Напротив, при концентрациях  $[\text{B}] > 1 \cdot 10^{-4}$  мас. % наблюдается потеря прозрачности, происходит изменение цвета на желто-зеленый и появляются макродефекты в кристаллах, значительно ухудшающие их оптическое качество [96]. Кроме этого, затрудняется затравливание кристалла из-за появления вязкой плёнки на поверхности расплава. Содержание посторонних микропримесей в кристаллах составило: Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al менее  $2 \cdot 10^{-4}$ , Ca, Si менее  $1 \cdot 10^{-3}$ , F менее  $1 \cdot 10^{-3}$  мас. %. Для выращивания кристаллов высокого оптического качества с низким эффектом фоторефракции концентрация бора не должна превышать  $\sim 0.1$  мас. % в расплаве [7, 92, 147]. При большем содержании бора значительно увеличивается вязкость расплава и в выращенных кристаллах наблюдаются макродефекты, существенно ухудшающие оптическое качество кристалла [96, 147].

### 2.3 Подготовка монокристаллических образцов для исследований

Выращенные монокристаллы  $\text{LiNbO}_3$  имеют широко развитую доменную и дефектную структуру. По этой причине все выращенные кристаллы были подвергнуты термической и электротермической обработке [24, 81]. Послеростовой отжиг кристаллов ниобата лития заключался в продолжительной выдержке кристаллической булы в течение 1-2 часов над расплавом и последующем охлаждением теплового узла со скоростью 50 град/час. Скорость охлаждения измерялась с помощью термопары ТПП (термопара платинородий-платина) в отсутствие монокристалла при полном воспроизведении режима его охлаждения. Окончательный сьем кристаллов происходил после полного охлаждения кристаллизационного узла до комнатной температуры, т.е. через 12 часов после отключения установки [24, 81]. Для снятия термоупругих напряжений после выращивания кристаллические булы ниобата лития подвергали монодоменизации при высоких температурах (1238-1000°C) электродиффузионным отжигом на установке «Лантан». Высокотемпературный электродиффузионный отжиг (ВТЭДО) способствует образованию определенного монодоменного состояния кристалла и снижению количества дефектов различных видов в кристалле (см. раздел 1.10.1) [24, 81].

Перед ВТЭДО кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  необходимо выполнить шлифовку торцов кристаллической булы. Далее на слой шихты, которая является одним из электродов, помещали в Pt-чашу булу хвостовой частью вниз. Затем на конусную часть кристалла, через слой микрокристаллического порошка, устанавливали пластины  $\text{LiNbO}_3$  и проволочный Pt-электрод. В процессе монодоменизации кристалл включали в электрическую цепь, через которую проходил постоянный ток (плотность тока 1-2 мА/см<sup>2</sup>). Монодоменизация кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  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  $\text{LiNbO}_3$  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 ~ 4 мА).

Исходное напряжение стабилизации находилось в диапазоне 4-7 В. На это напряжение влияли геометрические размеры (диаметр и длина цилиндрической части) кристалла  $\text{LiNbO}_3$  и концентрация легирующей примесей. Значение этих составляющих варьировалось для разных образцов кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . Начальная напряженность электрического поля в кристаллах в течении процесса монодоменизации была в диапазоне ~ 1.7-2.3 В/см.

Образцы для исследований спектров КРС, ИК-спектров поглощения, оптических спектров поглощения, фотоиндуцированного рассеяния света, а также для исследований методом лазерной коноскопии вырезались из монодоменизированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  либо

в форме прямоугольных параллелепипедов размером  $\approx 7 \times 6 \times 5$  мм, рёбра которых совпадали по направлению с кристаллографическими осями X, Y, Z (Z – полярная ось кристалла), либо в форме пластин толщиной 1-2 мм, также ориентированных по кристаллографическим осям X, Y, Z. Для проведения рентгеновских исследований методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда) исследуемый монокристаллический образец размалывался в порошок.

## **2.4 Аппаратура и методы исследования композиционной однородности, особенностей структуры и оптических свойств монокристаллов ниобата лития разного состава и технологий**

### **2.4.1 Предварительная оценка композиционной однородности и оптического качества монокристаллов**

Композиционная однородность и оптическое качество монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  предварительно оценивались методами лазерной коноскопии и фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС), разделы 2.4.4 и 2.4.5, а также по средней плотности центров рассеяния (микродефектов) в объеме кристалла при прохождении через него лазерного луча и методом оптической микроскопии по наличию в нём макро- и микродефектов. Качественная оценка соответствия дефектной структуры исследуемого кристалла структуре кристалла ниобата лития необходимого оптического качества основана на рассеянии лазерного излучения на дефектах включения облучаемого кристалла [24]. Образец, имеющий четыре параллельно парные отполированные плоскости с чистотой обработки поверхности не хуже  $R_z = 0.1$  ( $R_z$  – сумма средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин профиля), размещали перпендикулярно направлению лазерного излучения длиной волны 632.8 нм (гелий-неоновый лазер ЛГ-112) и мощностью от 4 до 8 мВт. Затем на образец наносили воображаемую сетку, узлы которой являются местом вхождения лазерного луча, рис. 2.2. При этом необходимо, чтобы расстояние между узлами (h) воображаемой сетки было больше, чем удвоенный диаметр (d) лазерного луча, т.е.  $h \geq 2d$  [24]. Анализ количества дефектов кристалла осуществляли следующим образом. Лазерный луч наводили на первый узел первой строки и подсчитывали количество дефектов, которые образуют центры рассеяния. Затем процедуру повторяли с каждым из узлов последующих строк воображаемой сетки и рассчитывали общее количество дефектов во всём объёме кристалла. Плотность центров рассеяния рассчитывали как отношение суммы центров рассеяния в кристалле к объёму исследуемого образца. Для ниобата лития оптическое качество средняя плотность дефектов не должна превышать  $\sim 10 \text{ см}^{-3}$  [24].

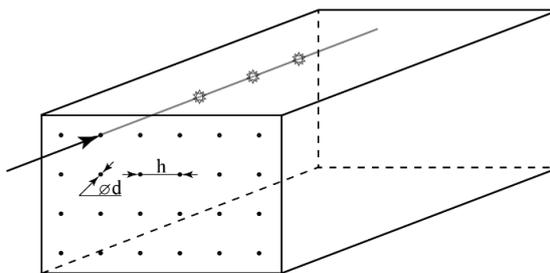


Рисунок 2.2 – Схема прохождения лазерного излучения через кристалл и его рассеяние на дефектах

Макро- и микроструктура кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  исследовалась методами оптической микроскопии с помощью анализатора изображений «Тиксомет», включающего оптический микроскоп Axio Observer D1m (CarlZeiss, Oberkochen, Germany), состыкованный через цифровую видеокамеру PixeLink PL-B774U (Pixelink, Ottawa, Canada) с компьютером, оснащенный программой ThixometPRO (Thixomet, Санкт-Петербург, Россия). Исследования проводили в режимах светлого поля и дифференциально-интерференционного контраста (ДИК). Образцы для исследований имели форму тонких полированных плоскопараллельных пластин Z- и X-ориентации. Кристаллические пластины предварительно подвергали травлению при комнатной температуре в течение 18 часов в смеси минеральных кислот  $\text{HF}:\text{HNO}_3=1:3$ . Наноструктуру легированных кристаллов ниобата лития изучали методами атомно-силовой микроскопии: атомно-силовые микроскопы SMM-2000 (Завод «Протон» МИЭТ, Москва, Россия) и NANO-R (Pacific Nano Technology, Santa Clara, CA, USA).

Однородность состава по основным компонентам контролировалась также по значению температуры Кюри ( $T_C$ ), измеренной методом ДТА для пластин, срезанных с верхней и нижней части монокристаллических булы. В таблице 2.3 указаны следовые количества катионных примесей в кристалле конгруэнтного состава, определенные методом спектрального анализа. Видно, что кристалл отличается высокой однородностью вдоль оси роста по составу примесей и основных компонентов, о чем свидетельствует также совпадение температур Кюри верхней и нижней частей булы, табл. 2.3. Аналогичные результаты по концентрациям соответствующих примесей были получены и для легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ .

#### 2.4.2 Регистрация и обработка спектров КРС

Спектры КРС исследованных в данной работе кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  регистрировались с помощью спектрографа T64000 (Horiba Jobin-Yvon, Palaiseau, France). Прибор позволяет регистрировать спектры КРС в диапазоне частот от 5 до  $5036 \text{ cm}^{-1}$  с разрешением до  $0.15 \text{ cm}^{-1}$ . На спектрометре T64000 установлен длиннофокусный конфокальный микроскоп Olympus с

тремя объективами (10-, 50- и 100- кратным увеличением), позволяющий выделять для исследований поверхность образца размером до 2 мкм<sup>2</sup>. Прибор оснащён платформой, положение которой регулируется шаговым двигателем, связанным с пультом управления, с помощью которого можно с высокой точностью устанавливать положение образца относительно лазерного излучения. Ещё одним достоинством спектрометра T64000 является возможность определения соотношения между скоростью записи спектров и спектральным разрешением. В режиме тройного вычитания дисперсии («Triple Subtractive Configuration») программное обеспечение прибора автоматически отбраковывает паразитное шумовое излучение [121]. Данная конфигурация позволяет записывать спектры в относительной близости от возбуждающей линии (5 см<sup>-1</sup>). Использование сверхвысокого разрешения при тройном сложении дисперсии («Ultra-high Resolution Triple Additive Configuration») позволяет детально исследовать спектр КРС и наиболее точно разделять перекрывающиеся линии.

Спектры КРС, представленные в данной работе, регистрировались в диапазоне частот от 7 до 1000 см<sup>-1</sup>. Для возбуждения спектров КРС использовался Kr-Ar лазер 2018-RM (Spectra Physics, Milpitas, CA, USA) с длиной волны возбуждающего лазерного излучения 514.5 нм. В экспериментах использовалась 180-градусная геометрия рассеяния. На выходе из лазера излучение имело вертикальную поляризацию вектора напряжённости электрического поля (вектор E). Принципиальная оптическая схема спектрографа представлена на рисунке 2.3.

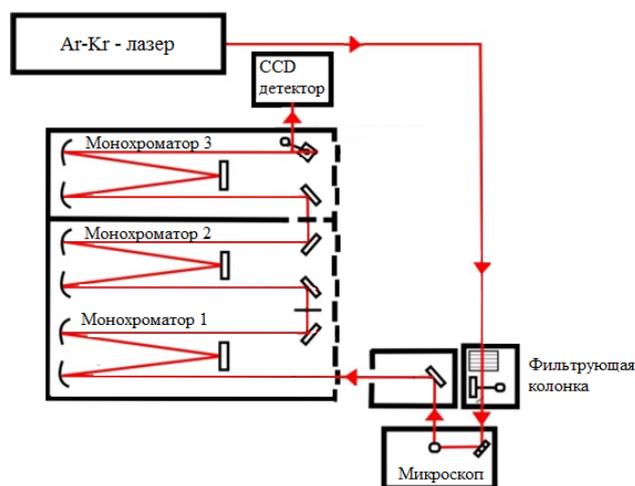


Рисунок 2.3 – Принципиальная оптическая схема спектрографа T64000 [121]

Получение спектров КРС заключается в следующем. Лазерное излучение попадает на фильтрующую колонку, в которой происходит отсеивание паразитных линий за счет 90-градусных поворотов зеркал, рис. 2.3. Без использования фильтрующей колонки в спектре исследуемого вещества будут присутствовать паразитные линии возбуждающего лазерного излучения, существенно осложняющие обработку спектра. Спектр ниобата лития

характеризуется высокой интенсивностью, по сравнению со спектрами КРС многих других кристаллов, поэтому снижением соответствующего параметра получаемого спектра путём отсека паразитных линий фильтрующей колонкой можно пренебречь.

Лазерный пучок, после прохождения системы зеркал, заводится в микроскоп и попадает на исследуемый образец. Отражённое рассеянное излучение заводится в объектив микроскопа и направляется полупрозрачным зеркалом в тройной монохроматор с плоскими дифракционными решетками (1800 штр/мм). Рассеянное лазерное излучение, пройдя через монохроматоры и две промежуточные щели, попадает на приёмную кремниевую матрицу. Охлаждение матрицы осуществляется жидким азотом (ёмкость резервуара – 0.03 м<sup>3</sup>, расход – 1 л/сут). Оптимальное соотношение сигнал/шум достигается при температуре кремниевой матрицы – 130°С. Сформировавшаяся на матрице картина регистрируется блоком электроники и выводится на компьютер.

Для обработки спектров КРС и определения основных параметров спектральных линий был использован следующий пакет программ: *Vomem Grammes V. 2.03*, *LabSpec 5.5* и *Origin 8.1*. *Vomem Grammes V. 2.03* – программа, в которой производилось определение основных параметров спектров КРС и ИК-спектров поглощения, таких как частоты, интенсивности и ширины спектральных линий. Пакет программ *LabSpec 5.5* – это программное обеспечение спектрометра *Horiba Jobin-Yvon T64000*. Программа позволяет проводить широкий спектр экспериментов как со спектрами КР, так и со спектрами ИК-поглощения. Данная программа позволяет производить различные действия с полученным спектром: сглаживать «шумы», определять основные параметры спектральных линий, производить вычитание одного спектра из другого, выводить на экран несколько спектров одновременно, сохранять фотографии поверхности образца и итоговый спектр с различным разрешением и в требуемом формате, и др. Программа *Origin 8.1* является многофункциональным пакетом программ для численного анализа и обработки данных, а также используется для графического представления полученных результатов. Важным достоинством программы является наличие методов обработки дискретной информации, линейная и полиномиальная аппроксимация, нахождение корреляционных зависимостей и др. Среди особенностей программы можно отметить возможность детального анализа полученного спектра: растяжение, сжатие, уменьшение или увеличение интересующего участка, наложение двух и более спектров друг на друга, а также огромное количество вариантов оформления и представления результатов. С помощью программ *Vomem Grammes V. 2.03*, *LabSpec 5.5* и *Origin 8.1* одновременно обрабатывался массив из многих сотен экспериментальных точек таким образом, чтобы площадь суммарного теоретического контура отличалась от площади экспериментального контура не более чем на 0.5-1.0 %. В этом случае ошибки в определении параметров линий обычно составляют  $\pm 5\%$  для

интенсивности и параметра формы,  $\pm 1 \text{ см}^{-1}$  и  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$  для частот и ширин спектральных пиков, соответственно.

### 2.4.3 Регистрация и обработка спектров ИК-поглощения

Регистрация ИК-спектров выполнена на фурье-спектрометре IFS 66v/s (Bruker, Leipzig, Germany) в неполяризованном излучении, поскольку поляризация всех полос в ИК-спектрах поглощения, соответствующих валентным колебаниям ОН-групп в кристалле ниобата лития, одинакова и хорошо известна из литературных данных [99, 107, 213]. Разрешающая способность спектрометра – до  $0.25 \text{ см}^{-1}$ . Прибор позволяет регистрировать спектры ИК-поглощения в диапазоне частот от  $370$  до  $7500 \text{ см}^{-1}$ . Основу спектрометра составляет двухлучевой интерферометр, в котором при перемещении одного из интерферометрических зеркал происходит изменение разности хода между интерферирующими лучами. Движение зеркала в интерферометре осуществляется по линейному закону с помощью прецизионного механизма. Для уменьшения влияния внешних воздействий интерферометр построен по схеме с зеркалами в виде светоотражателей. В зависимости от разности хода регистрируемый световой поток на выходе интерферометра представляет Фурье-образ регистрируемого оптического спектра. Итоговый спектр формируется после выполнения специальных математических расчетов интерферограммы. Обработка и графическое представление ИК-спектров поглощения выполнялись с помощью программ Bomem Grammes V. 2.03, LabSpec 5.5 и Origin 8.1.

По спектрам ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН-групп была определена концентрация гидроксильных групп в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>,  $\text{LiNbO}_3$ <sub>зонг</sub> и  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55, 0.69 \text{ и } 0.83 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ . При этом использовался метод Клавира [214]:

$$C_{\text{OH}} = \frac{A_{\text{int,I}}}{(\ln 10) \cdot \alpha_{\text{OH}}} \quad (2.4),$$

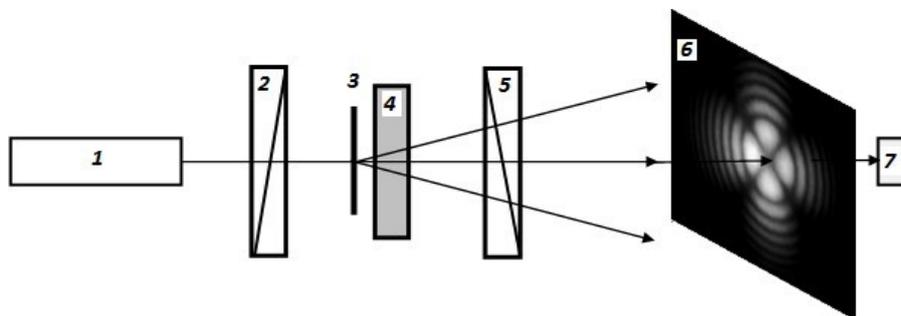
где  $C_{\text{OH}}$  – концентрация дефектов ОН<sup>-</sup> в образце ( $\text{см}^{-3}$ ),  $A_{\text{int,I}}$  – полная интегральная интенсивность ИК-спектра поглощения в области валентных колебаний ОН-групп в интервале  $3440\text{-}3520 \text{ см}^{-1}$  ( $A_{\text{int,I}} = \int \alpha(\nu) d\nu$ ,  $\alpha(\nu)$  – коэффициент поглощения в зависимости от длины волны  $\text{см}^{-1}$ ),  $\alpha_{\text{OH}}$  – интенсивность поглощения иона, равная  $(9.125 \pm 1.369) \cdot 10^{-18} \text{ см}$  [214, 215].

### 2.4.4 Регистрация коноскопических картин монокристаллов в широкоапертурных пучках лазерного излучения

Исследовать композиционную однородность и оптическое качество кристаллов ниобата лития разного состава и полученных по разным технологиям можно методом лазерной коноскопии по форме и особенностям коноскопических картин в широкоапертурных пучках лазерного излучения [216]. Идеальная коноскопическая картина

одноосного кристалла должна иметь круговую симметрию, при которой «мальтийский крест» сохраняет целостность формы в центре поля зрения, а изохромы представляют собой concentric окружности с центром в точке выхода оптической оси, рис. 2.4 [216].

Схема установки для получения коноскопических картин больших размеров методом лазерной коноскопии изображена на рисунке 2.4. Излучение лазера Nd:YAG (MLL-100, Changchun New Industries Optoelectronics Tech. Co. Ltd, Changchun, China) (1) мощностью от 1 до 90 мВт и плотностью мощности (отношение мощности лазерного излучения к площади сечения лазерного луча ( $d=3.0$  мм,  $S=7.065$  мм<sup>2</sup>)) 0.14 и 12.74 мВт/мм<sup>2</sup>, соответственно, направляется параллельно полярной оси кристалла LiNbO<sub>3</sub>, проходит через поляризатор (2) и падает на матовое стекло (3) (рассеиватель). Исследуемый кристалл (4) ориентируется в схеме таким образом, чтобы плоскость главного сечения составляла 45° с направлениями пропускания поляризатора (2) и анализатора (5). За полупрозрачным экраном (6) размещается цифровая фотокамера (7) для фотографирования коноскопических картин и их обработки на компьютере. Необходимо отметить, что назначение анализатора состоит в том, чтобы выделить световые колебания по одному направлению и тем самым обеспечить условие интерференции. Поляризатор, в свою очередь, нужен для того, чтобы сделать картину интерференции стационарной по времени.



*Рисунок 2.4* – Схема экспериментальной установки [216]: 1 – лазер на иттрий-алюминиевом гранате; 2 – поляризатор; 3 – рассеиватель; 4 – образец; 5 – анализатор; 6 – полупрозрачный экран; 7 – цифровая фотокамера

Метод лазерного коноскопического анализа является чрезвычайно чувствительным при изучении аномальной двуосности одноосных кристаллов и позволяет определять величины и направления механических напряжений. При наличии в объеме исследуемого кристалла оптических аномалий происходит заметное искажение его коноскопической картины. Сама коноскопическая картина линейно поляризованного излучения состоит из concentric колец-изохром, имеющих центр на выходе оптической оси, и двух изогир, пересечение которых в центре образующейся картины формирует «мальтийского крест». Ориентация «мальтийского

креста» совпадает с ориентацией оси пропускания поляризатора, а интенсивность зависит от угла между осями пропускания поляризатора и анализатора.

#### 2.4.5 Регистрации картин фотоиндуцированного рассеяния света монокристаллов

Фотоиндуцированное рассеяние света (ФИРС) возбуждалось лазером Nd:YAG (MLL-100, Changchun New Industries Optoelectronics Tech. Co. Ltd, Changchun, China) с длиной волны  $\lambda_0=532.0$  нм и мощностью лазерного излучения  $P=160$  мВт (плотность мощности  $22.65$  мВт/мм<sup>2</sup>). Образец (2) устанавливался на пути лазерного луча (1), рис. 2.5. При этом волновой вектор световой волны был направлен вдоль оси  $Y$  по нормали к входной грани кристалла, а вектор напряженности электрического поля световой волны  $E$  параллелен оси  $Z$ , являющейся полярной осью кристалла, совпадающей с направлением спонтанной поляризации  $P_s$ . В такой геометрии рассеяния эффект фоторефракции для кристалла LiNbO<sub>3</sub> проявляется наиболее ярко.

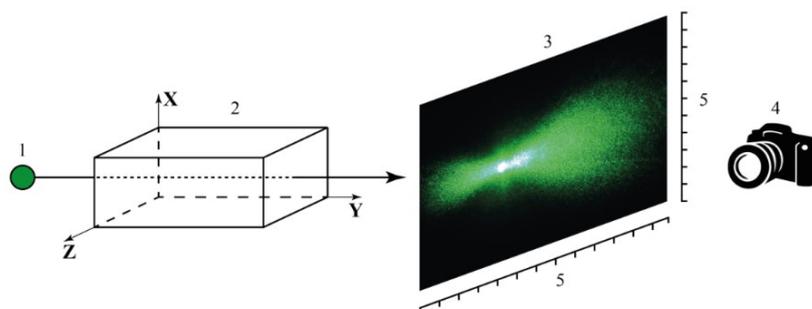


Рисунок 2.5 – Схема экспериментальной установки [216]: 1 – лазер на иттрий-алюминиевом гранате; 2 – кристалл; 3 – полупрозрачный экран; 4 – видеокамера; 5 – линейка

Рассеянное кристаллом излучение попадает на полупрозрачный экран (3) размерами 50×65 см, на который нанесена метрическая линейка (5), используемая для определения геометрического размера индикатрисы ( $\theta$ ) ФИРС. Расчёт угла рассеяния  $\theta$  производили по формуле:

$$\theta = \text{arctg} (a/b) \quad (2.5),$$

где  $a$  – геометрический размер индикатрисы ФИРС,  $b$  – расстояние от кристалла до крайней освещённой точки на экране [217]. За экраном на штативе установлена цифровая фотокамера SONY NEX-F3 (4), регистрирующая ФИРС с разрешением 4912×3264 пикселей. На протяжении всего эксперимента раскрытия спекл-картины ведётся видеосъёмка. Полученные видеоролики нарезались с требуемым временным интервалом и обрабатывались в программах Microsoft Office Picture Manager 2010 и Paint.

#### 2.4.6 Регистрация параметров индикатрисы фотоиндуцированного рассеяния света и определение фотоэлектрических полей монокристаллов

Регистрация параметров индикатрисы рассеянного излучения кристаллов ниобата лития, исследованных в данной работе, проводилась на установке, изображенной на рис. 2.6 [218]. В качестве возбуждающего излучения использовался Kr-Ar лазер 2018-RM (Spectra Physics, Milpitas, CA, USA) с различными длинами волн:  $\lambda = 476.5$  нм ( $P = 216$  мВт),  $\lambda = 488.0$  нм ( $P = 98$  мВт),  $\lambda = 514.5$  нм ( $P = 282$  мВт) и  $\lambda = 530.9$  нм ( $P = 160$  мВт). Исследуемый образец (3) устанавливается на пути лазерного луча (1) таким образом, чтобы рассеянное излучение, индуцируемое в светонепроницаемой камере (2), регистрировалось фотодиодом (4), сигнал с которого поступал на мультиметр (5).

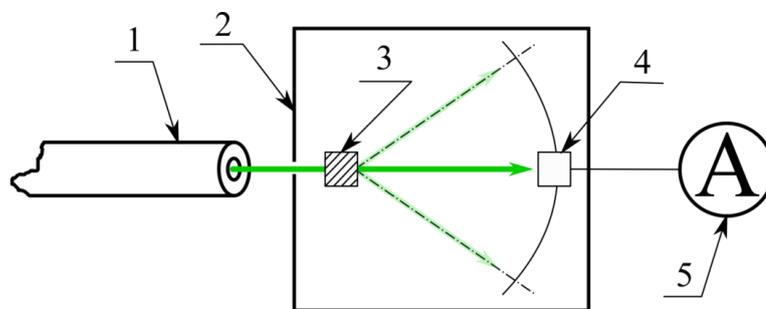


Рисунок 2.6 — Принципиальная схема установки для определения интенсивности и угла рассеянного излучения: 1 – лазер Spectra Physics 2018-RM; 2 – светонепроницаемая камера; 3 – исследуемый образец; 4 – фотодиод; 5 – мультиметр [218, 219]

Кристалл устанавливался аналогично эксперименту по получению картин ФИРС, т.е. направление главной оптической оси кристалла совпадало с направлением поляризации возбуждающего лазерного излучения. При такой геометрии эксперимента рассеянное излучение представляет собой по форме «перевернутую восьмерку». Фотодиод располагается таким образом, чтобы была возможность изменять его положение в плоскости падения рассеянного кристаллом излучения для измерения угла раскрытия индикатрисы и интенсивности рассеянного излучения при разных углах. Отрицательный и положительный углы соответствуют отрицательному и положительному направлениям полярной оси. Устройство экспериментальной установки позволяет изменять положение фотодиода (точность перемещения  $0.5^\circ$ ) в горизонтальной плоскости в пределах от  $-51$  до  $+51^\circ$ . В процессе эксперимента изменяют положение фотодиода от центральной области картины рассеяния с шагом в  $3^\circ$  к положительному и отрицательному направлениям, фиксируя показания мультиметра, установленного в режим амперметра. При каждом измерении ожидали стационарного показания прибора, когда процессы перекачки энергии сводились к минимуму.

Для достижения стационарного состояния картины ФИРС образцы, перед регистрацией параметров индикатрисы рассеянного излучения, облучались лазерным излучением в течение 60 минут. В начале эксперимента фотодиод устанавливался в центральное положение ( $0^\circ$ ), т.е. в точку, соответствующую центральной области картины рассеяния.

Расчёт значений фотоэлектрических полей (фотовольтаического  $E_{pv}$  и диффузионного  $E_D$ ) кристаллов ниобата лития, исследованных в данной работе, был выполнен по следующим формулам [218]:

$$E_{pv} = \frac{\lambda \cdot (\Gamma_{-c} + \Gamma_{+c})}{2\pi \left[ n_e^3 r_{33} \sqrt{\cos \theta_s^{in}} \cos \left( \frac{\theta_s^{in}}{2} \right) + n_o n_e^2 r_{51} \sqrt{\tan \theta_s^{in} \sin \theta_s^{in}} \sin \left( \frac{\theta_s^{in}}{2} \right) \right]} \quad (2.6),$$

$$E_D = \frac{\lambda \cdot (\Gamma_{-c} - \Gamma_{+c})}{2\pi \left[ n_e^3 r_{33} \sqrt{\cos \theta_s^{in}} \cos \left( \frac{\theta_s^{in}}{2} \right) + n_o n_e^2 r_{51} \sqrt{\tan \theta_s^{in} \sin \theta_s^{in}} \sin \left( \frac{\theta_s^{in}}{2} \right) \right]} \quad (2.7),$$

где  $E_{pv}$  – фотовольтаическое поле,  $E_D$  – диффузионное поле,  $\lambda$  – длина волны,  $\theta_s^{in}$  – угол рассеянного излучения,  $\Gamma_{-c}$  и  $\Gamma_{+c}$  – коэффициенты усиления (индексы «-» и «+» указывают направление рассеянного излучения против и вдоль направления полярной оси кристалла, соответственно),  $n_e$  и  $n_o$  – показатели преломления необыкновенного и обыкновенного луча, соответственно,  $r_{33}$  и  $r_{51}$  – электрооптические коэффициенты для  $\text{LiNbO}_3$ .

Коэффициент усиления  $\Gamma(\theta_s^{in})$  зависимости от угла ФИРС можно вычислить по формуле [218]:

$$\Gamma(\theta_s^{in}) = \frac{1}{l_{eff}(\theta_s^{in})} \ln \frac{I_s(\theta_s^{in})}{I_{SO}^\Omega(\theta_s^{in})} \quad (2.8),$$

где  $I_s$  – интенсивность рассеянного излучения,  $I_{SO}^\Omega$  – интенсивность первичного рассеяния (падающего луча),  $l_{eff}$  – эффективный интервал взаимодействия, который вычисляется в зависимости от угла рассеяния, согласно следующим формулам [218]:

$$l_{eff} = \frac{d}{\cos \theta_s^{in}} \quad \text{для } \theta_s^{in} < \arctan \left( \frac{w_p}{2d} \right), \quad (2.9)$$

$$l_{eff} = \frac{w_p}{2 \sin \theta_s^{in}} \quad \text{для } \theta_s^{in} \geq \arctan \left( \frac{w_p}{2d} \right) \quad (2.10),$$

где  $d$  – толщина кристалла,  $w_p$  – диаметр лазерного луча.

Погрешность вычислений фотоэлектрических полей в условиях эксперимента составляет 1.5-2%. Расчет величины напряжённости  $E_{pv}$  и  $E_D$  полей кристаллов, исследованных в данной

работе, осуществлялся в программе Mathcad 15.0. Mathcad содержит сотни операторов и встроенных функций для решения разнообразных технических задач, что позволяет выполнять численные и символьные вычисления, производить операции со скалярными величинами, векторами и матрицами, автоматически переводить одни единицы измерения в другие. С помощью программного обеспечения Mathcad 15.0 были произведены расчёты с помощью подхода, предложенного в [218].

#### 2.4.7 Определение ширины запрещённой зоны монокристаллов

Определение ширины запрещенной зоны кристаллов ниобата лития производилось по краю фундаментального оптического поглощения. Такой подход имеет свои существенные особенности, обусловленные тем, что край оптического поглощения – это константа вещества, не зависящая от толщины кристалла (при рассмотрении идеального кристалла). В реальных же кристаллах данная величина зависит от толщины кристалла и не является фундаментальной величиной. В реальных кристаллах положение края поглощения определяют из параметров длины волны, при которой коэффициент поглощения равен 20 или 15 [220]. В наших экспериментах определение края поглощения производилось с помощью спектрофотометра Varian Cary 2300 (Varian Inc., Palo Alto, CA, USA). При этом использовались образцы монокристаллов толщиной до 5 мм, ориентированные до 5° и полированные со средним оптическим качеством поверхностей [220]. Полученный спектр поглощения в убывающей линейной части графика аппроксимировался прямой до пересечения с осью абсцисс. Точка пересечения этой прямой и оси абсцисс является длиной волны, соответствующей краю поглощения кристалла. Ширина запрещенной зоны определялась по формуле:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.11),$$

где  $\lambda$  – длина волны, соответствующая краю поглощения,  $h$  – постоянная Планка,  $c$  – скорость света в вакууме. Точность определения границы края поглощения составляет  $\pm 1.0$  нм [14].

#### 2.4.8 Определение стехиометрии монокристаллов и концентрации точечных структурных дефектов в них

В работах [221, 222] показано, что величина отношения интенсивностей линий с частотами 3480 и 3465  $\text{см}^{-1}$  ( $I_{\text{отн}} = I_{3480}/I_{3465}$ ) в ИК-спектрах поглощения в области валентных колебаний ОН-групп практически линейно уменьшается с увеличением величины  $R = \text{Li}/\text{Nb}$ . При  $I_{\text{отн}} = 0$  интенсивность линии с частотой 3480  $\text{см}^{-1}$  равна нулю, то есть, эта линия в спектре отсутствуют. Исследование интенсивностей линий ИК-спектров поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп позволяет с высокой точностью (0.01 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ )

определить величину  $R$  [221, 222], по сравнению с определением концентрации  $\text{Li}_2\text{O}$  по величине температуры Кюри (точность не более 0.1 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ ). Отношение  $\text{Li}/\text{Nb}$  с высокой точностью (до 0.01 мол. %) можно рассчитать также из значения края фундаментального поглощения [223], однако для этого эксперимент необходимо проводить на тонких пластинах (0.5-1 мм) кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . Кроме того, исследуемые кристаллы не должны иметь полос поглощения в области самого края фундаментального поглощения, как это имеет место, например, в кристаллах, легированных многозарядными катионами  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$  и др.

Расчёт величины отношения  $\text{Li}/\text{Nb}$  в номинально чистых кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  на основе данных о крае фундаментального оптического поглощения, согласно работе [223], можно осуществить с применением формулы [220]:

$$\frac{\text{Li}}{\text{Nb}} = 1 - \left( \frac{\lambda_{20} - 301.5}{81.29} \right)^2 \quad (2.12),$$

где  $\lambda_{20}$  – край фундаментального оптического поглощения, соответствующий длине волны при коэффициенте поглощения  $\alpha = 20 \text{ см}^{-1}$ .

Зная величину  $\text{Li}/\text{Nb}$ , можно рассчитать концентрацию точечных дефектов в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ . Согласно модели компенсации  $\text{Li}$ -вакансий [98], концентрацию точечных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$  и  $V_{\text{Li}}^-$  (мол. %) в кристаллической решетке номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  можно рассчитать по формулам [223]:

$$C(V_{\text{Li}}) = \left( \frac{4 - 4 \times \text{Li}/\text{Nb}}{5 + \text{Li}/\text{Nb}} \right) \times 100 \quad (2.13)$$

$$C(\text{Nb}_{\text{Li}}) = \frac{C(V_{\text{Li}})}{4} \quad (2.14).$$

Для определения по ИК-спектрам поглощения отношения  $\text{Li}/\text{Nb}$  в кристаллах, имеющих полосы поглощения непосредственно в области края фундаментального поглощения, в работе [223] была предложена следующая методика. Для спектра каждого кристалла вычисляется отношение интегральной интенсивности полосы с максимумом при  $3466 \text{ см}^{-1}$  ( $A_{\text{int,II}}$ ) к общей интегральной интенсивности ИК-спектра поглощения ( $A_{\text{int,I}}$ ) ( $A_{\text{int,II}}/A_{\text{int,I}} = \int \alpha_{\text{II}}(\nu) d\nu / \int \alpha(\nu) d\nu$ ), где  $\alpha(\nu)$  – коэффициент поглощения в зависимости от длины волны ( $\text{см}^{-1}$ ). На основании построенной зависимости отношений  $A_{\text{int,II}}/A_{\text{int,I}}$  от ранее полученных по краю фундаментального поглощения значений  $\text{Li}/\text{Nb}$  можно определить отношения  $\text{Li}/\text{Nb}$  для случаев, когда кристаллы легированы фотохромными или фоторефрактивными примесями, поглощающими в видимой и УФ областях спектра [223]. Очевидно, эту методику определения отношения  $\text{Li}/\text{Nb}$  можно применить и для других кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , например, для образцов, толщиной  $> 1$  мм, для которых невозможно измерить край фундаментального оптического поглощения  $\lambda_{20}$ . В данной работе исследованные образцы имели толщину ( $Z = 4$  мм).

### 2.4.9 Рентгеноструктурный анализ кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:B

Рентгенограммы порошковых образцов кристаллов регистрировались на дифрактометре ДРОН-6 (Буревестник, Санкт-Петербург, Российская Федерация). Монохроматор из пиролитического графита располагался в первичных лучах (CuK $\alpha$ -излучение, напряжение 35 кВ, ток 20 мА). В областях отражений рентгенограммы снимались более детально с шагом 0.02°, а в областях фона – с шагом 0.2°. В процессе регистрации рентгеновского снимка контролировалась стабильность схемы регистрации. Точность определения интенсивности в каждой точке дифракционной линии не менее 3%. Рентгеноструктурные данные кристалла LiNbO<sub>3</sub>стех(5.5 мас. % K<sub>2</sub>O), принятые в данном исследовании в качестве эталонных, приведены в работе [224].

Расчёт профильных характеристик рентгенограмм был выполнен методом Паули путём разложения рентгенограмм на сумму интегральных интенсивностей. Для уточнения структурных характеристик (координат атомов, параметров теплового движения, коэффициентов заполнения позиций) был использован метод Ритвельда (полнопрофильный анализ). В основе метода Ритвельда лежит построение по заданной модели теоретической рентгенограммы и сравнение её с экспериментальной рентгенограммой. При этом использовались программы: MR1A и FULL PROF.

### **ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ ПРЯМОГО ЛЕГИРОВАНИЯ РАСПЛАВА И ПО ТЕХНОЛОГИИ ПРЯМОГО ЛЕГИРОВАНИЯ РАСПЛАВА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ВЫРАЩИВАНИЯ ИЗ ОДНОГО ТИГЛЯ**

Существенным недостатком легирования кристалла  $\text{LiNbO}_3$  металлическими элементами является то, что оно приводит к высокой структурной неоднородности монокристаллов, особенно заметной при высоких концентрациях легирующих добавок и при концентрациях вблизи пороговых значений [26, 98, 129, 188, 189]. В кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  в литературе уверенно обнаружены два концентрационных порога: при  $\sim 4.0$  [129, 188, 194] ( $\sim 3.0$  мол. %  $\text{ZnO}$  [98, 114, 141]) и  $\sim 7.0$  мол. %  $\text{ZnO}$  в расплаве [98, 114, 129, 141, 188, 194]. При содержании цинка в расплаве  $> 7.0$  мол. %  $\text{ZnO}$  (выше второго концентрационного порога) кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  являются композиционно неоднородными и, как правило, двухфазными [129, 188]. О композиционной однородности монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  с содержанием  $\text{ZnO}$  между пороговыми значениями  $\sim 4.0$  и  $\sim 7.0$  мол. %  $\text{ZnO}$  в расплаве в литературе существуют противоречивые сведения [129, 188]. Для выявления концентрационных участков с максимально высокой композиционной однородностью и минимальным эффектом фоторефракции нами были выполнены исследования монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.02-8.91$  мол. %  $\text{ZnO}$  в расплаве) с концентрацией цинка между пороговыми значениями  $\sim 3.0$  ( $\sim 4.0$ ) –  $\sim 7.0$  мол. %  $\text{ZnO}$ . С малым концентрационным шагом ( $\approx 1$  мол. %  $\text{ZnO}$ ) методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, фотоиндуцированного рассеяния света, лазерной коноскопии и оптической спектроскопии исследованы физические свойства и особенности строения серии монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.02-8.91$  мол. %  $\text{ZnO}$  в расплаве), полученных по разным технологическим схемам. Результаты исследований, представленные в Главе 3, опубликованы в работах [1, 3-5].

#### **3.1 Пороговые эффекты в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(3.43-5.84$ мол. % $\text{ZnO}$ в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава с применением метода выращивания из одного тигля**

В работах [3-5, 24, 129, 130, 188] исследованы поведение системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$  (расплав-кристалл), особенности получения и некоторые свойства монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.02-8.91$  мол. %  $\text{ZnO}$  в расплаве) и рассчитаны величины оценочного коэффициента распределения ( $K_{\text{оэф}}$ ) от концентрации  $\text{ZnO}$  в расплаве. Согласно данным работ [3, 129, 188],

концентрационная зависимость  $K_{\text{эф}}$  имеет три явно выраженных участка: 4.02-5.38(I), 5.38-6.76(II) и 6.76-8.91(III) мол. % ZnO в расплаве, табл. 2.5 и прил. 2.1. При этом концентрация цинка от конуса («top») к торцу («bottom») исследованных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  остаётся практически неизменной на I и II концентрационных участках, но существенно возрастает на III участке [129, 188]. Это свидетельствует о высокой композиционной однородности кристаллов в диапазоне концентраций цинка 4.02-5.38 мол. % ZnO, что характерно для систем кристалл-расплав с коэффициентом распределения, близким к единице [24, 225].

Выше концентрации 5.38 мол. % ZnO в расплаве наблюдается менее равномерное распределение цинка в кристалле вдоль оси роста, вплоть до концентрационного порога при 6.76 мол. % ZnO, табл. 2.5. Согласно данным работ [3, 24, 129, 130, 188],  $K_{\text{эф}}$  заметно и немонотонно изменяется с увеличением концентрации ZnO в расплаве.  $K_{\text{эф}}$  на II концентрационном участке (концентрационный интервал  $\sim 5.38$ -6.76 мол. % ZnO) снижается и составляет 0.74-0.77. Казалось бы, кристаллы, с  $K_{\text{эф}}=0.74$ -0.77 (т.е. меньше единицы), должны обладать высокой композиционной неоднородностью. Однако полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют об обратном.

На рис. 3.1 приведены спектры оптического пропускания в области края фундаментального поглощения кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , выращенных по разным технологиям. Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-2.01 мол. % ZnO в кристалле), т.е. кристаллы, с концентрацией цинка ниже первого порогового значения [3, 4], были получены методом прямого легирования расплава. Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.43-5.84 мол. % ZnO в кристалле) были получены с применением методики выращивания кристаллов из одного тигля, суть которого изложена в разделах 2.1.2 и 2.2.2. Из рис. 3.1 видно, что при концентрации 3.43 мол. % ZnO в кристалле и выше наблюдается скачкообразное смещение края пропускания в коротковолновую область. Смещение края оптического пропускания в коротковолновую область свидетельствует об общем уменьшении дефектности кристалла, выражающееся в уменьшении числа связанных со структурными дефектами электронных подуровней в запрещенной зоне. Таким образом, край оптического пропускания кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.43, 3.95, 4.54 и 5.19<sup>II</sup> мол. % Zn в кристалле), относящихся ко II концентрационному участку, заметно сдвинут в коротковолновую область, причём кривая пропускания обладает более крутым подъемом по сравнению с кристаллами  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , в которых концентрация цинка меньше первого концентрационного порога ( $\sim 4.0$  мол. % ZnO в расплаве). Это указывает на то, что кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.43-5.19<sup>II</sup> мол. % ZnO в кристалле) из II концентрационного участка, по сравнению с кристаллами  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-2.01 мол. % ZnO в кристалле), характеризуются меньшим количеством точечных структурных дефектов (в том числе и меньшей концентрацией дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ), являющихся глубокими электронными ловушками. При этом более крутой подъём кривой пропускания кристаллов

LiNbO<sub>3</sub>:Zn(3.43-5.19<sup>II</sup> мол. % ZnO в кристалле) свидетельствует о более высоком оптическом качестве данных кристаллов.

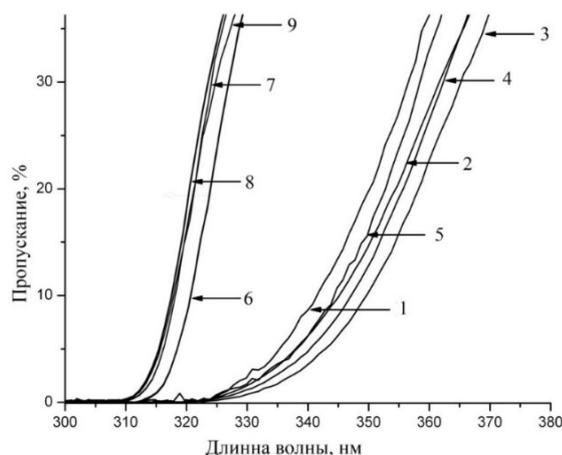


Рисунок 3.1 – Край оптического пропускания кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Zn(0.04(1), 0.07(2), 1.19(3), 1.39(4), 2.01(5), 3.43(6), 3.95(7), 4.54(8) и 5.19<sup>II</sup>(9) мол. % ZnO в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава

В прил. 2.2 приведены зависимости температуры ликвидуса, солидуса и T<sub>c</sub> кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Zn(3.43-5.84 мол. % ZnO в кристалле) от концентрации оксида цинка в кристалле [129]. Из прил. 2.2 видно, что минимальным значением T<sub>c</sub> обладает кристалл LiNbO<sub>3</sub>:Zn(4.54 мол. % ZnO в кристалле), выращенный из II-го концентрационного участка. Если на концентрационных участках I и II наблюдается слабая зависимость T<sub>c</sub> от концентрации оксида цинка, то на III концентрационном участке T<sub>c</sub> возрастает с увеличением концентрации легирующего компонента почти на 70°C (прил. 2.2). Это подтверждает существенное изменение свойств расплава и, следовательно, структуры и свойств кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Zn, выращенных из III-го концентрационного участка, для которых характерно классическое увеличение концентрации легирующей добавки в кристалле от ее концентрации в расплаве (прил. 2.1). Кристаллы LiNbO<sub>3</sub>:Zn, выращенные из III-го концентрационного участка, имеют K<sub>эф</sub> << 1 и характеризуются классическим распределением примеси, т.е. увеличением ее концентрации от конуса к торцу кристалла (табл. 2.5). По этой причине кристаллы, выращенные из III-го концентрационного участка, обладают высокой склонностью к растрескиванию и содержат большое количество структурных дефектов [129].

Согласно данным работ [3, 129, 188, 194] кристаллы LiNbO<sub>3</sub>:Zn прямого легирования расплава, относящиеся к концентрационным участкам I и II, помимо высокой концентрационной однородности, характерной для расплавов с K<sub>эф</sub> = 1, отличаются достаточно высокой стойкостью к оптическому повреждению. Данный факт можно объяснить следующим.

В соответствии с представлениями, развитыми в работе [28], на концентрационных участках I и II в расплаве максимальна электрохимическая активность только определенных ионных комплексов, обеспечивающих при отличном от единицы коэффициенте  $K_{\text{оэф}}$  постоянство состава кристалла вдоль оси выращивания при закристаллизовавшейся доле расплава  $\leq 20\%$ . Вероятно, при дальнейшем увеличении концентрации ZnO в расплаве доля таких комплексов уменьшается и становится меньше критической. При этом в расплаве возникают другие типы комплексов, приводящие к резкому изменению его физико-химических свойств, что проявляется в резком уменьшении  $K_{\text{оэф}}$  на концентрационном участке III и в появлении аномалии в виде концентрационного порога при концентрации  $\sim 6.76$  мол. % ZnO в расплаве. Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , выращенные из расплавов с концентрациями ZnO больше 6.76 мол. %, согласно данным работ [3, 129, 188], имеют  $K_{\text{оэф}}$  существенно меньше единицы ( $K_{\text{оэф}}=0.66-0.68$ , участок III) и характеризуются классически неоднородным распределением примеси вдоль оси роста, т.е. увеличением ее концентрации от конуса к торцу кристалла, табл. 2.5.

### **3.2 Проявление пороговых эффектов и особенностей упорядочения структурных единиц в спектрах КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-5.84 мол. % ZnO в кристалле), полученных по разным технологиям**

Представляло интерес выяснить, как наличие трёх концентрационных участков (I, II, III), описанные выше, и особенности поведения оценочного коэффициента  $K_{\text{оэф}}$  в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  в зависимости от концентрации цинка проявляются в структуре выращенных кристаллов. Спектры КРС, дающие информацию о собственных частотах колебаний кристаллической решетки, чрезвычайно чувствительны к изменению взаимодействий между структурными единицами кристалла, к процессам перестройки структуры кристалла и к процессам порядок-беспорядок. Особой чувствительностью параметры спектральных линий обладают к процессам разупорядочения катионной подрешетки и к деформации кислородных октаэдров  $O_6$  кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , происходящим при изменении его состава [98].

На рис. 3.2 приведены спектры КРС исследованных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  в диапазоне  $100-1000 \text{ см}^{-1}$  в геометриях рассеяния  $Y(ZZ)Y$  (активны  $A_1(\text{TO})$  фононы) и  $Y(ZX)Y$  (активны  $E(\text{TO})$  фононы). В диапазоне  $150-900 \text{ см}^{-1}$  в спектре КРС проявляются линии, соответствующие фундаментальным колебаниям структурных единиц катионной подрешетки и кислородных октаэдров кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . На рис. 3.3 приведены фрагменты спектров КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  в геометриях рассеяния  $Y(ZZ)Y$  и  $Y(ZX)Y$ , соответственно. Для сравнения на рис. 3.2 и 3.3 приведены также спектры КРС номинально чистых стехиометрического и конгруэнтного кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . Основные параметры линий спектров КРС монокристаллов

$\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0.04-5.84 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) в сравнении с номинально чистыми монокристаллами  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  приведены в приложении 3 (прил. 3.1).

Из рис. 3.2 и 3.3 видно, что с изменением концентрации  $\text{Zn}$  в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  наблюдаются изменения во всем спектре: в области двухчастичных состояний акустических фононов ( $100\text{--}150\text{ см}^{-1}$ , рис. 3.3 (а)), в области колебаний катионов, находящихся в кислородных октаэдрах  $\text{BO}_6$  ( $\text{B} = \text{Nb, Li}$ , легирующий катион) ( $200\text{--}300\text{ см}^{-1}$ , рис. 3.3 (б)), а также в области колебаний атомов кислорода кислородных октаэдров ( $500\text{--}900\text{ см}^{-1}$ , рис. 3.3 (в)).

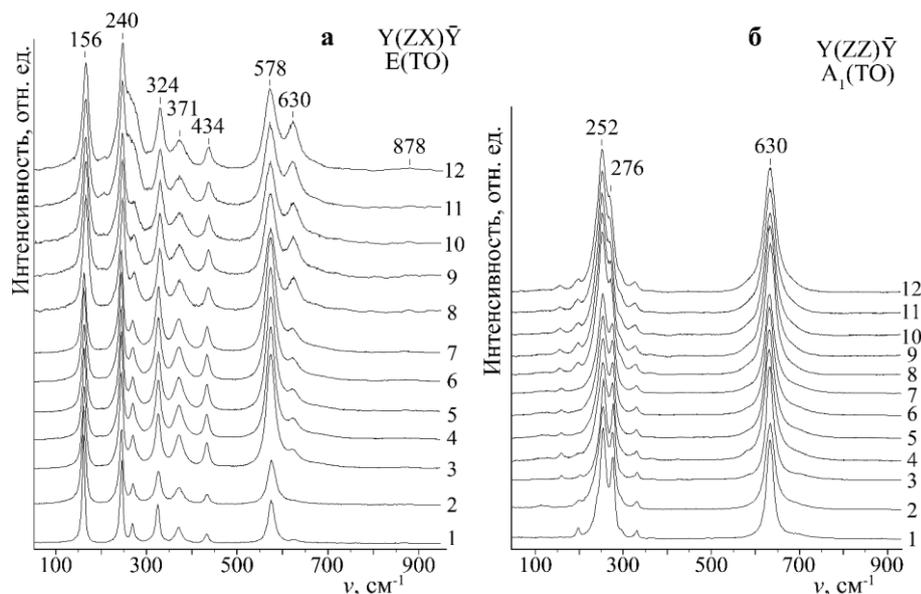


Рисунок 3.2 – Спектры комбинационного рассеяния света номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (1),  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ (2) и кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04(3), 0.07(4), 1.19(5), 1.39(6), 2.01(7), 3.43(8), 3.95(9), 5.19<sup>II</sup>(10), 5.19<sup>III</sup>(11) и 5.84(12) мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава, в геометриях рассеяния  $\text{Y}(\text{ZX})\text{Y}$  (а) и  $\text{Y}(\text{ZZ})\text{Y}$  (б)

Полученные данные свидетельствуют о том, что при изменении состава кристалла происходит изменение порядка чередования основных, легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла, «возмущение» октаэдров  $\text{O}_6$  и изменение резонансного взаимодействия фундаментальных колебаний с частотами 274 и 254  $\text{см}^{-1}$   $\text{A}_1(\text{TO})$  с двухчастичными состояниями акустических фононов. При этом изменяются только ширины и интенсивности спектральных линий, соответствующие фундаментальным колебаниям решётки, а их частоты остаются постоянными, рис. 3.2, что свидетельствует о малости влияния эффектов изменения вторичной структуры, возникающих при изменении концентрации легирующих катионов  $\text{Zn}^{2+}$  на квазиупругие постоянные решетки кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Однако частоты, соответствующие двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю, заметно изменяются, рис. 3.3 (а). Этот факт свидетельствует о

заметном влиянии фундаментальных колебаний  $A_1(TO)$  типа симметрии с частотами 274 и 254  $\text{см}^{-1}$  на двухчастичные состояния акустических фононов.

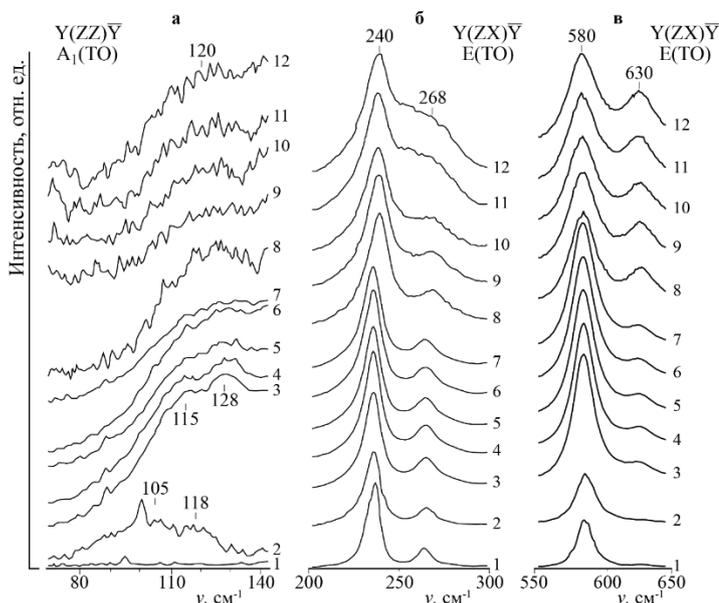
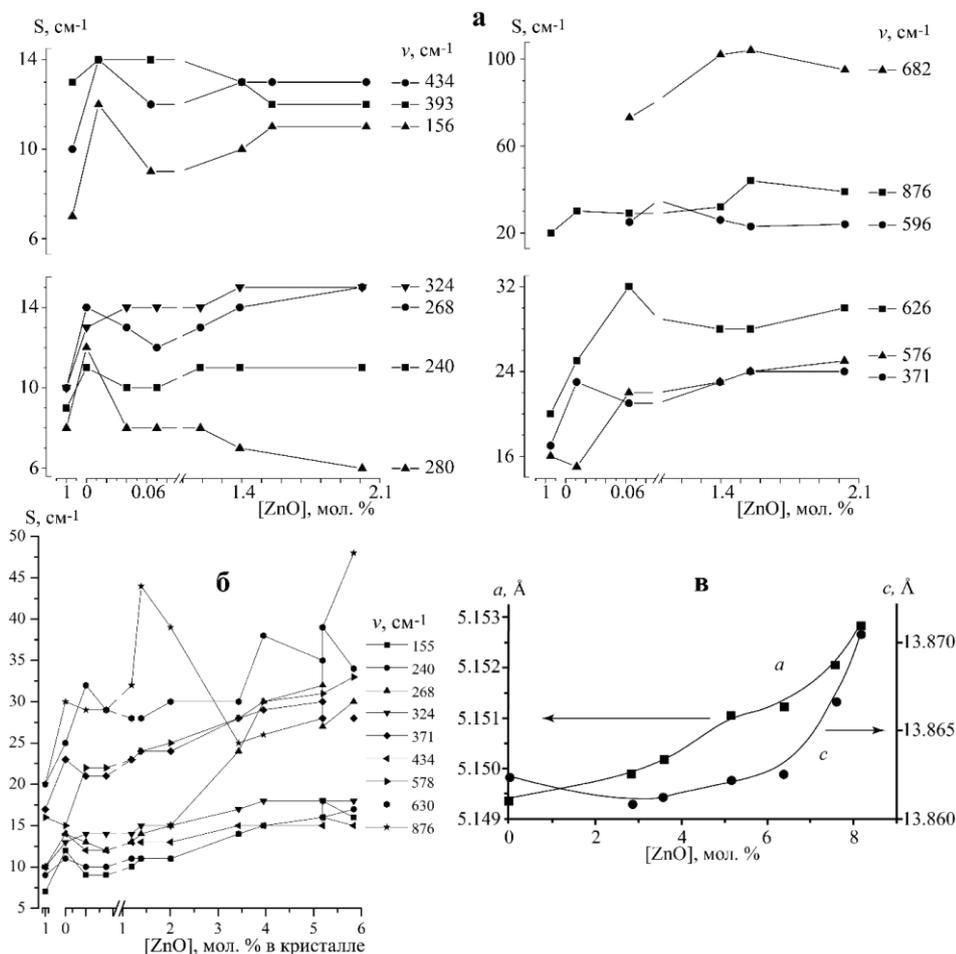


Рисунок 3.3 – Фрагменты спектров КРС номинально чистых монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  (1),  $\text{LiNbO}_3$  (2) и кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0.04(3), 0.07(4), 1.19(5), 1.39(6), 2.01(7), 3.43(8), 3.95(9), 5.19<sup>II</sup>(10), 5.19<sup>III</sup>(11) и 5.84(12) мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава, в геометриях рассеяния  $Y(ZZ)Y$  (а) и  $Y(ZX)Y$  (б, в)

Хорошо известно, что легирование конгруэнтного кристалла ниобата лития катионами  $\text{Zn}^{2+}$  приводит к изменению поляризуемости кислородно-октаэдрических кластеров  $\text{NbO}_6$ , параметров кристаллической решётки кристалла и электрооптических характеристик [98, 114, 141, 193, 195, 226-230]. Коэффициенты линейного электрооптического эффекта в монокристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  меньше, чем в конгруэнтном кристалле и обнаруживают минимум при концентрациях  $\sim 2-3$  мол. %  $\text{Zn}^{2+}$  и максимум при  $\approx 7$  мол. %  $\text{ZnO}$  [98, 114]. При концентрации  $\text{Zn}^{2+}$  выше 7 мол. %  $\text{ZnO}$  эффект фоторефракции мал и при дальнейшем увеличении концентрации цинка практически не изменяется [98, 114]. При этом в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(>7$  мол. %  $\text{ZnO})$  полностью отсутствуют дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , а катионы  $\text{Zn}^{2+}$  в определённых пропорциях занимают основные позиции катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$  [98, 114].

Представляет интерес выяснить особенности концентрационной перестройки структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  до первой пороговой концентрации  $\text{Zn}^{2+}$ , т.е. в области концентраций 0-2 мол. %  $\text{Zn}^{2+}$  [114], где происходит наибольшее изменение (уменьшение) эффекта фоторефракции [98]. В области концентраций 0-3 мол. %  $\text{Zn}^{2+}$  эффект фоторефракции уменьшается с  $3.1 \cdot 10^2$  до  $6.6 \cdot 10^2$   $\text{Вт}/\text{см}^2$ , а в области концентраций 5-7 мол. %  $\text{Zn}^{2+}$  – с  $7.1 \cdot 10^2$  до  $9.8 \cdot 10^2$   $\text{Вт}/\text{см}^2$  [98]. Таким образом, наибольшее изменение эффекта фоторефракции

наблюдается в области первого концентрационного порога, а наименьший эффект фоторефракции – в области второго концентрационного порога.



**Рисунок 3.4** – Зависимость ширин ( $s$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) некоторых линий в спектрах КРС (а, б) и параметров  $a$  и  $c$  (в) элементарной ячейки кристалла от концентрации цинка в номинально чистых кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ : $\text{Zn}_{\text{стех}}$ (1),  $\text{LiNbO}_3$ : $\text{Zn}_{\text{конг}}$ (0) и кристаллах: а –  $\text{LiNbO}_3$ : $\text{Zn}$ (0.04, 0.07, 1.19, 1.39 и 2.01 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле); б –  $\text{LiNbO}_3$ : $\text{Zn}$ (0.04, 0.07, 1.19, 1.39, 2.01, 3.43, 3.95, 5.19<sup>II</sup>, 5.19<sup>III</sup> и 5.84 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле). Рис. 3.4 (а) – данные работ [194, 211], рис. 3.4 (б) – данные работы [1], рис. 3.4 (в) – данные работы [98]. Кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ : $\text{Zn}$ (0.04-5.84 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) получены по технологии прямого легирования расплава

Необходимо отметить, что концентрационные зависимости ширин многих линий в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3$ : $\text{Zn}$  имеют минимум в области концентрации 0.07-1.39 мол. %, рис. 3.4 (а, б). Из рис. 3.4 (а, б) видно, что с увеличением концентрации  $\text{ZnO}$  в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ : $\text{Zn}$  ширины некоторых линий изменяются нелинейно: в области концентраций  $\text{Zn}^{2+}$  0.04-1.19 мол. % они уменьшаются, а затем возрастают в области концентраций 1.19-2.01 мол. %. Минимум особенно явно выражен для концентрационных зависимостей ширин линий с частотами 156,

240, 268, 371, 434, 576 и 876  $\text{cm}^{-1}$   $E(\text{TO})$ , а также 254 и 274  $\text{cm}^{-1}$   $A_1(\text{TO})$ , соответствующих колебаниям катионов  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Li}^+$  в кислородных октаэдрах и внутренним колебаниям атомов кислорода октаэдров  $O_6$ . Уменьшение ширины линий с частотами 254 и 274  $\text{cm}^{-1}$   $A_1(\text{TO})$ , соответствующих полностью симметричным колебаниям катионов  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Li}^+$  вдоль полярной оси, однозначно свидетельствует об упорядочении катионной подрешётки кристалла ниобата лития вдоль полярной оси в области концентраций  $\text{Zn}$  0.07-1.19 мол. %. При этом кислородные октаэдры становятся более совершенными, о чём свидетельствует уменьшение ширины линии с частотой 626  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей полностью симметричным  $A_1(\text{TO})$  колебаниям кислородных октаэдров  $O_6$ , рис. 3.4 (а, б).

Таким образом, в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.07\text{-}1.19 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$  существует область повышенного упорядочения структуры, когда в катионной подрешётке повышен порядок чередования основных, примесных катионов и вакансий вдоль полярной оси, а кислородные октаэдры близки к идеальным. Максимум упорядочения структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  наблюдается при концентрациях  $\text{Zn}^{2+}$  0.07-1.19 мол. %. При этом ширины линий в спектре КРС кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.07\text{-}1.19 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$  меньше, чем в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и приближаются к ширинам линий в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , рис. 3.3 (б) и 3.4 (а, б). Это свидетельствует о высоком упорядочении структурных единиц катионной подрешётки кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.07\text{-}1.19 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$  и приближении её к степени упорядочения кристалла стехиометрического состава. Похожие результаты были получены ранее по спектрам КРС для кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава, легированных  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  [98, 205, 206].

Наши спектроскопические данные для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0\text{-}2.01 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$  хорошо коррелируют с концентрационной зависимостью параметров элементарной ячейки, определённых методом рентгеноструктурного анализа [98, 161]. В области концентраций  $\text{Zn}^{2+}$  1-2 мол. % в концентрационной зависимости параметра  $c$  элементарной ячейки наблюдается минимум [98, 161]. В то время как, в соответствии с законом Вегарда, должно быть увеличение параметра  $c$  при увеличении ионного радиуса примесного катиона по сравнению с замещаемым катионом матрицы. Ионные радиусы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$  равны, соответственно, 0.74, 0.68 и 0.68 Å [98].

Наличие области повышенного упорядочения структурных единиц катионной подрешётки в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  подробно рассмотрено в работах [209, 211]. Известно, для кристалла ниобата лития конгруэнтного состава в качестве основных дефектов выступают катионы ниобия, локализованные в положении катионов лития ( $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ) [98, 99]. По соображениям электронейтральности образование одного дефекта  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$  приводит к формированию в структуре кристалла четырёх дефектов в виде вакантных кислородных октаэдров ( $\text{V}_{\text{Li}}$ ).

Внедрение в структуру конгруэнтного кристалла легирующих катионов  $Zn^{2+}$  приводит к вытеснению дефектов  $Nb_{Li}$ , что является энергетически выгодно [98]. Малые концентрации катионов  $Zn^{2+}$ , вытесняя катионы  $Nb^{5+}$  из литиевых октаэдров, т.е. снижая концентрацию дефектов  $Nb_{Li}$ , упорядочивают чередование основных катионов (Li, Nb) и вакансий (V) вдоль полярной оси и уменьшают дефектность кристалла по отношению к вакантным литиевым октаэдрам [98, 211, 231]. С другой стороны, внедрение легирующего катиона  $Zn^{2+}$  в вакантный кислородный октаэдр идеальной структуры, помимо уменьшения литиевых вакансий, приводит к дополнительному увеличению дефектности структуры вследствие нарушения существующего порядка чередования основных катионов (Li, Nb) и вакансий (V) вдоль полярной оси кристалла [211].

При легировании кристаллов ниобата лития катионами цинка конкурируют два механизма, обладающие противоположным влиянием на катионную подрешётку кристалла [209, 211]. Упорядочивающий механизм приводит к упорядочению основных катионов (Li, Nb) вдоль полярной оси кристалла и уменьшению вакансий катионов. В свою очередь разупорядочивающий механизм приводит к нарушению порядка чередования основных катионов (Li, Nb) вдоль полярной оси примесными катионами  $Zn^{2+}$ . Важно отметить, что упорядочивающий механизм преобладает при малых концентрациях цинка и способствует уменьшению ширин спектральных линий в спектре КРС и параметра  $c$  элементарной ячейки. В свою очередь разупорядочивающий механизм начинает преобладать с повышением концентрации легирующих катионов  $Zn^{2+}$ , что прослеживается по увеличению ширины спектральных линий и параметра  $c$  элементарной ячейки кристалла, рис. 3.4 (в).

Таким образом, можно утверждать, что варьируя концентрацию катионов цинка можно осуществить плавное воздействие на упорядочение катионной подрешётки кристалла  $LiNbO_3:Zn$ , что является чрезвычайно важным при разработке технологий получения кристаллов высокого оптического качества с заданными характеристиками.

Существенно отметить то, что каких-либо явно выраженных аномалий в концентрационном поведении ширин и интенсивностей линий в области концентрационного порога  $\sim 6.76$  мол. % ZnO нами не обнаружено. Для диапазона ( $\sim 4.02$ - $8.91$  мол. % ZnO в расплаве) в пределах ошибок эксперимента ширины большинства линий увеличиваются в большинстве своём линейно, а интенсивности линий остаются практически постоянными. Исключение составляет с увеличением концентрации цинка в кристалле аномальное и скачкообразное поведение интенсивности и ширины линии с частотой  $630\text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям атомов кислорода  $A_1(TO)$  типа симметрии в кислородных октаэдрах  $O_6$ , и интенсивность линии с частотой  $120\text{ см}^{-1}$   $A_1(TO)$ , соответствующей двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным

нулю [98],<sup>1</sup> рис. 3.2 и 3.3 (а). Полученные данные свидетельствуют о том, что при увеличении концентрации цинка в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  выше концентрационного порога  $\sim 6.76$  мол. %  $\text{ZnO}$  в целом происходит увеличение беспорядка в чередовании основных, легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла и «возмущение» октаэдров  $\text{O}_6$ .

Вклад в увеличение ширины линий в спектре КРС при изменении состава кристалла  $\text{LiNbO}_3$  при постоянной температуре вносят, прежде всего, эффекты разупорядочения структуры [98, 232]. Вклад в изменение интенсивности линий вносят эффекты разупорядочения структуры и эффект фоторефракции [98, 232]. Необычным является существенное возрастание в спектре, в геометрии рассеяния  $Y(ZX)Y$ , интенсивности линии с частотой  $630 \text{ см}^{-1}$  при увеличении концентрации цинка в кристалле, рис. 3.2 (а). В то же время интенсивность и ширина этой линии в спектре в геометрии рассеяния  $Y(ZZ)Y$  в своем поведении не испытывают аномалий, рис. 3.2 (б). Линия с частотой  $630 \text{ см}^{-1}$   $A_1(\text{TO})$ , согласно правилам отбора [98, 232], запрещена в геометрии рассеяния  $Y(ZX)Y$ . В геометрии  $Y(ZX)Y$  должны проявляться колебания только  $E(\text{TO})$ -типа симметрии, а в геометрии рассеяния  $Y(ZZ)Y$  – колебания только  $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии. Однако, вследствие наличия эффекта фоторефракции, в геометрии  $Y(ZX)Y$  в спектре фоторефрактивного кристалла  $\text{LiNbO}_3$  с интенсивностью, пропорциональной величине эффекта фоторефракции, дополнительно проявляются колебания  $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии, запрещенные правилами отбора для геометрии рассеяния  $Y(ZX)Y$  [98]. Из рис. 3.2(а) и 3.5 видно, что интенсивность линии с частотой  $630 \text{ см}^{-1}$  существенно и скачкообразно возрастает при увеличении концентрации цинка в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ . В данном случае наиболее удобно использовать относительную интенсивность ( $I_{\text{отн}}$ ), определяемую по формуле:

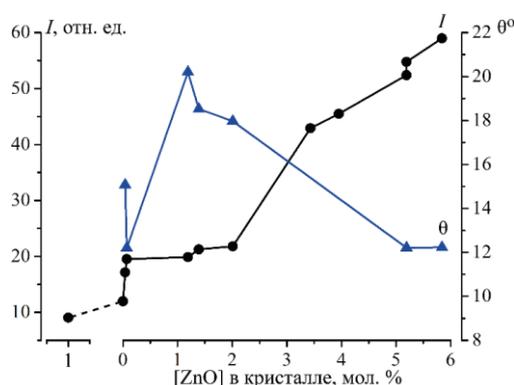
$$I_{\text{отн}} = I_{630}/I_{580} \quad (3.1),$$

поскольку для кристаллов с низким эффектом фоторефракции интенсивность линии с частотой  $580 \text{ см}^{-1}$  ( $E(\text{TO})$ ) не изменяется при изменении эффекта фоторефракции [189, 234-236]. Из рис. 3.5 видно, что наименьшее значение относительная интенсивность линии с частотой  $630 \text{ см}^{-1}$  имеет в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , а наибольшее – в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (5.84 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле). Причем интенсивность этой линии для всего исследованного диапазона (0.04-5.84 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) возрастает с увеличением концентрации  $\text{Zn}^{2+}$  в кристалле. Обнаруженное нами увеличение интенсивности «запрещенной» линии с частотой  $630 \text{ см}^{-1}$   $A_1(\text{TO})$  не может быть обусловлено увеличением эффекта фоторефракции в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  с увеличением концентрации  $\text{Zn}^{2+}$ . Чтобы максимально

---

<sup>1</sup>Согласно данным работы [233], малоинтенсивная линия с частотой  $120 \text{ см}^{-1}$  может соответствовать также моде псевдоскалярного типа  $A_2$ , запрещенной правилами отбора для точечной группы  $C_{3v}$ . Это колебание может проявляться в спектре КРС вследствие понижения локальной точечной симметрии кристаллов ниобата лития от  $C_{3v}$  до  $C_3$  из-за разворота треугольников  $\text{O}_3$  вследствие присутствия легирующих добавок в реальных кристаллах.

исключить влияние эффекта фоторефракции на спектр КРС, в наших экспериментах специально использовалось излучение малой мощности (3 мВт). Кроме того, надежно установлено, что при увеличении концентрации ZnO в кристалле LiNbO<sub>3</sub>:Zn до пороговых значений эффект фоторефракции существенно уменьшается [83, 98, 114, 141, 161, 191-195, 210]. Об уменьшении эффекта фоторефракции в исследованных нами кристаллах свидетельствует также уменьшение угла  $\theta$  раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС с увеличением концентрации ZnO в кристалле LiNbO<sub>3</sub>:Zn (рис. 3.5). Таким образом, только процессы разупорядочения структуры кристалла LiNbO<sub>3</sub>:Zn с увеличением концентрации ZnO приводят к увеличению интенсивности запрещенной линии с частотой 630 см<sup>-1</sup> A<sub>1</sub>(TO).



*Рисунок 3.5* – Концентрационные зависимости интенсивности ( $I$ , отн. ед.) линии с частотой 630 см<sup>-1</sup> в спектре КРС и угла раскрытия спекл-структуры ФИРС ( $\theta$ ) номинально чистых кристаллов LiNbO<sub>3</sub>стех, LiNbO<sub>3</sub>конг и кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Zn(0.04-5.84 мол. % ZnO в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава

В спектре КРС кристалла LiNbO<sub>3</sub>:Zn ширины линий с частотами 630 и 876 см<sup>-1</sup>, отвечающие, соответственно, колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров структуры A<sub>1</sub>(TO)-типа симметрии и валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода A<sub>1</sub>(LO)-типа симметрии [98, 208], испытывают (по сравнению с ширинами остальных линий) наиболее сильную концентрационную зависимость и наиболее сильные изломы (рис. 3.2, рис. 3.4, рис. 3.5 и рис. 3.6). Такое поведение ширины линий обусловлено анизотропным расширением кислородных октаэдров преимущественно вдоль полярной оси возможно вследствие того, что ионный радиус катионов Zn<sup>2+</sup> (0.74 Å) больше ионных радиусов основных катионов Li<sup>+</sup> и Nb<sup>5+</sup> (0.68 и 0.68 Å, соответственно) [98]. При этом изломы в концентрационном поведении ширины линий могут быть обусловлены изменением механизма вхождения легирующих катионов Zn<sup>2+</sup> в катионную подрешетку кристалла вблизи пороговых концентраций вследствие перераспределения основных, легирующих катионов и вакансий по октаэдрам. Наши данные подтверждают результаты рентгеноструктурного анализа об анизотропном (преимущественно

вдоль полярной оси) расширению элементарной ячейки кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  при увеличении концентрации  $\text{Zn}^{2+}$  [39, 98, 114, 141, 193]. Однако обнаруженное нами количество изломов в концентрационном поведении ширины линий с частотами  $630 \text{ см}^{-1}$   $A_1(\text{TO})$  и  $876 \text{ см}^{-1}$   $A_1(\text{LO})$  (пять изломов [3], рис. 3.4 (б)) существенно превышает количество порогов (3.95 и  $5.19^{\text{II}}$  мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), известных из литературных данных [114, 129, 188]. По этой причине, для более корректной интерпретации полученных данных зависимость ширины основных линий в спектрах КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0.04-5.84 мол. % в кристалле) от концентрации  $\text{ZnO}$  в кристалле, рис. 3.4 (б), была перестроена в координатах, где по оси абсцисс были отложены номера кристаллов, рис. 3.6, поскольку кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  ( $5.19^{\text{II}}$  и  $5.19^{\text{III}}$  мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), выращенные из расплавов разного состава, обладают одинаковой концентрацией  $\text{ZnO}$  в кристалле. Это приводит к наложению зависимостей ширины спектральных линий данных кристаллов, рис. 3.4 (б). Таким образом, есть основания полагать, что в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  существуют ещё три слабовыраженных порога при 1.39, 3.43 и  $5.19^{\text{III}}$  мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле, рис. 3.6 (а, б). При этом наличие в области основного концентрационного порога ( $\sim 6.76$  мол. %  $\text{ZnO}$  в расплаве) значительного разупорядочения катионной подрешетки вдоль полярной оси при легировании подтверждает также заметное уширение линий с частотами  $252$  и  $276 \text{ см}^{-1}$ , отвечающих полносимметричным ( $A_1(\text{TO})$ ) колебаниям катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$  вдоль полярной оси, рис. 3.4 (б).

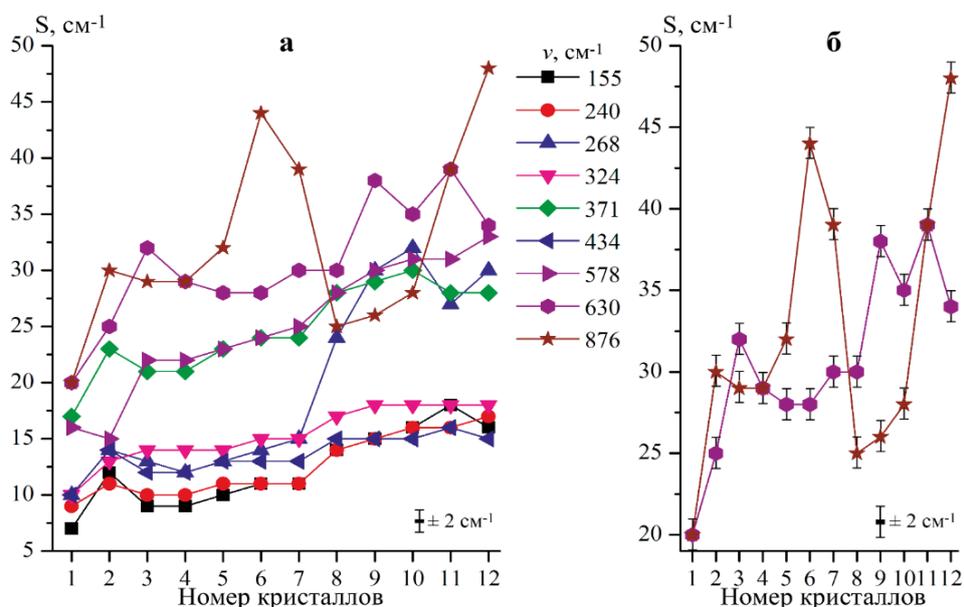


Рисунок 3.6 – Концентрационные зависимости ширины ( $S, \text{см}^{-1}$ ) некоторых линий (а) и линий с частотами  $630$  и  $876 \text{ см}^{-1}$  (б), соответственно, в спектрах КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{стех}(1)$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{конг}(2)$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0.04(3), 0.07(4), 1.19(5), 1.39(6), 2.01(7), 3.43(8), 3.95(9),  $5.19^{\text{II}}$ (10),  $5.19^{\text{III}}$ (11) и 5.84(12) мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава, в геометрии рассеяния  $Y(\text{ZX})Y$

Монокристаллы  $\text{LiNbO}_3$  с содержанием  $\text{ZnO}$  между пороговыми значениями  $\sim 4.0$  и  $\sim 7.0$  мол. %  $\text{ZnO}$  в расплаве (3.43-4.76 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), согласно работам [129, 188], являются композиционно и оптически однородными. Согласно [114], концентрации  $\text{Zn}$  в кристалле ниобата лития  $\sim 3$  мол. % соответствует первый концентрационный порог, при котором обнаруживаются аномалии ряда оптических свойств. В частности, при указанной концентрации  $\text{Zn}$  на концентрационной зависимости коэффициентов линейного электрооптического эффекта имеется минимум [98]. Объясняется этот факт тем, что концентрация  $\text{Zn} \sim 3$  мол. % в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  соответствует существенному замещению дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  катионами  $\text{Zn}$  и минимуму концентрации  $\text{Li}$ -вакансий. Предположено, что уменьшение концентрации  $\text{Li}$ -вакансий в структуре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  приводит к меньшей способности деформирования кислородных октаэдров благодаря увеличению жесткости решетки [114]. Согласно работам [160, 237], электрооптические свойства кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  определяются деформацией и поляризуемостью кластеров  $\text{MeO}_6$  ( $\text{Me} - \text{Li}, \text{Nb}$ , примесный катион). Из серии монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (3.43-5.84 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученных по единой технологии прямого легирования расплава, в области колебаний атомов кислорода в кислородных октаэдрах ( $500-900 \text{ см}^{-1}$ ) линии спектра КРС имеют наименьшую ширину для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (3.43 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), по сравнению с другими кристаллами  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  из этой серии, прил. 3.1. В [114] постепенное увеличение электрооптических коэффициентов при  $\sim 3.0-7.6$  мол. %  $\text{ZnO}$  в кристаллах ниобата лития связывают с увеличением числа  $\text{Li}$ -вакансий, а резкое уменьшение электрооптических коэффициентов при  $[\text{ZnO}] > 7.69$  мол. % с исчезновением  $V_{\text{Li}}$ .

Таким образом, по результатам исследования спектров КРС, а также по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) [39], можно сделать вывод о том, что структура кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , полученных по технологии прямого легирования расплава, в области концентраций  $\sim 3.95-4.54$  мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле характеризуется упорядоченной катионной подрешеткой и отсутствием (как и в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ) основных структурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , являющихся наиболее глубокими электронными ловушками.

При дальнейшем увеличении концентрации  $\text{Zn}$  в структуре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  до 5.19 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле, согласно результатам РСА [39], появляются дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . При этом в структуре данных кристаллов отсутствуют литиевые вакансии [39]. Такой кристалл можно описать формулой  $[\text{Li}_{0.94}\text{Zn}_{0.04}\text{Nb}_{0.01}]\text{NbO}_3$ . Межатомные расстояния  $\text{Nb}-\text{O}$ ,  $\text{Li}-\text{O}$ ,  $\text{Nb}-\text{Zn}$  практически совпадают с таковыми для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (4.54 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), а расстояния  $\text{Nb}_2-\text{O}$  ( $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{O}$ ) с соответствующими расстояниями в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  [39]. На рис. 3.7 показаны связи между октаэдрами и указаны округленные значения расстояний металл-

кислород для конгруэнтного кристалла. Длины связи одинаковы у трех атомов кислорода, связывающих между собой октаэдры  $\text{LiO}_6$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_6$ , и они больше, чем у трех остальных, рис. 3.7.

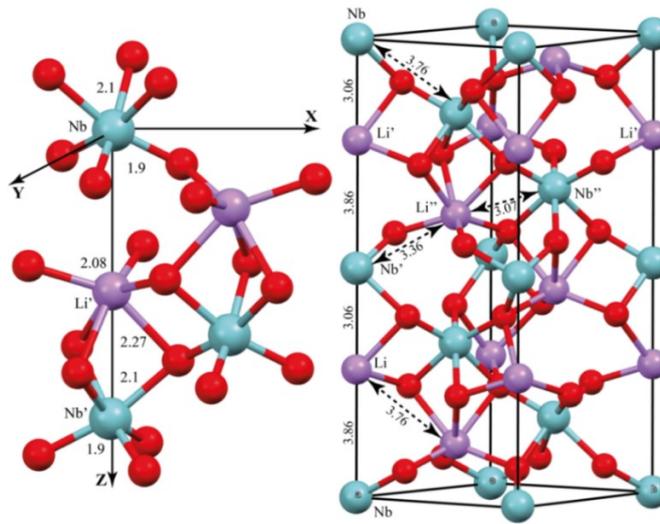


Рисунок 3.7 – Мотив соединения октаэдров и расположение атомов в элементарной ячейке кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . На рисунке показан характер чередования коротких и длинных расстояний Nb-Li( $\text{Zn}$ ,  $\text{Nb}_2$ ) [4, 39, 130]

Таким образом, исчезновение Li-вакансий в структуре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , полученных по технологии прямого легирования расплава, наблюдается при гораздо меньшей концентрации  $\text{ZnO}$  (4.76 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле). Соответственно постепенное увеличение электрооптических коэффициентов при ~3.0-7.6 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристаллах ниобата лития необходимо связывать не с увеличением числа Li-вакансий. Из анализа данных, полученных методом полнопрофильного PCA [39] следует, что с увеличением концентрации цинка в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ , полученных по технологии прямого легирования расплава, до 4.76 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле, периоды  $a$  и  $c$  элементарной ячейки уменьшаются и, как следствие, уменьшается ее объем. При дальнейшем росте концентрации  $\text{ZnO}$  в кристалле до 5.19 мол. % происходит возрастание значений периодов и объема элементарной ячейки [39]. Однако искажений кислородной подрешетки (октаэдров  $\text{O}_6$ ) при увеличении концентрации  $\text{Zn}$  в исследованных кристаллах не наблюдается, рис. 3.6 и прил. 3.1. Координаты атомов кислорода не изменяются, межатомные расстояния в искаженных октаэдрах  $\text{LiO}_6$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_6$  практически равны расстояниям в конгруэнтном кристалле ниобата лития. Атомы  $\text{Zn}$  вносят в подрешетку лития искажения, аналогичные искажениям, создаваемым атомами  $\text{Nb}_2$  в конгруэнтном кристалле ниобата лития. Координаты  $z$  атомов  $\text{Zn}$  и  $\text{Nb}_2$  совпадают для всех исследованных кристаллов и отличаются от соответствующей координаты лития в кислородном октаэдре [237]. В значениях ширин линий спектров КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (3.43-5.84 мол. %  $\text{ZnO}$  в

кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава, также не наблюдается значительных отличий, прил. 3.1, за исключением ширины линии с частотой  $876 \text{ см}^{-1}$ , рис. 3.6. Эта линия соответствует валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода в октаэдрах. Очевидно, что увеличение содержания Zn в структуре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(3.43\text{-}5.84 \text{ мол. \% ZnO}$  в кристалле) не приводит к заметным искажениям в катионных и кислородной подрешетках, однако приводит к изменению характера связи в мостике B-O-B (B = Nb, Li, Zn). Вероятно, изменением ионного вклада в эту связь при легировании Zn кристаллов ниобата лития можно объяснить постепенное увеличение электрооптических коэффициентов при  $\sim 3.0\text{-}7.6 \text{ мол. \% ZnO}$  в кристаллах ниобата лития, обнаруженное в работах [39, 114].

В то же время снижение интенсивности линии с частотой  $120 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю, при изменении концентрации цинка в кристалле может указывать на явное проявление эффектов упорядочения структурных единиц катионной подрешетки при некоторых концентрациях цинка, рис. 3.3 (а). Надежно установлено [98, 238], что в спектре стехиометрического кристалла ( $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]=1$ ), отличающегося наиболее упорядоченной катионной подрешеткой, а также отсутствием основных структурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (катионов  $\text{Nb}^{5+}$ , находящихся в позициях катионов  $\text{Li}^+$ ) и максимально низким по сравнению с кристаллами других составов резонансным взаимодействием двухчастичных состояний акустических фононов  $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии с суммарным волновым вектором, равным нулю, с наиболее низкочастотными фундаментальными фононами  $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии ( $254$  и  $274 \text{ см}^{-1}$ ), линия в области  $120 \text{ см}^{-1}$  отсутствует, рис. 3.3 (а). В спектре конгруэнтного кристалла высокой степени структурного совершенства, вследствие улучшения правил отбора по волновому вектору суммарных акустических фононов  $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии [98, 238], линия с частотой  $120 \text{ см}^{-1}$  расщеплена на две линии с частотами  $105$  и  $118 \text{ см}^{-1}$ , рис. 3.3 (а). Из рис. 3.3 (а) видно также, что частоты компонент расщепления в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  существенно повышены и составляют  $115$  и  $128 \text{ см}^{-1}$ . При этом интенсивность этой линии в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  скачкообразно ведет себя с увеличением концентрации катионов  $\text{Zn}^{2+}$  в кристалле, рис. 3.3 (а). Интенсивность линии уменьшается в ряду кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\text{-}2.01 \text{ мол. \% ZnO})$ , увеличивается в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(3.43 \text{ мол. \% ZnO})$ , практически равна нулю в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(3.95 \text{ мол. \% ZnO})$  и затем увеличивается в ряду кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(3.95\text{-}5.84 \text{ мол. \% ZnO})$ , рис. 3.3 (а), т.е. меняется скачкообразно и синхронно с изменением интенсивности линии  $630 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.5).

Факт уменьшения интенсивности линии с частотой  $120 \text{ см}^{-1}$  в спектре КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.01 \text{ мол. \% ZnO})$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(3.95 \text{ мол. \% ZnO})$ , полученных по технологии прямого легирования расплава, свидетельствует об увеличении степени упорядочения

структурных единиц катионной подрешетки в этих кристаллах и приближении ее к степени упорядочения в стехиометрическом кристалле. Уменьшение интенсивности линии с частотой  $120 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует также и об уменьшении количества дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  в кристалле при его легировании катионами  $\text{Zn}^{2+}$  и уменьшении вследствие этого резонансного ангармонического взаимодействия наиболее низкочастотных фундаментальных колебаний  $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии ( $252$  и  $276 \text{ см}^{-1}$ ) с двухчастичными акустическими возбуждениями  $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии, механизм которого подробно обсуждается в обзоре [239]. При этом в зависимости от величины этого взаимодействия можно изменять степень смешивания однофононных (оптических) и многофононных (акустических) состояний  $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии, а с ней и характер спектра в области  $120 \text{ см}^{-1}$ .

Из рис. 3.2, 3.4 и 3.6 следует также, что наиболее оптимальный концентрационный диапазон катионов цинка для выращивания оптически и композиционно однородных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , полученных по технологии прямого легирования расплава, обладающих минимальной концентрацией дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и отличающихся низким эффектом фоторефракции, находится в диапазоне концентраций  $\text{ZnO}$  в расплаве от  $4.02$  до  $6.76$  мол. %. Необходимо также отметить, что интенсивность линии с частотой  $120 \text{ см}^{-1}$ , согласно данным работы [240], связана с акустической добротностью кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Чем выше акустическая добротность, тем меньше интенсивность этой линии, что вполне объяснимо увеличением структурного совершенства кристалла вследствие уменьшения в нем количества прежде всего основных структурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ .

### **3.3 Коноскопические картины монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\text{-}5.19 \text{ мол. \% ZnO}$ в кристалле), полученных по разным технологиям**

При малой интенсивности лазерного излучения ( $1 \text{ мВт}$ ) его влияние на фоторефрактивный кристалл минимально, по причине чего отличия коноскопических картин реальных кристаллов от идеальных будут обусловлены преимущественно структурной и композиционной неоднородностью, связанной, в частности, с неравномерным распределением в объеме кристалла легирующих катионов  $\text{Zn}^{2+}$  в процессе роста кристалла. С увеличением интенсивности лазерного излучения в фоторефрактивном кристалле будут проявляться искажения, вызванные фоторефрактивным эффектом и лазерно-индуцированными дефектами, наведёнными действием лазерного луча.

В большинстве случаев коноскопические картины при мощности  $1 \text{ мВт}$  (плотность мощности  $0.14 \text{ мВт/мм}^2$ ) для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04, 0.07, 1.19, 1.39, 2.01 \text{ и } 5.19^{\text{II}} \text{ мол. \% ZnO}$  в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава, соответствуют картине одноосного оптически однородного кристалла. Однако с увеличением концентрации  $\text{Zn}$

в кристалле для некоторых образцов проявляются признаки, характерные для аномальной оптической двуосности: деформация «мальтийского креста» со сдвигом фрагментов в горизонтальном направлении от центра и отличие от  $90^\circ$  углов между его ветвями. Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (1.19, 1.39, 2.01 и  $5.19^{\text{II}}$  мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) на коноскопических картинах, полученных при малой мощности лазерного излучения, проявляется асимметрия интенсивности изохром в горизонтальном и вертикальном положениях и их «наложение» друг на друга, что может быть связано с незначительным и плавным снижением композиционной и структурной однородностей кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , полученных по технологии прямого легирования расплава, возникающей из-за неравномерного распределения катионов цинка вдоль полярной оси кристаллов.

Появление аномальной оптической двуосности при мощности  $P = 90$  мВт (плотность мощности  $12.74$  мВт/мм<sup>2</sup>) в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (1.19 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученного по технологии прямого легирования расплава, может быть обусловлено существованием локальных микрообластей и кластеров в кристалле, обладающих двулучепреломлением. Искажения коноскопических картин, появляющиеся дополнительно при мощности лазерного излучения  $90$  мВт, могут быть также обусловлены термостимулированным двулучепреломлением, возникающим при действии лазерного излучения [189, 241] и проявлением эффекта фоторефракции.

На рис. 3.8 представлены картины ФИРС через 60 секунд эксперимента, полученные при мощности лазерного излучения  $160$  мВт (плотность мощности  $22.65$  мВт/мм<sup>2</sup>), и коноскопические картины кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0.04- $5.19^{\text{II}}$  мол. %  $\text{ZnO}$ ), полученных по технологии прямого легирования расплава, полученные при мощности лазерного излучения  $1$  и  $90$  мВт. Из рис. 3.8 видно, что картины ФИРС и коноскопические картины кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0.04 и 0.07 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава, существенно отличаются от картин ФИРС и коноскопических картин кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  других составов. Коноскопические картины кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0.04 и 0.07 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) при мощности лазерного излучения  $1$  и  $90$  мВт практически идентичны и соответствуют картине одноосного оптически однородного кристалла: коноскопические картины чёткие, изохромы не размыты, интерференционных аномалий не наблюдается. Углы между ветвями «мальтийского креста» близки к  $90^\circ$ , изохромы обладают концентрической формой. В центре «мальтийского креста» отсутствуют признаки, характерные для аномальной оптической двуосности.

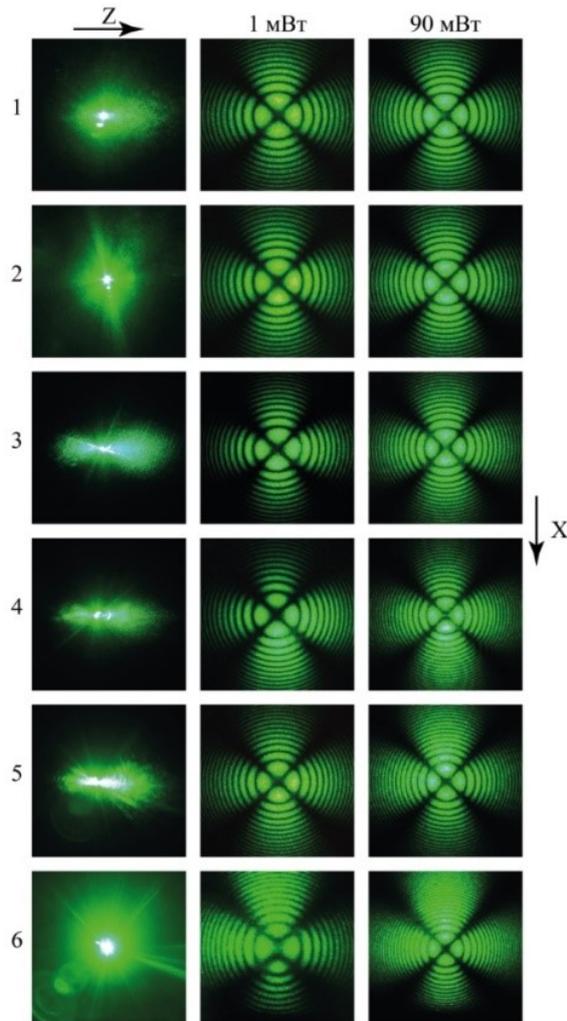


Рисунок 3.8 – Картины ФИРС и коноскопические картины кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04$  (1),  $0.07(2)$ ,  $1.19(3)$ ,  $1.39(4)$ ,  $2.01(5)$  и  $5.19^{II}(6)$  мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава. На коноскопических картинах ось  $Z$  направлена перпендикулярно плоскости рисунка [1]

Коноскопическая картина кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.19$  мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученного по технологии прямого легирования расплава, при мощности в 1 мВт характеризует кристалл как одноосный (рис. 3.8), однако при мощности в 90 мВт проявляются признаки, характерные для аномальной оптической двуосности: «мальтийский крест» деформируется в центре поля зрения со сдвигом его фрагментов в горизонтальном направлении от центра и обладает отличными от  $90^\circ$  углами между его ветвями. Не смотря на то, что изохромы приобретают слабую эллиптичность, они сохраняют правильную геометрическую форму, рис. 3.8.

Для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.39$  мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) при мощности лазерного излучения 1 мВт коноскопическая картина также соответствует одноосному кристаллу, рис. 3.8. При 90 мВт на коноскопической картине появляются значительные аномалии, такие же,

которые наблюдались для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (1.19 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), указывающие на оптическую неоднородность образца. Однако признаков аномальной оптической двуосности, в отличие от кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (1.19 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), не обнаружено, рис. 3.8. Стоит отметить, что для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (1.19 и 1.39 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) характерна асимметрия интенсивности изохром в горизонтальном и вертикальном положениях при мощности лазерного излучения 1 мВт, связанная, вероятно, с неравномерным вхождением катионов цинка в структуру кристалла, что свидетельствует о плавном снижении композиционной и структурной однородностей данных кристаллов.

Коноскопические картины кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.01 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) при мощности излучения 1 и 90 мВт соответствуют одноосному кристаллу, рис. 3.8. Однако при мощности 90 мВт наблюдается незначительное размытие «мальтийского креста» и незначительное снижение контрастности изохром в верхней левой области, рис. 3.8. Существенных искажений, вызванных эффектом фоторефракции, характерных для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (1.19 и 1.39 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.01 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) не обнаружено, что хорошо согласуется с данными ФИРС, рис. 3.8.

Легирование кристалла  $\text{LiNbO}_3$  нефоторефрактивными катионами  $\text{Zn}^{2+}$  при концентрациях выше пороговых значений приводит к подавлению фоторефрактивного эффекта не менее чем на два порядка (из-за вытеснения дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  катионами цинка) [98, 99, 114, 141, 242]. Согласно работам [98, 141, 242], при концентрации  $\text{Zn}^{2+}$  в 5.2 мол. % в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  практически отсутствуют структурные дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . Этим можно объяснить существенное снижение эффекта фоторефракции в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (5.19<sup>II</sup> мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле). Более того, согласно работе [39], при повышении концентрации цинка выше концентрационного диапазона ~3.95-4.54 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле в катионной подрешётке вновь начинают образовываться дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , а литиевые вакансии отсутствуют. При этом интересно отметить тот факт, что в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.07 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), обладающим значительным содержанием дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , снижение фоторефрактивного эффекта обусловлено другими причинами.

Структурное совершенство и низкий эффект фоторефракции в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04 и 0.07 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава, можно объяснить следующим. Согласно данным [98, 114, 211], при малых концентрациях катионы  $\text{Zn}^{2+}$  вытесняют не только дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ,  $\text{V}_{\text{Li}}$  и катионы  $\text{Li}^+$ , находящиеся в литиевых октаэдрах, но также заполняют вакантные октаэдры структуры кристалла. При замещении дефекта  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  три литиевые вакансии исчезают, а при замещении дефекта  $\text{V}_{\text{Li}}$  или катиона  $\text{Li}^+$  в собственном положении, наоборот, одна вакансия появляется. Таким образом, малые количества катионов  $\text{Zn}^{2+}$ , вытесняя дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и  $\text{V}_{\text{Li}}$ , способствуют

упорядочению чередования основных, примесных катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла и уменьшают его дефектность по отношению к литиевым вакансиям. Поскольку электроны в структуре ниобата лития локализуются на дефектах, то такое уменьшение дефектности катионной подрешетки кристалла неизбежно приводит к уменьшению эффекта фоторефракции.

Известно, что между упорядочением структурных единиц катионной подрешётки и состоянием электронной подсистемы ниобата лития имеется взаимосвязь [95]. Легирование структуры кристалла определёнными концентрациями «нефоторефрактивных» металлических катионных примесей ( $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) приводит к образованию так называемых «уровней прилипания», представляющих мелкие электронные ловушки вблизи дна зоны проводимости [243]. Согласно работе [243], легирующие катионы  $Mg^{2+}$ , локализованные в литиевом октаэдре, формируют мелкие ловушки в виде комплекса  $MgLi^+$  с делокализованным на соседних ионах структуры кристалла электроном [198]. Формирование мелких ловушек электронов способствует повышению эффективности излучательной рекомбинации фотовозбуждённых носителей без их захвата глубокими уровнями ( $Nb_{Li}$ ,  $Fe^{3+}$  и др.), что приводит к снижению эффекта фоторефракции. Таким образом, при прохождении лазерного излучения через кристалл  $LiNbO_3:Zn(0.07 \text{ мол. \% } ZnO \text{ в кристалле})$ , полученный по технологии прямого легирования расплава, реализуются два процесса. Первый подразумевает формирование нескомпенсированных электрических полей, обусловленных наличием в структуре кристалла глубоких ловушек электронов, оказывающих влияние на эффект фоторефракции. Второй процесс включает в себя повышение вероятности излучательной рекомбинации фотовозбуждённых носителей без их захвата имеющимися глубокими ловушками за счёт повышения количества «уровней прилипания» (мелких ловушек электронов) при повышении упорядочения структурных единиц катионной подрешётки, что, например, характерно для кристалла  $LiNbO_3:Zn(0.07 \text{ мол. \% } ZnO \text{ в кристалле})$ . Это объясняет снижение эффекта фоторефракции в кристалле  $LiNbO_3:Zn(0.07 \text{ мол. \% } ZnO \text{ в кристалле})$  не смотря на высокое содержание дефектов  $Nb_{Li}$ .

Для кристалла  $LiNbO_3:Zn(5.19^{II} \text{ мол. \% } ZnO \text{ в кристалле})$ , полученного по технологии прямого легирования расплава, коноскопические картины, полученные при малой (1 мВт) и большой (90 мВт) мощности лазерного излучения, существенно различаются. При мощности лазерного излучения 1 мВт коноскопическая картина кристалла  $LiNbO_3:Zn(5.19^{II} \text{ мол. \% } ZnO \text{ в кристалле})$  имеет признаки явно выраженной аномальной оптической двуосности: наблюдается деформация в центре чёрного «мальтийского креста» в виде вертикального смещения от его центра, что соответствует направлению деформации оптической индикатрисы кристалла, рис. 3.8. Помимо этого, на коноскопической картине наблюдается просветление в центральной

части «мальтийского креста», углы между ветвями которого отличны от  $90^\circ$ . При этом изохромы, сохраняя целостность и правильную геометрическую форму, вытянуты в направлении смещения фрагментов креста и приобретают форму эллипсов, рис. 3.8. На коноскопической картине присутствует потеря контраста изображения и асимметрия интенсивности изохром, что указывает на оптическую неоднородность исследуемого образца. Подобные искажения коноскопической картины могут быть связаны с композиционной неоднородностью кристалла, вероятно, вследствие высокой концентрации катионов цинка, встроившихся в структуру кристалла в процессе его роста. С другой стороны, асимметрия интенсивности изохром в горизонтальном и вертикальном положениях не может быть связана с неравномерным вхождением катионов цинка в структуру кристалла, т.к. данный кристалл отличается достаточно равномерным распределением легирующей добавки вдоль оси роста, табл. 2.5. Возможно, данную аномалию можно объяснить тем фактом, что вблизи второго концентрационного порога (6.76 мол. % ZnO в расплаве) катионы цинка, из-за большой концентрации, в незначительном количестве внедряются в ниобиевые октаэдры, что согласуется с данными работы [98] и может привести к изменению классического чередования структурных единиц катионной подрешётки.

Кроме того, согласно работе [95], между упорядочением структурных единиц катионной подрешетки и состоянием электронной подсистемы кристалла  $\text{LiNbO}_3$  наблюдается зависимость. При определенных малых концентрациях легирующего компонента некоторые «нефоторефрактивные» катионы в  $\text{LiNbO}_3$  могут образовывать большое количество мелких ловушек электронов вблизи дна зоны проводимости («уровней прилипания») [95, 243], что приводит к снижению эффекта фоторефракции за счёт повышения эффективности излучательной рекомбинации фотовозбуждённых носителей без их захвата на глубокие уровни. Таким образом, повышение упорядочения структурных единиц катионной подрешётки за счёт легирования кристаллов ниобата лития определёнными концентрациями нефоторефрактивных катионов металлов ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) приводит к повышению сопротивления кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$  повреждению лазерным излучением.

Необычно и то, что при мощности лазерного излучения 90 мВт для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(5.19^{\text{II}}$  мол. % ZnO в кристалле), полученного по технологии прямого легирования расплава, наблюдается стандартная коноскопическая картина одноосного кристалла высокого оптического качества, существенно лучшая, чем при мощности в 1 мВт, рис. 3.8. На коноскопической картине наблюдается круговая симметрия, чёрный контрастный «мальтийский крест» сохраняет целостность в поле зрения, а изохромы представляют собой концентрические окружности с центром в точке выхода оптической оси. Лишь в области верхней левой ветви «мальтийского креста» имеется незначительное снижение контраста

изображения. Такое улучшение оптического качества кристалла может быть связано с «залечиванием» дефектов лазерным излучением при увеличении его мощности. При этом не обнаружено изменений в коноскопической картине кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(5.19^{\text{II}}$  мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученного по технологии прямого легирования расплава, обусловленных фоторефрактивным эффектом. Это хорошо коррелирует с данными ФИРС, согласно которым в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(5.19^{\text{II}}$  мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) фоторефрактивный отклик отсутствует даже при мощности лазерного излучения в 160 мВт, рис. 3.8.

### 3.4 Фотоиндуцированное рассеяние света в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04-5.84$ мол. % $\text{ZnO}$ в кристалле), полученных по разным технологиям

Вид спекл-структуры *фотоиндуцированного рассеяния света* определяется особенностями дефектной (вторичной) структуры кристалла, которая существенно зависит от состава и технологий его получения [24, 244, 245]. Определенный вклад в особенности спекл-структуры индикатрисы ФИРС может вносить двулучепреломление кристалла, как собственное, обусловленное дефектами, так и наведенное лазерным излучением [245]. На рис. 3.9 и 3.10 представлена динамика раскрытия ФИРС при длине волны возбуждающего лазерного излучения  $\lambda_0=532.0$  нм и мощности  $P=160$  мВт кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04-2.01$  мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(3.43-5.84$  мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава, соответственно. Из рис. 3.9 и 3.10 видно, что динамика раскрытия картин ФИРС со временем для исследованных кристаллов существенно различается и зависит от концентрации Zn.

Из рис. 3.9 видно, что динамика изменения картин ФИРС со временем для исследованных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04-2.01$  мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) существенно различается и зависит от состава. Так, для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.07$  мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) вид картины ФИРС практически не изменяется со временем. Несмотря на высокую мощность лазерного излучения (160 мВт), для данного кристалла фоторефрактивный отклик отсутствует, индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах, рис. 3.9. Картина рассеяния кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.07$  мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) на протяжении всего эксперимента сохраняет форму близкую к кругу, что свидетельствует о низком значении эффекта фоторефракции и незначительной дефектности данного кристалла.

Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04, 1.19, 1.39$  и  $2.01$  мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) наблюдается трёхслойная спекл-структура картины ФИРС, существенно изменяющаяся со временем, рис. 3.9. При этом картина ФИРС из округлой формы (первые секунды облучения) со временем трансформируется в овальную («кометообразную») форму, а затем приобретает вид

асимметричной «восьмёрки», ориентированной вдоль полярной оси кристалла. Со временем в положительном направлении полярной оси развивается больший «лепесток» восьмёрки, а в отрицательном – меньший. Только для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$  картина ФИРС сохраняет «кометообразную» форму, рис. 3.9.

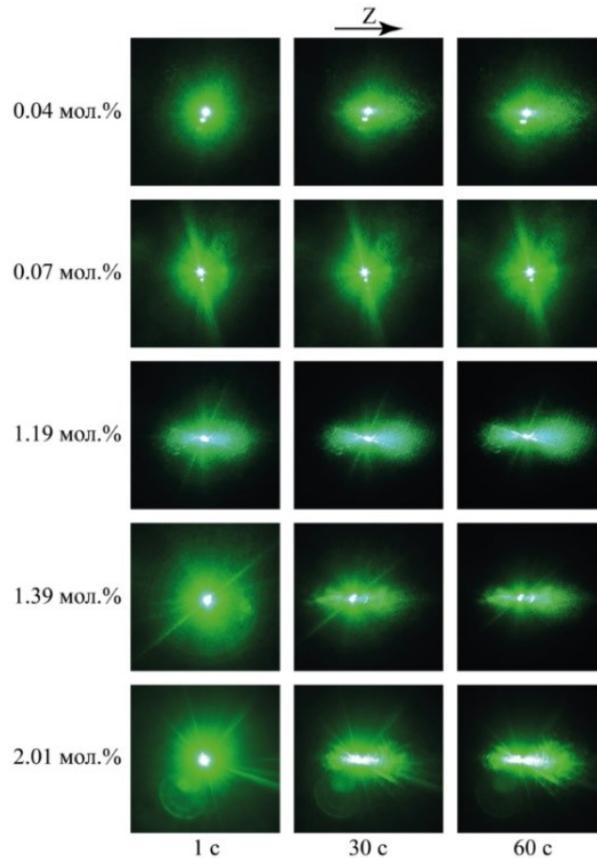


Рисунок 3.9 – Картины ФИРС монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\text{-}2.01 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$ , полученных по технологии прямого легирования расплава. Слева указано содержание ZnO в кристалле, сверху – направление полярной оси, снизу – время облучения кристалла лазерным излучением

Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04, 1.19, 1.39 \text{ и } 2.01 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$  со временем характерно постепенное «перетекание» интенсивности разных слоёв картины ФИРС в направлении полярной оси кристалла. Необходимо отметить, что для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.19 \text{ и } 1.39 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$  наблюдается явно выраженное деление центрального пятна на две половинки, что может быть обусловлено двулучепреломлением, поскольку лазерное излучение, возбуждающее ФИРС, распространяется перпендикулярно полярной оси кристалла, рис. 3.9.

Индикатриса ФИРС в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04, 1.19, 1.39 \text{ и } 2.01 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$  при мощности лазерного излучения в 160 мВт раскрывается в первые 30 секунд

облучения, рис. 3.9. Со временем происходит незначительное уменьшение угла рассеяния по причине уменьшения эффекта фоторефракции из-за нагрева кристалла излучением. Как известно из литературных данных [209, 245], асимметрия индикатрисы ФИРС обусловлена перераспределением энергии между обыкновенным и необыкновенным лучами. Лазерный луч, испытывая двулучепреломление при распространении перпендикулярно полярной оси, разделяется на два близко расположенных луча меньшей мощности, которые часто не создают трек, поскольку значительная часть энергии луча диссипирует на дефектах в объёме кристалла.

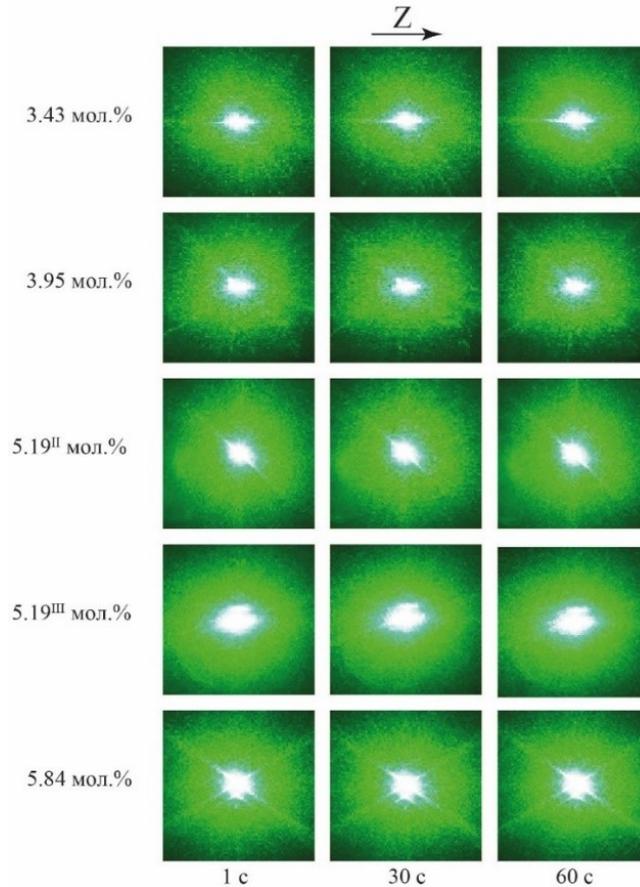
Таким образом, можно заключить, что эффект фоторефракции в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  прямого легирования расплава немонотонно зависит от концентрации катионов цинка в кристалле. При концентрациях 0.04, 1.19, 1.39 и 2.01 мол. %  $\text{Zn}^{2+}$  в кристалле наблюдается увеличение эффекта фоторефракции, а при концентрации 0.07 мол. % – существенное уменьшение фоторефракции по сравнению с номинально чистым кристаллом ниобата лития конгруэнтного состава и кристаллами  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04, 1.19, 1.39 и 2.01 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле). В области концентрации  $\text{Zn}^{2+} \approx 0.07\text{-}1.19$  мол. % по спектрам КРС наблюдается область повышенного упорядочения структуры, рис. 3.4 (а, б), когда в катионной подрешётке повышен порядок чередования основных, примесных катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла. При этом на коноскопических картинах кристаллов зафиксировано появление аномальной оптической двуосности, особенно заметное при мощности лазерного излучения 90 мВт, рис. 3.8.

На картинах ФИРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.43-5.84 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава, при мощности возбуждающего излучения в 160 мВт индикатриса ФИРС не раскрывается, фоторефрактивный отклик отсутствует, наблюдается лишь круговое рассеяние на статических структурных дефектах, рис. 3.10.

Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.43, 3.95 и 5.19<sup>II</sup> мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава и выращенных из I-ой и II-ой концентрационных областей (табл. 2.5), картины ФИРС изменяются весьма незначительно, рис. 3.10. Картины рассеяния монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.43, 3.95 и 5.19<sup>II</sup> мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) сохраняют округлую форму на протяжении всего эксперимента, однако между ними можно заметить незначительные отличия. Для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (5.19<sup>II</sup> мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) характерен более интенсивный третий слой индикатрисы ФИРС по сравнению с кристаллами  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.43 и 3.95 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), рис. 10.

Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (5.19<sup>III</sup> и 5.84 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава и выращенных из III-го концентрационного участка (табл. 2.5), картины ФИРС на протяжении всего эксперимента сохраняют форму, аналогичную

картинам ФИРС трёх предыдущих кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(3.43, 3.95 \text{ и } 5.19^{\text{II}} \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$ , рис. 10. При этом для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(5.19^{\text{III}} \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$  картина ФИРС имеет более размытый вид, чем картина ФИРС кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(5.84 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$ , что указывает на более низкое оптическое качество первого кристалла по сравнению со вторым.



*Рисунок 3.10* – Картины ФИРС монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(3.43\text{-}5.84 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$ , полученных по технологии прямого легирования расплава. Слева указано содержание ZnO в кристалле, сверху – направление полярной оси, снизу – время облучения кристалла лазерным излучением

Как упоминалось ранее, увеличение концентрации цинка в кристалле ниобата лития до пороговых значений приводит к снижению эффекта фоторефракции: при первом концентрационном пороге наблюдается снижение эффекта фоторефракции с  $3.1 \cdot 10^2$  до  $6.6 \cdot 10^2$  Вт/см<sup>2</sup>, при втором – с  $7.1 \cdot 10^2$  до  $9.8 \cdot 10^2$  Вт/см<sup>2</sup> [83, 98, 114, 141, 161, 191-195, 210]. Качественными признаками снижения эффекта фоторефракции являются уменьшение угла  $\theta$  раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС и снижение интенсивности линии с частотой  $630 \text{ см}^{-1} \text{ A}_1(\text{TO})$ , которая запрещена правилами отбора в геометрии рассеяния  $\text{Y}(\text{ZX})\text{Y}$  [98, 232],

однако, дополнительно проявляется в этой геометрии рассеяния пропорционально эффекту фоторефракции [98]. Из рис. 3.5 видно, что с ростом концентрации цинка в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  наблюдается увеличение интенсивности линии с частотой  $630\text{ см}^{-1}$ , что идёт в разрез с классическими представлениями о подавлении фоторефрактивного эффекта в кристаллах ниобата лития с увеличением концентрации  $\text{ZnO}$ . Как было сказано ранее (раздел 3.2), при легировании кристаллов ниобата лития нефоторефрактивными катионами металлов ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) конкурируют два процесса (упорядочивающий, обеспечивающий повышение упорядочения основных и легирующих катионов вдоль полярной оси кристалла, а также снижение концентрации дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , и разупорядочивающий, обеспечивающий внедрение катионов легирующего металла в пустые либо занятые кислородные октаэдры, что, в свою очередь, приводит к нарушению правильного порядка чередования катионов ( $\text{Li}$ ,  $\text{Nb}$ , вакантный октаэдр) вдоль полярной оси кристалла) [36, 194, 205, 211]. Для кристаллов ниобата лития, легированных катионами цинка вблизи пороговых концентраций, увеличение интенсивности линии с частотой  $630\text{ см}^{-1}$  не может быть обусловлено увеличением эффекта фоторефракции, поскольку надёжно установлено, что легирование катионами  $\text{Zn}^{2+}$  приводит к подавлению фоторефрактивного эффекта [83, 98, 114, 141, 161, 191-195, 210]. Увеличение интенсивности линии с частотой  $630\text{ см}^{-1}$  в спектрах КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  объясняется преобладанием эффекта разупорядочения структуры. При этом наиболее вероятным процессом разупорядочения структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  является анизотропное расширение кислородных октаэдров  $\text{O}_6$  вдоль полярной оси кристалла вследствие нарушения легирующими катионами существующего порядка в расположении структурных единиц катионной подрешетки.

### **3.5 Фотоэлектрические поля и ширина запрещенной зоны номинально чистых кристаллов $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>, $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> и кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-2.01 мол. % $\text{ZnO}$ в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава**

В табл. 3.1 представлены результаты расчётов фотовольтаического и диффузионного полей, а также значения ширины запрещённой зоны ( $33$ ) и края оптического пропускания для номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>,  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> и кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-2.01 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава. Методика расчёта фотоэлектрических полей описана в разделе 2.4.6. Из представленных данных видно, что при всех длинах волн лазерного излучения наибольший вклад в перенос заряда вносит фотовольтаический механизм. Стоит отметить, что у кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04, 1.19, 1.39 и 2.01 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) при длине волны лазерного излучения  $514.5\text{ нм}$ , а также у кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (1.19 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) при длине волны

лазерного излучения 530.9 нм заметный вклад в перенос заряда, помимо фотовольтаического механизма, вносит диффузионный механизм, табл. 3.1.

На рис. 3.11 приведены зависимости углового распределения интенсивности рассеянного излучения от длины волны возбуждающего излучения с использованием линий возбуждения 476.5(216 мВт), 488.0(98 мВт), 514.5(282 мВт) и 530.9(160 мВт) нм, соответственно, номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>,  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> составов, а также кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-2.01 мол. % ZnO в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава.

Таблица 3.1 – Напряжённости фотовольтаического и диффузионного полей при  $\lambda_{\text{возб}} = 476.5$ , 488.0, 514.5 и 530.9 нм, край оптического пропускания и значения ширины запрещённой зоны номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>,  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> и кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-2.01 мол. % ZnO в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава

$\lambda_{\text{возб}}$ , нм	$E_{\text{pv}}$ и $E_{\text{D}}$ , кВ/см	$\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>	$\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>	$\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ (мол. % ZnO в кристалле)				
				0.04	0.07	1.19	1.39	2.01
476.5	$E_{\text{pv}}$	3.907	4.326	4.823	4.683	4.641	4.848	5.189
	$E_{\text{D}}$	0.923	0.249	0.703	0.772	0.462	0.573	0.409
488.0	$E_{\text{pv}}$	2.979	3.549	2.300	4.472	6.499	5.601	1.655
	$E_{\text{D}}$	0.895	0.198	0.161	0.264	0.241	0.208	0.065
515.5	$E_{\text{pv}}$	6.855	6.232	4.558	6.075	4.730	8.203	11.200
	$E_{\text{D}}$	2.508	0.810	1.118	0.650	2.313	1.160	1.118
530.9	$E_{\text{pv}}$	4.055	5.003	5.505	5.276	4.978	5.130	6.135
	$E_{\text{D}}$	1.749	0.052	0.528	0.472	1.115	0.704	0.061
Край оптического пропускания, нм		367.0	328.0	336.5	338.9	343.6	342.0	341.4
Ширина запрещённой зоны, эВ		3.379	3.780	3.685	3.659	3.609	3.626	3.632

Картина раскрытия индикатрисы ФИРС неравномерна для отдельно взятого кристалла и неодинакова для всех исследованных кристаллов в целом, рис. 3.8 и 3.9. Согласно полученным данным, кристалл стехиометрического состава, вне зависимости от длины волны возбуждающего лазерного излучения, обладает наименьшим значением фотовольтаического

поля, табл. 3.1. Это свидетельствует о том, что в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ стех состава сильнее, чем в других кристаллах, проявляется диффузионный механизм переноса заряда, что характерно для кристаллов с большим количеством мелких электронных ловушек. Поскольку глубокие ( $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ) и мелкие ( $\text{Mg}_{\text{Li}}$ ,  $\text{Zn}_{\text{Li}}$  и др.) ловушки электронов вносят вклад в фотовольтаическое и диффузионные поля, соответственно, можно предположить, что по величине фотополей ( $E_{\text{pv}}$  и  $E_{\text{D}}$ ) можно судить об их вкладе в эффект фоторефракции номинально чистых и легированных кристаллов ниобата лития.

Из рис. 3.11 видно, что наибольшей асимметрией, интенсивностью и углом рассеянного излучения  $\theta$ , вне зависимости от длины волны возбуждающего излучения, в ряду исследованных кристаллов обладает кристалл  $\text{LiNbO}_3$ стех, для которого характерно повышение по сравнению с конгруэнтным кристаллом количества мелких ловушек электронов [24, 234, 244]. Это хорошо согласуется с полученными нами экспериментальными и расчётными данными: в каждой из четырёх серий экспериментов при разных длинах волн (476.5, 488.0, 514.5 и 530.9 нм) величина диффузионного поля кристалла  $\text{LiNbO}_3$ стех больше, чем для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ конг и  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(0.04\text{-}2.01$  мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), табл. 3.1 и рис. 3.11.

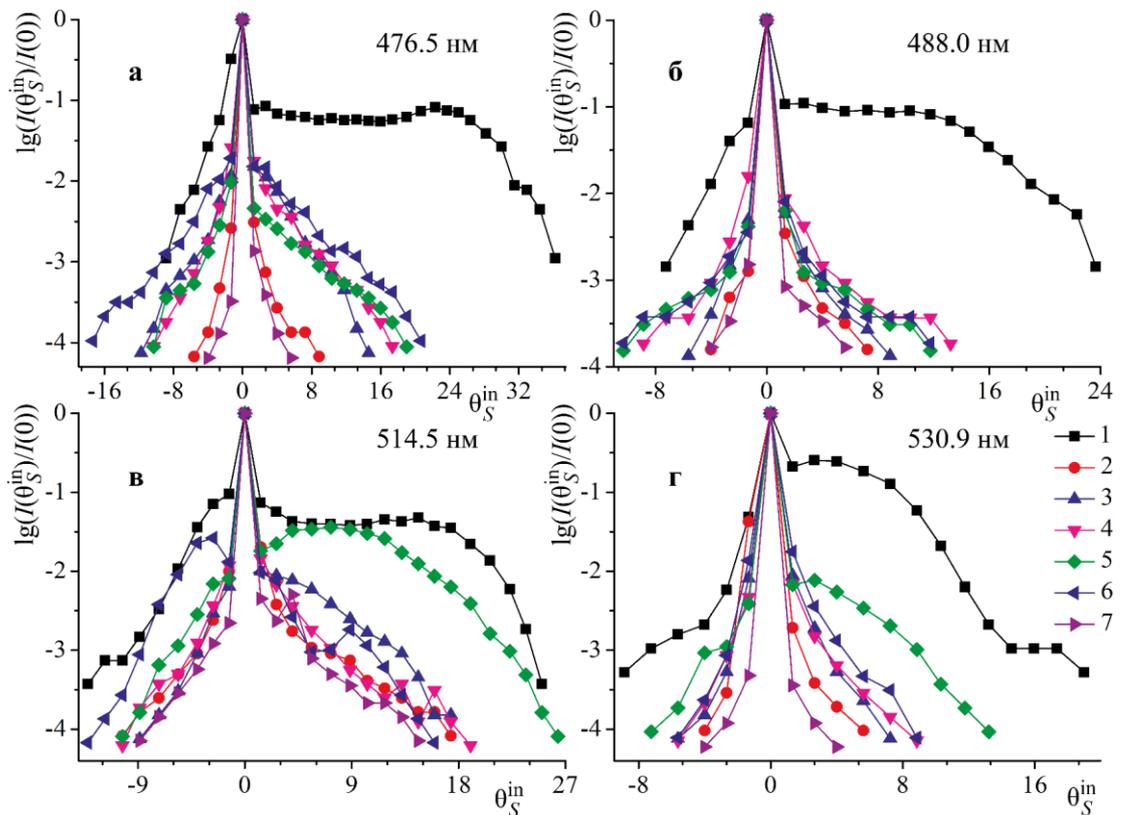


Рисунок 3.11 – Угловое распределение интенсивности рассеянного излучения при 476.5(а), 488.0(б), 514.5(в) и 530.9 нм (г) номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ стех(1),  $\text{LiNbO}_3$ конг(2) и кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(0.04(3), 0.07(4), 1.19(5), 1.39(6)$  и  $2.01(7)$  мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава

Стоит отметить, что угловое распределение интенсивности рассеянного излучения для кристалла  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> при длине волны 530.9 нм ведёт себя иначе, чем при меньших длинах волн: правое «плечо» углового распределения интенсивности поднято выше и его максимум смещён к центру, рис. 3.11. Для кристалла стехиометрического состава при длине волны 530.9 нм необыкновенный луч отклоняется на минимальный угол от обыкновенного, по сравнению с аналогичным отклонением при меньших длинах волн. Более того, при длине волны лазерного излучения 530.9 нм правое «плечо» углового распределения интенсивности кристалла стехиометрического состава имеет явный максимум, в отличие от наблюдаемого «плато» для данного кристалла при меньших длинах волн, рис. 3.11.

Кристалл стехиометрического состава  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>, выращенный из расплава с избытком оксида лития (58.6 мол. %), характеризуется отношением  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ , равным единице, что исключает наличие в катионной подрешётке кристалла глубоких ловушек электронов –  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . При этом для кристалла  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> характерно увеличение концентрации мелких ловушек электронов по сравнению с кристаллами  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-2.01 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле). Легирование кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-2.01 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) катионами цинка, основная роль которых заключается в снижении концентрации глубоких ловушек электронов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  путём формирования мелких ловушек  $\text{Zn}_{\text{Li}}$  («уровней прилипания»), осуществляется путём введения необходимой концентрации  $\text{ZnO}$  в шихту конгруэнтного состава. Природа легирующего катиона металла и его концентрация в шихте конгруэнтного состава влияют на строение, концентрацию и активность ионных комплексов в расплаве. При этом присоединение ионных комплексов к растущему кристаллу на границе кристалл-расплав не однозначно влияет на отношение  $\text{Li}/\text{Nb}$ , которое может, в общем случае, как повышаться, так и понижаться в зависимости от концентрации и типа примеси в расплаве [130, 246]. При этом в легированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , выращенных из расплава конгруэнтного состава ( $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0.946$ ), вероятно, наблюдается незначительное увеличение стехиометрии на долю ниобия, вытесненного катионами цинка из литиевых позиций. По этой причине, с целью исследования вклада мелких ловушек электронов в эффект фоторефракции была построена зависимость доли вклада диффузионного поля в фоторефрактивный эффект исследованных кристаллов от длины волны возбуждающего лазерного излучения, рис. 3.12. Согласно рис. 3.12, величина диффузионного поля кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  обладает характером вклада диффузионного поля в раскрытие индикатрисы ФИРС аналогичным, как для кристалла  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> состава, и зависит от длины волны лазерного излучения. Стоит отметить и тот факт, что доля вклада диффузионного поля в раскрытие индикатрисы ФИРС для кристалла  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> состава постоянна и линейна, рис. 3.12, что может быть связано с отсутствием глубоких ловушек электронов ( $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ) в структуре кристалла и преобладанием мелких ловушек

электронов. Однако в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> эффект фоторефракции не снижается за счёт отсутствия глубоких ловушек электронов.

Стоит отметить, что вне зависимости от длины волны возбуждающего излучения, наименьшим угловым распределением интенсивности рассеянного излучения обладает кристалл  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (2.01 мол. % Zn в кристалле), рис. 3.11. При этом кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> и  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0.04-2.01 мол. % ZnO в кристалле) обладают схожим характером распределения рассеянного излучения, рис. 3.11. Исключение составляет кристалл  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (1.19 мол. % ZnO в кристалле), при длине волны возбуждающего излучения 514.5 и 530.9 нм, и кристалл  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (1.39 мол. % ZnO в кристалле) при длине волны 514.5 нм. В отличие от кристалла  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (1.19 мол. % ZnO в кристалле), для которого рассеянное излучение отклоняется в положительном направлении полярной оси кристалла, для кристалла  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (1.39 мол. % ZnO в кристалле) отклонение рассеянного излучения при длине волны 514.5 нм происходит в отрицательном направлении полярной оси кристалла.

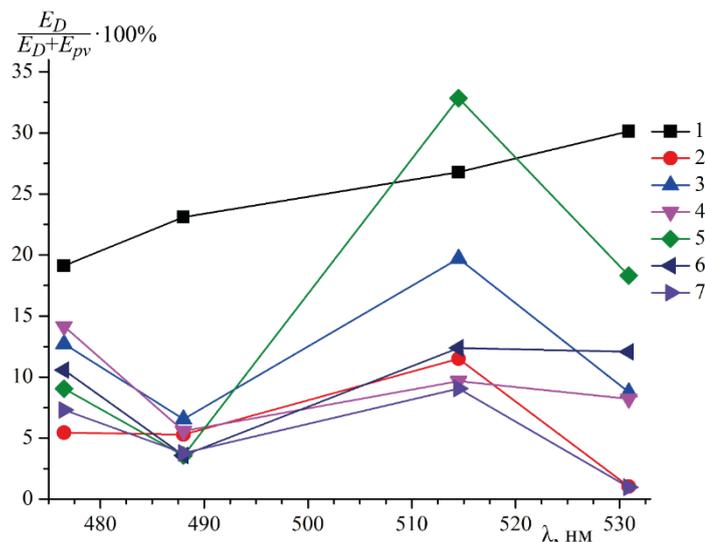


Рисунок 3.12 – Вклад диффузионного поля в эффект фоторефракции в зависимости от длины волны лазерного излучения номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>(1),  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>(2) и кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0.04(3), 0.07(4), 1.19(5), 1.39(6) и 2.01(7) мол. % ZnO в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава

На рис. 3.13 приведены зависимости напряжённостей фотовольтаического ( $E_{pv}$ ) и диффузионного ( $E_D$ ) полей в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>,  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> состава, а также кристаллах  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0.04-2.01 мол. % ZnO в кристалле) от длины волны возбуждающего излучения, рассчитанные по формулам, представленным в разделе 2.4.6 [218]. Из рис. 3.13 видно, что для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> и  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (1.19 мол. % ZnO в кристалле), в отличие от остальных кристаллов, наблюдаются явно выраженные максимумы в зависимости  $E_D$  при длине

возбуждающей лазерной линии 514.5 нм. При этом в зависимости  $E_{pv}$  максимумы наблюдаются при разных длинах волн возбуждающих лазерных линий. Для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (1.19 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) максимум проявляется при длине волны 488.0 нм, а для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) – при длине волны 530.9 нм. Из рис. 3.13 видно также, что наименьшим значением фотовольтаического поля  $E_{pv}$ , которое, в основном, определяет величину наведенного лазерным излучением двулучепреломления (эффекта фоторефракции), при длине волны возбуждающего излучения 488.0 нм обладает кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.01 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле). Максимальное значение  $E_{pv}$  имеет место при длине волны 514.5 нм. Максимумы в зависимости  $E_D$  наблюдаются также при разных длинах волн возбуждающих лазерных линий, но для других кристаллов. Так, максимальными значениями  $E_D$  обладают кристаллы  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (1.19 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) при длине волны лазерного излучения 514.5 нм. Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04, 0.07, 1.39 и 2.01 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) зависимость  $E_D$  от длины волны лазерного излучения по величине наиболее близка к соответствующей зависимости кристалла конгруэнтного состава, рис. 3.13.

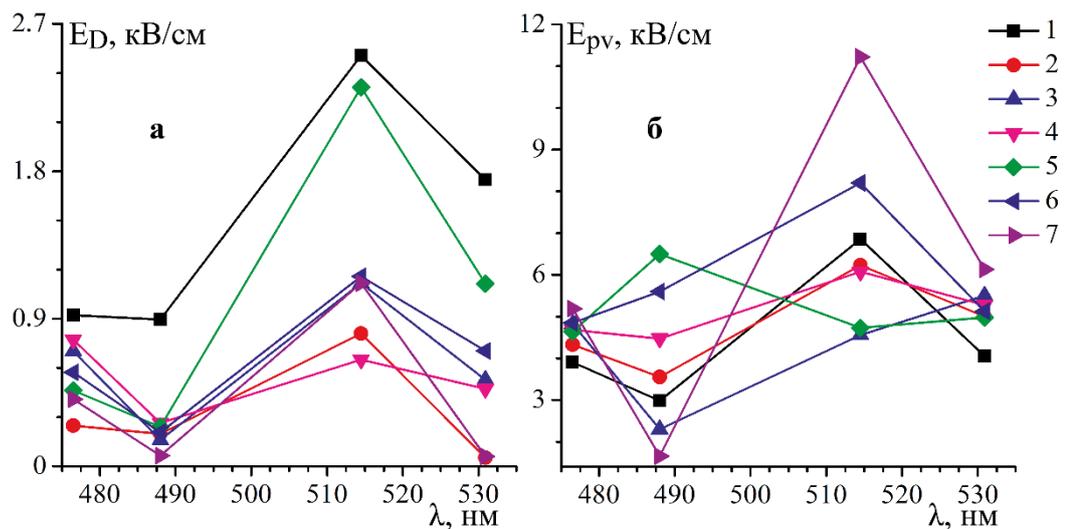


Рисунок 3.13 – Зависимость напряжённости диффузионного ( $E_D$ , а) и фотовольтаического ( $E_{pv}$ , б) полей от длины волны лазерного излучения номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (1),  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ (2) и кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04(3), 0.07(4), 1.19(5), 1.39(6) и 2.01(7) мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава

Из динамики раскрытия спекл-структуры картины ФИРС, полученной при мощности лазерного излучения 160 мВт(532.0 нм), рис. 3.8 и 3.9, и данных, полученных при измерении величин фотополей при длине волны лазерного излучения 530.9 нм, табл. 3.1, следует, что наименьшим значением фотовольтаического поля, оказывающим существенное влияние на показатель преломления кристалла, обладает кристалл стехиометрического состава  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ .

Но, в то же время, данному кристаллу соответствуют и наибольшие значения диффузионного поля из всего ряда исследованных кристаллов, табл. 3.1.

В случае кристаллов ниобата лития, полученных путём прямого легирования расплава цинком, значение  $E_{pv}$  при длине волны возбуждающего излучения 530.9 нм очень близки – от 4.978 до 5.505 кВ/см, табл. 3.1. Из ряда исследованных кристаллов выделяется кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.01 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$ , для которого значение фотовольтаического поля максимально – 6.135 кВ/см. Значение  $E_D$  легированных цинком кристаллов при длине волны 530.9 нм сильно варьируется. Так, минимальным значением диффузионного поля обладает кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.01 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$  – 0.061 кВ/см, а максимальным, равным 1.115 кВ/см, кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.19 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$ , табл. 3.1. Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04, 0.07 \text{ и } 1.39 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$  величина  $E_D$  занимает промежуточное значение – 0.528, 0.472 и 0.704 кВ/см, соответственно, табл. 3.1. Важно отметить, что для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.01 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$ , величина  $E_D(0.061 \text{ кВ/см})$  близка к значению диффузионного поля кристалла конгруэнтного состава (0.052 кВ/см), табл. 3.1. Близкие значения диффузионного поля данных кристаллов могут свидетельствовать о схожем (минимальном) вкладе диффузионного поля в эффект фоторефракции, и как следствие – низкой концентрации мелких ловушек электронов в кристалле.

### Выводы главы 3

1. Для монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\text{-}5.84 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$ , полученных по технологии прямого легирования расплава, с увеличением концентрации Zn в кристалле уменьшается количество наиболее глубоких ловушек электронов (дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ) и эффект фоторефракции. Подтверждено, что наиболее высокая композиционная однородность кристалла и наиболее высокое упорядочение структурных единиц катионной подрешётки, близкое к упорядочению в кристалле стехиометрического состава, согласно данным спектроскопии комбинационного рассеяния света, фотоиндуцированного рассеяния света и лазерной коноскопии, наблюдается для диапазона концентраций 0.07-1.19 мол. % ZnO в кристалле.

2. Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(3.95 \text{ и } 4.54 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$ , полученные по технологии прямого легирования расплава с применением метода выращивания из одного тигля, обладают высоким оптическим качеством и характеризуются практически полным отсутствием дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ .

3. В кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\text{-}5.84 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$ , полученных по технологии прямого легирования расплава, с увеличением концентрации Zn немонотонные изменения наблюдаются во всем спектре комбинационного рассеяния света: в области

двухчастичных состояний акустических фононов ( $100-150 \text{ см}^{-1}$ ), в области колебаний катионов, находящихся в кислородных октаэдрах ( $200-300 \text{ см}^{-1}$ ), в области колебаний атомов кислорода в кислородных октаэдрах ( $500-900 \text{ см}^{-1}$ ). Полученные данные подтверждают скачкообразный (пороговый) характер изменения порядка чередования основных ( $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$ ), легирующих ( $\text{Zn}^{2+}$ ) катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла, обнаруженный ранее в работах [98, 114, 141], и, кроме того, свидетельствуют о скачкообразном анизотропном расширении (возмущении) кислородных октаэдров вдоль полярной оси. Есть также основания утверждать, что в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , помимо известных из литературных данных концентрационных порогов (два порога при 3.95 и  $5.19^{\text{II}}$  мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), существуют ещё три слабовыраженных пороговых значения при 1.39, 3.43 и  $5.19^{\text{III}}$  мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле.

4. Вклад диффузионного поля в раскрытие индикатрисы фотоиндуцированного рассеяния света и эффект фоторефракции максимален для кристалла стехиометрического состава  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ . Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04-2.01 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$ , полученных по технологии прямого легирования расплава, максимальный вклад в раскрытие индикатрисы фотоиндуцированного рассеяния света и эффект фоторефракции вносит фотовольтаическое поле вне зависимости от длины волны возбуждающего лазерного излучения. При этом наименьшим угловым распределением интенсивности рассеянного излучения в ряду исследованных кристаллов, полученных по технологии прямого легирования расплава, обладает кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.01 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$  вне зависимости от длины волны возбуждающего излучения.

## ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ БОРА НА ДЕФЕКТНУЮ СТРУКТУРУ, СТЕХИОМЕТРИЮ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , ПОЛУЧЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИЯМ ПРЯМОГО ТВЁРДОФАЗНОГО И ГОМОГЕННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

Если основное влияние металлических примесей (Zn, Mg и др.) на свойства кристалла  $\text{LiNbO}_3$  заключается в регулировании концентрации и местоположения точечных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  [98], то применение флюса  $\text{V}_2\text{O}_5$  демонстрирует, кроме этого, и совершенно другие возможности (см. раздел 1.7). Флюс  $\text{V}_2\text{O}_5$  оказывает более существенное, чем катионы металлов, влияние на состав и физико-химические особенности расплава, и поэтому может влиять на физические свойства и композиционную однородность выращенных монокристаллов. Нами, с применением комплекса методов: спектроскопии комбинационного рассеяния света, ИК-спектроскопии поглощения, фотоиндуцированного рассеяния света, фотолюминесценции, лазерной коноскопии, оптической спектроскопии, модельных расчётов и расчёта изобарно-изотермического потенциала образования боратов примесных катионов металлов исследованы структурные особенности, оптические свойства и состояние дефектной структуры монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , полученных методом прямого твёрдофазного легирования катионами бора ( $\text{V}_2\text{O}_5$  [36, 91, 95],  $\text{H}_3\text{BO}_3$  [96]) шихты ниобата лития конгруэнтного состава ( $R=\text{Li}/\text{Nb}=0.946$ ). Методом рентгеноструктурного метода анализа были уточнены периоды элементарной ячейки и структурные характеристики близких к стехиометрическим кристаллов ниобата лития  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , выращенных из шихты, синтезированной по технологиям прямого твёрдофазного и гомогенного легирования. Результаты исследований, представленные в Главе 4, опубликованы в работах [1, 2, 4-23].

### 4.1 Особенности расплава системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$

До недавнего времени оставался открытым вопрос о пространственном расположении и степени окисления (заряде) следовых количеств элемента бора в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Данные масс-спектрометрии свидетельствуют о том, что, несмотря на высокое содержание  $\text{V}_2\text{O}_5$  в шихте (до 2.0 мол. %), концентрация элемента бора в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  составляет всего лишь  $\approx 4 \cdot 10^{-4}$  мол. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  [1, 2, 6-8], т.е. находится на уровне следовых количеств многочисленных других примесей, табл. 2.1 и 2.2. Такие значения концентраций примеси на 3-4 порядка ниже пороговой концентрации легирующих металлических «нефоторефрактивных» добавок, вызывающих аналогичное увеличение стойкости кристалла  $\text{LiNbO}_3$  к повреждению лазерным излучением [24, 98].

В разделе 1.7 было показано, что легирование расплава ниобата лития неметаллическими катионами оказывает заметное влияние на структуру расплава, вид и активность электрохимических комплексов в нём, его физико-химические свойства, условия кристаллизации, характеристики и вторичную структуру выращенного кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  [168, 247]. В тоже время не вполне ясно, какие именно особенности вторичной (дефектной) структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  повышают их композиционную однородность и уменьшают эффект фоторефракции.

Кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  высокой композиционной однородности, близкой к таковой для конгруэнтного кристалла, можно получить из шихты, содержащей бор только в строго определённом диапазоне концентраций. В частности, синтез монофазной шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  методом гомогенного легирования осуществим при содержании в ней до 2 мас. % B [40, 97]. При содержании до 0.18 мас. % B в шихте можно получить композиционно однородные кристаллы при использовании технологии прямого твёрдофазного легирования [96]. Можно предположить, что борсодержащие полианионы, образуя устойчивые в расплаве ковалентные связи с ниобийсодержащими полианионами и, связывая тем самым избыток ниобия, увеличивают отношение  $\text{Li}/\text{Nb}$  в расплаве конгруэнтного состава, в результате чего выращенный кристалл приближается к стехиометрическому кристаллу по степени упорядочения катионной подрешетки, так же, как это происходит, например, при использовании флюса  $\text{K}_2\text{O}$  при выращивании кристаллов по технологии HTTSSG (см. раздел 1.4) [7, 107-110]. Кроме того, есть основания полагать, что легирование номинально чистой шихты ниобата лития бором приводит к получению такого структурированного расплава, из которого получают кристаллы с пониженным содержанием дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , являющихся наиболее глубокими ловушками электронов.

Косвенно проследить изменение состава расплава, а соответственно, структуру и свойства кристаллов можно по изменению температуры Кюри  $T_c$  (относительно температуры Кюри кристалла конгруэнтного состава). Как известно, температура Кюри  $T_c$  колеблется с изменением стехиометрии и концентрации легирующей примеси [52, 248]. Кристалл, выращенный с применением флюса  $\text{B}_2\text{O}_3$ , характеризуется пониженным содержанием дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и литиевых вакансий ( $V_{\text{Li}}$ ), что подтверждается результатами работ [96, 147], согласно которым температура Кюри кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , выращенных из шихты, содержащей бор, возрастает  $\sim$  на 47 °С, а температура плавления составляет 1264°С, по сравнению с температурой плавления номинально чистого конгруэнтного кристалла (1257°С). Для сравнимого по величине изменения  $T_c$  кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , легированного металлическими примесями (Mg, Zn и т. п.), требуются существенно большие концентрации легирующей добавки ( $\sim$ 2-3 мас. %) [7].

В таблице 4.1 представлен расчёт концентрации  $\text{Li}_2\text{O}$  в монокристаллах  $\text{LiNbO}_3$ конг и  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.83$  и  $1.24$  мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) с учётом температуры Кюри, а также расчёт концентрации дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  по формулам, выведенным согласно экспериментальным данным ряда авторов [52, 248-250]. Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.83$  и  $1.24$  мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) были выращены по технологии прямого твёрдофазного легирования. При этом в качестве легирующего компонента для выращивания кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.83$  мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) был использован оксид бора [36, 91, 95]. Для выращивания кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(1.24$  мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) – борная кислота [96].

Таблица 4.1 – Расчёт концентрации  $\text{Li}_2\text{O}$  и дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (мол. %, соответственно) в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ конг и  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.83$  и  $1.24$  мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора и борной кислотой, соответственно, на основе  $T_c$

Формулы для расчёта концентрации $\text{Li}_2\text{O}$ и дефектов $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , приведенные в [52, 248-250]		$\text{LiNbO}_3$		
		конг	мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$	
			0.83	1.24
	$T_c, ^\circ\text{C}$	1145	1189	1190
$T_c = -637.30 + 36.70 \cdot (\text{Li}_2\text{O})$ [52]	[ $\text{Li}_2\text{O}$ ]	48.56	49.76	49.79
$T_c = 9095.2 - 369.05 \cdot C(\text{Li}_2\text{O}) + 4.228 \cdot C^2(\text{Li}_2\text{O})$ [52]		48.58	49.54	49.56
$T_c = -442.77 + 32.617 \cdot (\text{Li}_2\text{O})$ [248]		48.68	50.03	50.06
$T_c = -11328 + 477.77 \cdot C(\text{Li}_2\text{O}) - 4.551 \cdot C^2(\text{Li}_2\text{O})$ [248]		48.68	50.28	50.33
$T_c = 39.064 \cdot C(\text{Li}_2\text{O}) - 746.73$ [250]		48.43	49.55	49.58
$T_c = 3.7827 \cdot C^2(\text{Nb}_{\text{Li}}) - 49.47 \cdot C(\text{Nb}_{\text{Li}}) + 1186.6$ [249]	[ $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ]	0.85	0	0

На основе данных табл. 4.1 можно заключить, что с появлением бора в шихте, вне зависимости от типа легирующего компонента ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), наблюдается увеличение содержания  $\text{Li}_2\text{O}$  в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.83$  и  $1.24$  мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), т.е. по содержанию щелочного компонента кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  приближаются к кристаллу стехиометрического состава.

Весомое доказательство близости структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  к структуре стехиометрического кристалла дают спектры фотолюминесценции, рис. 4.1. Как известно, фотолюминесценция в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  в видимой области спектра обусловлена, в основном, точечными дефектами  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  [251]. В конгруэнтном кристалле дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  намного больше ( $\approx 1$  мол. %), чем в стехиометрическом [175]. При этом в идеальном стехиометрическом кристалле

дефекты  $Nb_{Li}$  должны полностью отсутствовать. Из рис. 4.1 видно, что интенсивность фотолюминесценции в кристалле  $LiNbO_3_{конг}$  существенно больше, чем в кристаллах  $LiNbO_3_{стех}$  и  $LiNbO_3:B(0.55$  и  $0.83$  мол. %  $B_2O_3$  в шихте). При этом спектры фотолюминесценции кристаллов  $LiNbO_3:B(0.55$  и  $0.83$  мол. %  $B_2O_3$  в шихте) и  $LiNbO_3_{стех}$  в большинстве схожи. Большая интенсивность в области 400-550 нм спектра фотолюминесценции  $LiNbO_3_{стех}$  обусловлена эмиссией от центра свечения с участием дефекта  $V_{Li}$  при 500 нм, которая в стехиометрическом кристалле возникает вследствие наличия следовых количеств примесных элементов в позициях лития. В спектрах фотолюминесценции кристаллов  $LiNbO_3:B(0.55$  и  $0.83$  мол. %  $B_2O_3$  в шихте) отсутствие свечения в диапазоне 400-550 нм может быть обусловлено снижением концентрации следовых количеств примесных элементов по причине их связывания ещё в расплаве в виде боратов соответствующих составов (раздел 4.7). При этом в спектрах кристаллов  $LiNbO_3:B(0.55$  и  $0.83$  мол. %  $B_2O_3$  в шихте) и  $LiNbO_3_{стех}$  наблюдается сравнимая люминесценция от пар  $Nb_{Li}-Nb_{Nb}$  около 600 нм. Полученные нами данные убедительно свидетельствуют о низкой концентрации дефектов  $Nb_{Li}$  в кристаллах  $LiNbO_3:B$  и близости их структуры к структуре кристалла стехиометрического состава.

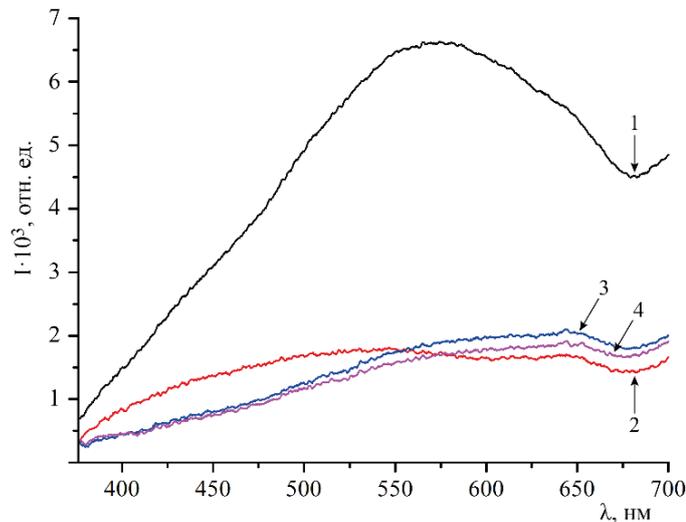
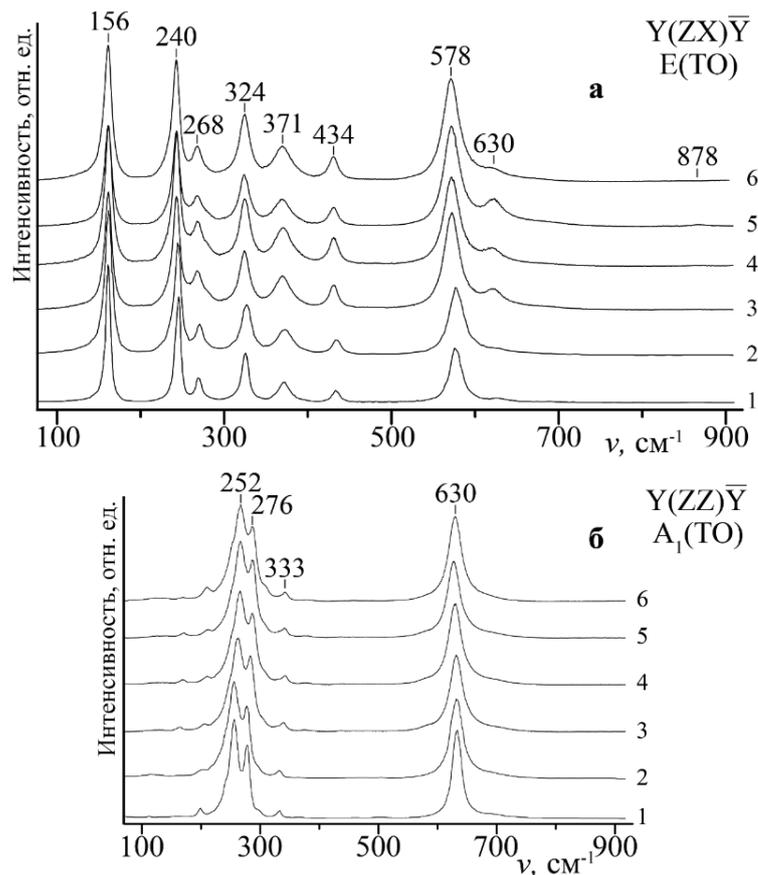


Рисунок 4.1 – Спектры фотолюминесценции монокристаллов  $LiNbO_3_{конг}$ (1),  $LiNbO_3_{стех}$ (2) и монокристаллов  $LiNbO_3:B(0.55$ (3) и  $0.83$ (4) мол. %  $B_2O_3$  в шихте), полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора

Надёжную информацию о приближении структуры кристалла  $LiNbO_3:B$  к стехиометрической структуре могут дать данные спектроскопии КРС [1, 2, 7, 16, 19-21, 23]. Хорошо известно, что спектры КРС кристаллов стехиометрического состава, как наиболее упорядоченной структуры, характеризуются наиболее узкими линиями по сравнению со спектрами кристаллов других составов [98, 252, 253].

**4.2 Спектры КРС монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , полученных по технологиям прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора (0.55-0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) и борной кислотой (1.24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте)**

На рис. 4.2 приведены спектры КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.55-1.24 мол. % в шихте) в геометриях рассеяния  $\text{Y}(\text{ZX})\bar{\text{Y}}$  и  $\text{Y}(\text{ZZ})\bar{\text{Y}}$  (активны фононы  $\text{E}(\text{TO})$  и  $\text{A}_1(\text{TO})$  типа симметрии, соответственно). Основные параметры спектральных линий приведены в приложении 3 (прил. 3.2). В спектре кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , отличающегося наиболее упорядоченной катионной подрешеткой, в геометрии рассеяния  $\text{Y}(\text{ZZ})\bar{\text{Y}}$  экспериментально обнаружены все 4 линии, соответствующие фундаментальным фононам  $\text{A}_1(\text{TO})$ -типа симметрии, а в геометрии рассеяния  $\text{Y}(\text{ZX})\bar{\text{Y}}$  – все 9 линий, соответствующих фундаментальным фононам  $\text{E}(\text{TO})$ -типа симметрии, разрешенные правилами отбора. В спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.55-1.24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) малоинтенсивные линии с частотами 179 и  $611\text{ см}^{-1}$   $\text{E}(\text{TO})$  «замазаны» эффектами разупорядочения структуры и не проявляются.



*Рисунок 4.2* – Спектры комбинационного рассеяния света номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (1),  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ (2) и монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора (0.55(3), 0.69(4) и 0.83(5) мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) и борной кислотой (1.24(6) мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), в геометриях рассеяния  $\text{Y}(\text{ZX})\bar{\text{Y}}$  ( $\text{E}(\text{TO})$ ) (а) и  $\text{Y}(\text{ZZ})\bar{\text{Y}}$  ( $\text{A}_1(\text{TO})$ ) (б)

Фрагменты спектров, где обнаружены наиболее сильные изменения при варьировании состава кристалла, приведены на рис. 4.3. На рис. 4.4 показаны изменения ширин линий при изменении состава кристалла, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки. При этом частоты линий в пределах ошибок эксперимента остаются постоянными, что свидетельствует о малости влияния эффектов изменения структуры и дефектов, возникающих при изменении концентрации  $B^{3+}$ , на квазиупругие постоянные решетки кристалла  $LiNbO_3$ . Из рис. 4.2-4.4 видно, что изменения ширин и интенсивностей линий при изменении состава шихты для выращивания кристаллов  $LiNbO_3:B$  (как и для кристаллов  $LiNbO_3:Zn$ ,  $LiNbO_3:Mg$ ,  $LiNbO_3:Gd$  и др. [36, 98]) наблюдаются во всем спектре: в области двухчастичных состояний акустических фононов ( $100-150\text{ см}^{-1}$ ), в области колебаний катионов, находящихся в кислородных октаэдрах  $BO_6$  ( $B - Nb, Li$ , легирующий катион) ( $200-300\text{ см}^{-1}$ ), в области колебаний атомов кислорода кислородных октаэдров ( $500-900\text{ см}^{-1}$ ). Полученные данные свидетельствуют о том, что в кристаллах  $LiNbO_3:B$  при изменении состава кристалла происходит изменение порядка чередования основных, легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла, а также «возмущение» октаэдров  $BO_6$ . Это кажется необычным, поскольку хорошо известно, что элемент бор не способен входить в кислородные октаэдры  $O_6$  структуры кристалла ниобата лития [1].

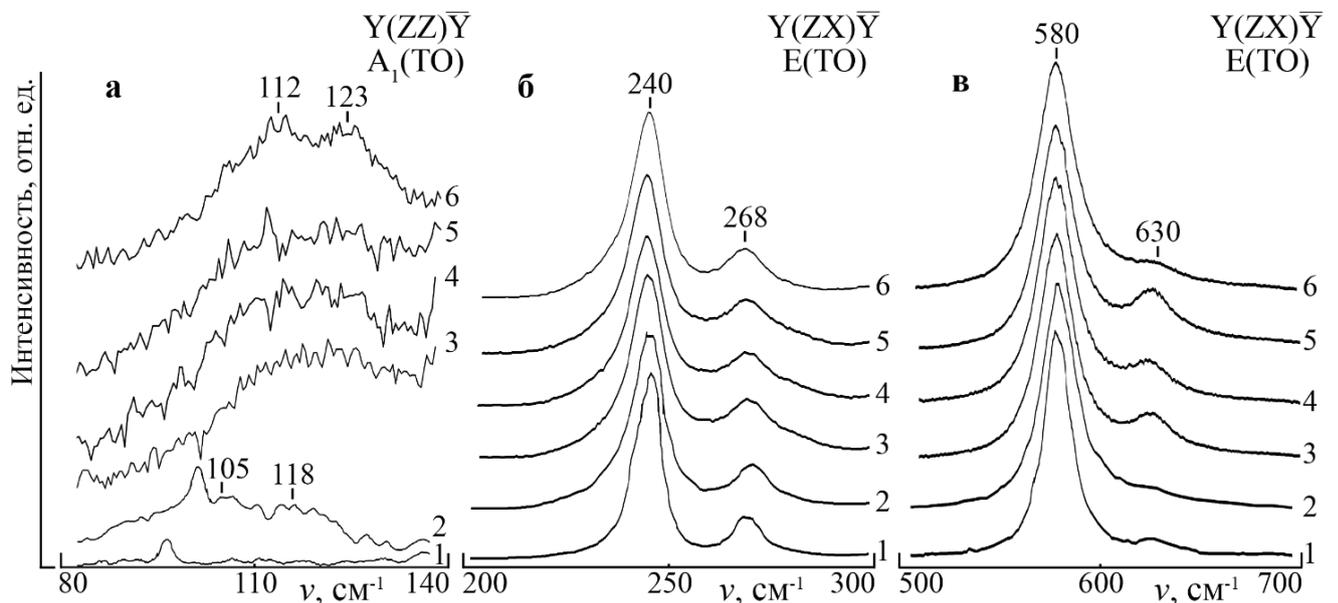


Рисунок 4.3 – Фрагменты спектров комбинационного рассеяния света монокристаллов  $LiNbO_3$ стех(1),  $LiNbO_3$ конг(2) и монокристаллов  $LiNbO_3:B$ , полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора (0.55(3), 0.69(4) и 0.83(5) мол. %  $B_2O_3$  в шихте) и борной кислотой (1.24(6) мол. %  $B_2O_3$  в шихте), в геометриях рассеяния  $Y(ZZ)Y$  (а) и  $Y(ZX)Y$  (б, в)

Согласно тензору КРС [98], в геометрии рассеяния  $Y(ZX)Y$  должны проявляться фундаментальные колебания только  $E(TO)$ -типа симметрии, а в геометрии рассеяния  $Y(ZZ)Y$  – фундаментальные колебания только  $A_1(TO)$ -типа симметрии. Однако вследствие эффекта фоторефракции в геометрии  $Y(ZX)Y$  в спектре фоторефрактивного кристалла  $LiNbO_3$  с интенсивностью, пропорциональной величине эффекта фоторефракции, дополнительно могут проявляться колебания  $A_1(TO)$ -типа симметрии, запрещенные правилами отбора для геометрии рассеяния  $Y(ZX)Y$  [98]. При этом, как показано в работах [98, 236], наиболее удобной аналитической линией для оценки величины эффекта фоторефракции является линия с частотой  $630\text{ см}^{-1}$ , соответствующая  $A_1(TO)$ -колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров  $O_6$ . Удобно использовать относительную интенсивность ( $I_{отн}$ ), определяемую по формуле 3.1, поскольку интенсивность линии с частотой  $580\text{ см}^{-1}$  ( $E(TO)$ ), по крайней мере, для кристаллов с низким эффектом фоторефракции, остаётся неизменной при изменении эффекта фоторефракции [189, 234-236].

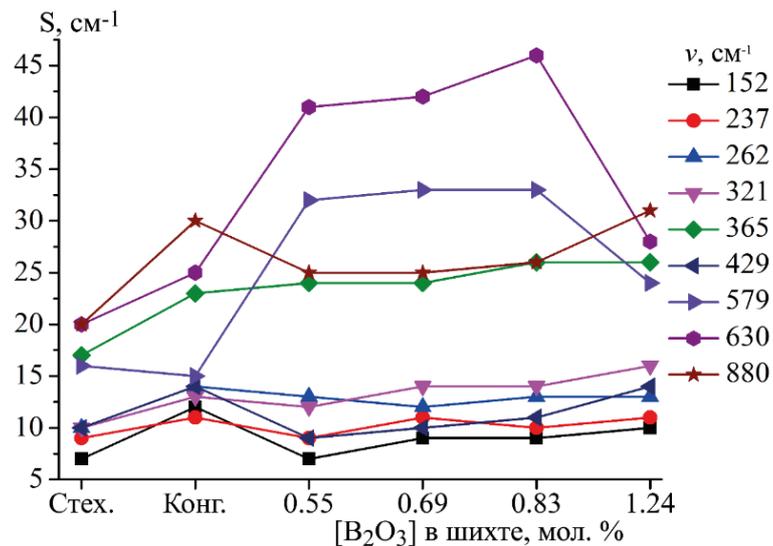
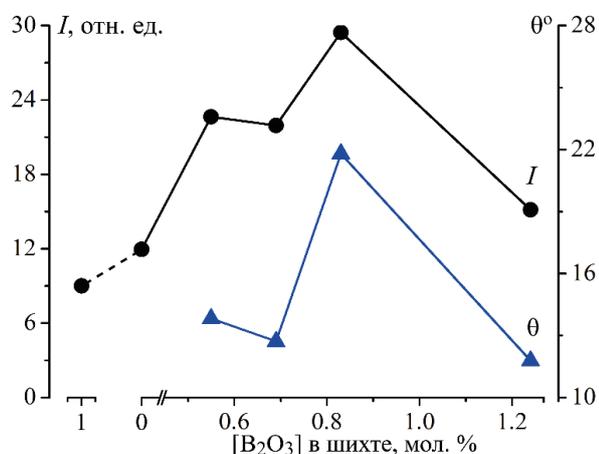


Рисунок 4.4 – Концентрационные зависимости ширины ( $S$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) некоторых линий в спектрах КРС кристаллов  $LiNbO_{3\text{стех}}$ ,  $LiNbO_{3\text{конг}}$  и  $LiNbO_3:B$ , полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора (0.55, 0.69 и 0.83 мол. %  $B_2O_3$  в шихте) и борной кислотой (1.24 мол. %  $B_2O_3$  в шихте)

Вклад в изменение интенсивности линий спектров КРС вносят эффекты разупорядочения структуры и эффект фоторефракции [98, 232]. Поскольку в наших экспериментах спектр КРС заведомо возбуждался излучением малой мощности (3 мВт), влиянием фоторефракции (по крайней мере, для кристаллов  $LiNbO_3$  с низким эффектом фоторефракции) на интенсивность линий в спектре можно пренебречь. Из рис. 4.3 (в) и рис. 4.5 видно, что наименьшее значение относительная интенсивность линии с частотой  $630\text{ см}^{-1}$  имеет

в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ конг и  $\text{LiNbO}_3$ стех, а наибольшее – в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.55-0.83 мол. %). Причем в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  интенсивность линии с частотой  $630\text{ см}^{-1}$  сначала возрастает с увеличением концентрации  $\text{B}^{3+}$ , а затем уменьшается (см. рис. 4.5). Такое поведение интенсивности данной линии исследованных кристаллов можно объяснить влиянием генезиса шихты и типа легирующего компонента ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Технология прямого твёрдофазного легирования расплава с использованием борной кислоты, с применением которой был выращен кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (1.24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), способствует более существенному снижению эффекта фоторефракции и более равномерному распределению следовых количеств катионов бора в структуре кристалла путём связывания в процессе синтеза шихты борпроизводных с ниобиевыми октаэдрами.



*Рисунок 4.5* – Зависимости интенсивности ( $I$ ) линии с частотой  $630\text{ см}^{-1}$  в спектре КРС и угла  $\theta$  раскрытия спекл-структуры ФИРС от концентрации оксида бора в шихте для монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора (0.55, 0.69 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) и борной кислотой (1.24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте)

Вклад в увеличение ширины линий в спектре КРС при изменении состава кристалла  $\text{LiNbO}_3$  при постоянной температуре вносят прежде всего эффекты разупорядочения структуры [98, 232]. Как видно из рис. 4.3 и 4.4, легирование небольшими количествами бора приводит к уменьшению ширин одних и увеличению ширин других линий в спектре КРС, что свидетельствует об анизотропном влиянии добавки бора на структуру кристалла. Обращает на себя внимание тот факт, что наиболее сильную зависимость от концентрации бора испытывают линии, расположенные в области колебаний кислородных октаэдров  $500\text{--}900\text{ см}^{-1}$ . При этом следует отметить интересное поведение ширин линий с частотами  $576(\text{E}(\text{TO}))$ ,  $630(\text{A}_1(\text{TO}))$  и  $876\text{ см}^{-1}(\text{A}_1(\text{LO}))$ , отвечающих, соответственно, дважды вырожденным, полносимметричным и

валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров  $O_6$ . Линии  $576$  и  $630\text{ см}^{-1}$  испытывают существенное уширение при легировании конгруэнтного расплава  $\text{LiNbO}_3$  катионами  $\text{B}^{3+}$  и рост их ширины продолжается вплоть до  $0.83$  мол. % оксида бора в шихте. При этом линия с частотой  $630\text{ см}^{-1}$  отличается наибольшим увеличением ширины в спектре КР кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55\text{-}0.83\text{ мол. \% B}_2\text{O}_3\text{ в шихте})$ , что свидетельствует о максимальном для данного диапазона концентраций флюса  $\text{B}_2\text{O}_3$  искажении кислородных октаэдров. Ширина линии с частотой  $876\text{ см}^{-1}$ , в отличие от ширины линии с частотой  $630\text{ см}^{-1}$ , наоборот, уменьшается, рис. 4.4 и прил. 3.2. Полученные данные свидетельствуют о “возмущении” при легировании расплава бором кислородных октаэдров в структуре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55, 0.69, 0.83\text{ мол. \% B}_2\text{O}_3)$ . Однако в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(1.24\text{ мол. \% B}_2\text{O}_3)$ , полученного по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава борной кислотой, наблюдается значительное сужение этих линий, что свидетельствует об уменьшении “возмущения” кислородных октаэдров, рис. 4.4.

Концентрационное поведение интенсивности линии с частотой  $630\text{ см}^{-1}$  в геометрии рассеяния  $Y(ZX)Y$  в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55\text{-}1.24\text{ мол. \% B}_2\text{O}_3\text{ в шихте})$  и ширины линий с частотами  $630$  ( $A_1(\text{TO})$ ) и  $576\text{ см}^{-1}$  ( $E(\text{TO})$ ) хорошо коррелирует с концентрационным поведением угла  $\theta$  раскрытия спекл структуры ФИРС, прил. 3.2, рис. 4.4 и 4.5. Это однозначно указывает на то, что «возмущение» кислородных октаэдров вследствие изменения упорядочения структурных единиц катионной подрешетки в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55\text{-}1.24\text{ мол. \% B}_2\text{O}_3\text{ в шихте})$  зависит от концентрации бора в шихте. Полученные данные свидетельствуют о том, что даже при очень незначительном изменении концентрации бора в шихте ( $0.55\text{-}1.24\text{ мол. \% B}_2\text{O}_3$ ) происходит заметное увеличение в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси при одновременном «возмущении» (разупорядочении) октаэдров  $O_6$  структуры.

Повышение упорядочения структурных единиц катионной подрешётки кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  в спектре КРС прослеживается по параметрам ширины линии с частотой  $880\text{ см}^{-1}$  и в диапазоне  $200\text{-}300\text{ см}^{-1}$ , соответствующем колебаниям основных ( $\text{Li}$ ,  $\text{Nb}$ ) и примесных катионов металлов в кислородных октаэдрах вдоль полярной оси. Ширина линии с частотой  $880\text{ см}^{-1}$  в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55, 0.69\text{ и }0.83\text{ мол. \% B}_2\text{O}_3\text{ в шихте})$  занимает промежуточное значение между ширинами соответствующей линии в спектрах кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(20\text{ см}^{-1})$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}(30\text{ см}^{-1})$  –  $25, 25$  и  $26\text{ см}^{-1}$ , соответственно. Можно заключить, что в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  устанавливается такое энергетически выгодное распределение катионов по октаэдрам, при котором повышается упорядочение расположения катионов вдоль полярной оси, подобно упорядочению в кристалле стехиометрического состава, или области повышенного упорядочения в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (см. раздел 3.2, рис. 3.4 (а, б)). Но, в тоже

время, в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  наблюдается искажение кислородных октаэдров по сравнению с октаэдрами номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , проявляющееся в увеличении ширины линий в области  $500\text{-}900\text{ см}^{-1}$  (прил. 3.2, рис. 4.2 и 4.4) [1, 2, 6-8]. Этот факт может свидетельствовать о том, что следовое содержание бора в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  оказывает сильное влияние на кислородный каркас кристалла, изменяя длины  $\langle\text{O-O}\rangle$  связей аналогично тому, как это происходит при внедрении в октаэдрические пустоты  $\text{O}_6$  металлических элементов ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) при концентрациях выше второго порогового значения [6, 24, 98, 114, 205]. Важно отметить, что в спектре КРС исследованных кристаллов не наблюдается появление новых линий в области колебаний кислородных октаэдров, что свидетельствует о сохранении их симметрии.

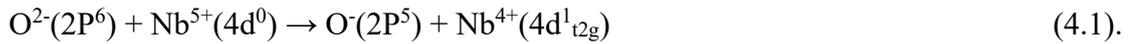
В спектрах КРС номинально чистых и легированных нестехиометрических кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  наблюдается малоинтенсивная линия с частотой  $120\text{ см}^{-1}$ , отвечающая двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю [98], рис. 4.3 (а). В спектре  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  высокой степени структурного совершенства, вследствие улучшения правил отбора по волновому вектору суммарных акустических фононов  $\text{A}_1$ -типа симметрии [98, 207, 233, 238], линия с частотой  $120\text{ см}^{-1}$  расщепляется на две линии с частотами  $105$  и  $118\text{ см}^{-1}$ , рис. 4.3 (а). Надежно установлено [98, 207, 238], что в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , отличающегося наиболее упорядоченной катионной подрешеткой и отсутствием основных структурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , линия  $120\text{ см}^{-1}$  отсутствует, рис. 4.3 (а). Из рис. 4.3 (а) видно, что интенсивность линии с частотой  $120\text{ см}^{-1}$  в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55\text{-}1.24\text{ мол. \% B}_2\text{O}_3\text{ в шихте})$  сначала уменьшается при увеличении концентрации бора в шихте, а затем возрастает. При этом в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(1.24\text{ мол. \% B}_2\text{O}_3\text{ в шихте})$  так же, как и в спектре высокоупорядоченного конгруэнтного кристалла, в котором есть дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , эта линия расщеплена на две компоненты с частотами  $112$  и  $123\text{ см}^{-1}$ , рис. 4.3 (а), что свидетельствует о высоком структурном совершенстве данного кристалла. Поскольку интенсивность линии с частотой  $120\text{ см}^{-1}$  в спектре стехиометрического кристалла с высокоупорядоченной катионной подрешеткой равна нулю [98, 232, 254], то уменьшение интенсивности этой линии может свидетельствовать об уменьшении количества дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ . При этом одновременно наблюдается увеличение упорядочения структурных единиц катионной подрешетки (что проявляется в уменьшении ширин линий в области  $150\text{-}300\text{ см}^{-1}$ , прил. 3.2). Этот факт может быть обусловлен уменьшением резонансного ангармонического взаимодействия наиболее низкочастотных фундаментальных колебаний  $\text{A}_1(\text{TO})$ -типа симметрии с частотами  $254$  (квазизмягкая мода) и  $274\text{ см}^{-1}$  с двухчастичными акустическими возбуждениями  $\text{A}_1(\text{TO})$ -типа симметрии, что подробно обсуждается в обзорах [239, 255]. Необходимо также отметить, что интенсивность линии с частотой  $120\text{ см}^{-1}$ , согласно

данным работ [240, 255], чувствительна и к изменению акустической добротности кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Чем выше акустическая добротность, тем меньше интенсивность этой линии, что вполне объяснимо за счёт увеличения структурного совершенства кристалла вследствие уменьшения в нем количества, прежде всего, основных структурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и дислокаций. Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют о более высоком структурном совершенстве кристаллов, полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55, 0.69 \text{ и } 0.83 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$  и борной кислотой  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(1.24 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ , по сравнению с номинально чистым конгруэнтным кристаллом. При этом наиболее структурно совершенным из исследованной серии кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  является монокристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(1.24 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ , выращенный из шихты конгруэнтного состава с использованием борной кислоты в качестве легирующего компонента.

#### **4.3 Край фундаментального поглощения и ширина запрещённой зоны номинально чистых кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55 \text{ и } 0.83 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ , полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора**

На рисунке 4.6 приведены спектры оптического поглощения кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55 \text{ и } 0.83 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ . Видно, что край поглощения кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  смещен в длинноволновую область по сравнению с краем поглощения кристаллов конгруэнтного и стехиометрического составов, однако при этом спектр поглощения кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  имеет более крутой подъем (близкий к подъёму для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ) по сравнению со спектром кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , что указывает на большую оптическую однородность кристаллов, выращенных из шихты, содержащей бор, по сравнению с кристаллом  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ . Основной вклад в изменение положения края фундаментального поглощения в номинально чистых кристаллах ниобата лития с разным отношением  $\text{Li}/\text{Nb}$  вносят дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  [216, 220]. Помимо этого, положение края фундаментального поглощения зависит от примесных катионов, создающих энергетические уровни в запрещённой зоне, а также от дефицита кислорода в кислородной подрешётке [220]. По положению края фундаментального поглощения можно оценить концентрацию имеющихся собственных дефектов ( $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и  $\text{V}_{\text{Li}}$ ), а также отношение  $\text{Li}/\text{Nb}$  (характеризующее отклонение от стехиометрии) и сделать выводы о механизме вхождения нефоторефрактивных примесей в кристаллическую решетку.

Положение края фундаментального оптического поглощения кристалла  $\text{LiNbO}_3$  определяется величиной энергии электронного перехода с валентной зоны 2p-орбиталей кислорода ( $\text{O}^{2-}$ ) на зону проводимости 4d-орбиталей ниобия ( $\text{Nb}^{5+}$ ) [256]:



Поскольку кристалл ниобата лития обладает кислородно-октаэдрической структурой, разупорядочение в подрешетке ниобия из-за наличия дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  вызывает искажение кислородно-октаэдрических кластеров  $\text{NbO}_6$ , определяющих нелинейно-оптические свойства кристалла и, как следствие, влияет на край фундаментального оптического поглощения. Как было сказано выше, для кристалла конгруэнтного состава характерен избыток катионов ниобия в структуре ( $R=0.946$ ), что объясняет образование основных структурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , которые играют роль глубоких ловушек электронов и сужают запрещённую зону [235].

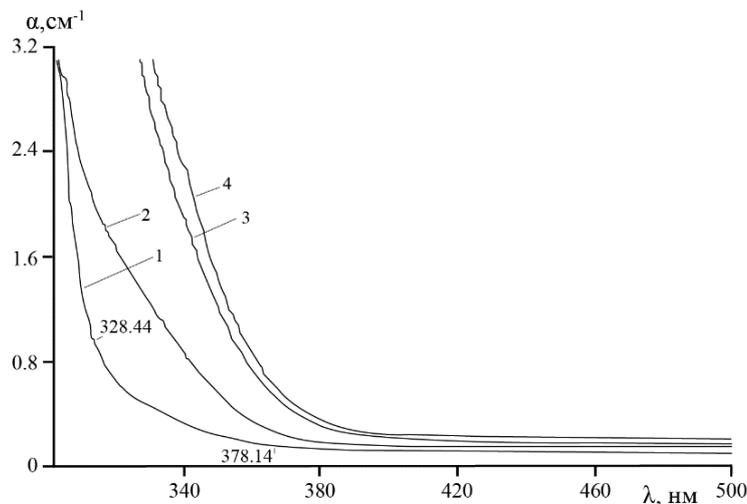


Рисунок 4.6 – Спектры оптического поглощения номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  конг (1),  $\text{LiNbO}_3$  стех (2) и кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55(3)$  и  $0.83$  мол. % (4)  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора

При изучении спектров оптического поглощения прибегают к правилу Урбаха, под которым понимают экспоненциальную частотную зависимость коэффициента поглощения света в твёрдых телах вблизи фундаментального края оптического поглощения, т.е. в области частот, удовлетворяющих соотношению  $\omega < E_g/\hbar$ , где  $\omega$  – частота света,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $E_g$  – ширина запрещённой зоны. Формула Урбаха выглядит следующим образом:

$$\alpha = \alpha_0 e^{[\sigma(\hbar\omega - \hbar\omega_0)/k_B T]} \quad (4.2),$$

где  $\alpha$  – коэффициент поглощения;  $\alpha_0$  – максимальное значение  $\alpha$ ;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $\hbar$  – приведённая постоянная Планка;  $\hbar\omega_0$  – энергия фотона, соответствующая  $\alpha_0$ ;  $T$  – температура, К;  $\sigma$  – уточняемый параметр при соотношении теоретического спектра поглощения к экспериментальному (параметр Урбаха). Правило Урбаха обусловлено взаимодействием фотонов и фононов между собой. В отличие от «прямого» перехода, где электрон переходит из валентной зоны (ВЗ) в зону проводимости (ЗП) за счёт энергии фотона, для осуществления

межзонного «непрямого» перехода недостаток энергии фотона компенсируется энергией колебаний кристаллической решётки.

В работе [220] обнаружена корреляция концентрационных зависимостей дефектов  $Nb_{Li}$  и параметра Урбаха от отношения  $Li/Nb$  в кристалле, что согласуется с выводами работы [183] о том, что поглощение Урбаха происходит в кристалле ниобата лития в результате перехода электронов из заполненных 2p-орбиталей кислорода (валентной зоны) на вакантные 4d-орбитали ниобия (зону проводимости). Уменьшение концентрации дефектов  $Nb_{Li}$  при приближении отношения  $Li/Nb$  к единице приводит к смещению края фундаментального поглощения в длинноволновую сторону в результате уменьшения плотности связанных с дефектами  $Nb_{Li}$  локальных состояний вблизи дна зоны проводимости. Под действием света в кристалле ниобата лития возможен переход из валентной зоны на эти состояния. Из рис. 4.6 видно, что край поглощения максимально сдвинут в коротковолновую область для кристалла  $LiNbO_{3\text{конг}}$ .

По формулам, предложенным в [220], мы рассчитали отношение  $Li/Nb$ , а также концентрацию собственных дефектов в кристалле  $LiNbO_{3\text{конг}}$ . Были получены следующие результаты:  $Li/Nb = 0.89$ ,  $C(V_{Li}) = 7.47$  мол. % и  $C(Nb_{Li}) = 1.87$  мол. %, что не совпадает с результатами, полученными авторами работы [220]. Причины отличий могут заключаться в следующем. Известно, что кристаллы конгруэнтного состава характеризуются дефицитом по  $Li$  около 6 мол. % ( $Li/Nb = 0.946$ ) [98]. Согласно модели компенсации  $Li$ -вакансий, в кристаллической решетке конгруэнтного кристалла  $LiNbO_3$  существует  $\sim 1$  мол. % точечных дефектов  $Nb_{Li}^{4+}$  и  $\sim 4$  мол. % точечных дефектов  $V_{Li}^-$  [174, 182]. В идеальном стехиометрическом кристалле дефекты  $Nb_{Li}$  отсутствуют. Кристаллы  $LiNbO_3:B(0.55$  и  $0.83$  мол. %  $B_2O_3$  в шихте), полученные по технологии прямого твёрдофазного легирования оксидом бора, как уже упоминалось, по степени упорядочения структурных единиц катионной подрешетки, содержанию точечных дефектов  $Nb_{Li}$  и  $V_{Li}$  занимают промежуточное положение между конгруэнтным и стехиометрическим кристаллами [14, 19-21]. Приближение к стехиометрии в кристаллах  $LiNbO_3:B$  возможно путем связывания избыточного ниобия в конгруэнтном расплаве за счет комплексообразующей способности соединений бора [6, 14, 19-21].

Очевидно, что положение края фундаментального поглощения определяется не только концентрацией дефектов  $Nb_{Li}$  и  $V_{Li}$ , являющихся глубокими электронными ловушками, существенно влияющими на электронные переходы из валентной зоны в зону проводимости. Кроме глубоких ловушек электронов, создаваемых точечными фоторефрактивными центрами (главным образом, дефектами  $Nb_{Li}$ ), в кристалле  $LiNbO_3$  существует множество мелких

ловушек электронов, влияющих на эффект фоторефракции [99, 216, 243, 257]. Причем количество мелких электронных ловушек существенно зависит от отношения Li/Nb [216].

С использованием методики, изложенной в разделе 2.4.7, была определена ширина запрещённой зоны в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55 \text{ и } 0.83 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ . Из табл. 4.2 видно, что ширина запрещённой зоны для исследованных кристаллов находится в диапазоне 3.37-3.78 эВ. Наименьшую ширину запрещённой зоны имеют кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  (табл. 4.2), а наибольшую – кристалл  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}=3.78$  эВ. Существенно отметить факт уменьшения ширины запрещённой зоны кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  и приближения её к величине 3.0 эВ, характерной для широкозонных полупроводников, табл. 4.2. Этот факт может иметь важное значение для создания оптических материалов с кросс-эффектами на основе монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  [258].

*Таблица 4.2 – Фотоэлектрические параметры ФИРС и ширина запрещённой зоны номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55 \text{ и } 0.83 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ , полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора, при  $T=298 \text{ K}$*

Кристалл	$\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$	* $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$	$\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.55 мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте)	$\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.83 мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте)
$\theta, ^\circ$	56		14	22
$\lambda_{\text{к}}, \text{нм}$	367	328	367	368
$\Delta E_{\text{g}}, \text{эВ}$	3.38	3.78	3.38	3.37

\*Для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  индикатриса ФИРС не раскрывается при  $I \sim 6.29 \text{ W/cm}^2$ .

#### **4.4 Картины фотоиндуцированного рассеяния света и коноскопические картины монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , полученных по технологиям прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора (0.55-0.83 мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте) и борной кислотой (1.24 мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте)**

На рис. 4.7 представлена спекл-структура индикатрисы ФИРС ( $P = 160 \text{ мВт}$ , плотность мощности =  $22.65 \text{ мВт/мм}^2$ ) через 60 с эксперимента и коноскопические картины ( $P = 1$  и  $90 \text{ мВт}$ , плотность мощности =  $0.14$  и  $12.74 \text{ мВт/мм}^2$ , соответственно) кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55-1.24 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ . Динамика раскрытия со временем картин ФИРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  представлена на рис. 4.8. Результирующее влияние облучения кристалла ниобата лития лазерным излучением определяются соотношением между количеством глубоких ловушек электронов в запрещённой зоне, концентрация которых

уменьшается при повышении структурного упорядочения структурных единиц катионной подрешётки, и «уровней прилипания» [243] вблизи дна зоны проводимости, наличие которых обуславливает излучательную рекомбинацию фотовозбуждённых носителей, минуя захват электронов глубокими ловушками. Формирование «уровней прилипания» наряду с тонкими особенностями упорядочения структурных единиц кристалла и дефектами различного вида с локализованными на них электронами определяет величину фоторефрактивного эффекта [95, 98, 259].

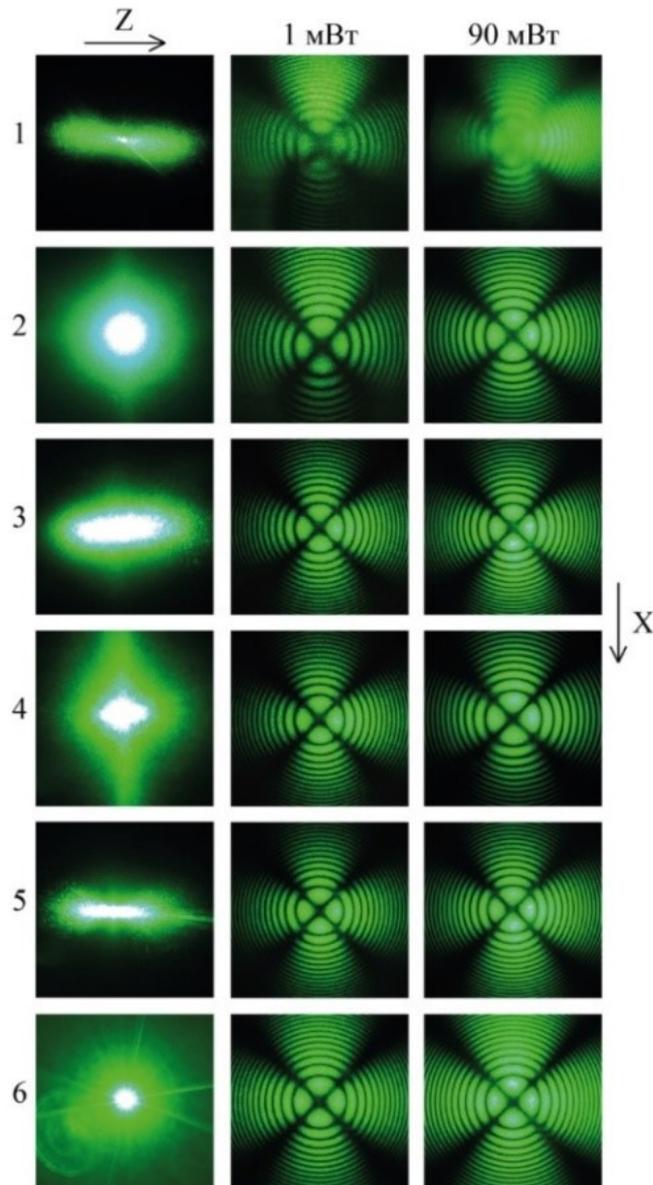


Рисунок 4.7 – Картины ФИРС и коноскопические картины кристаллов  $\text{LiNbO}_3_{\text{стех}}$ (1),  $\text{LiNbO}_3_{\text{конг}}$ (2) и  $\text{LiNbO}_3:\text{В}$ , полученных методом прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора (0.55(3), 0.69(4) и 0.83(5) мол. %  $\text{В}_2\text{O}_3$  в шихте) и борной кислотой (1.24(6) мол. %  $\text{В}_2\text{O}_3$  в шихте). Направление полярной оси  $Z$  в экспериментах по ФИРС указано вверху. На коноскопических картинах ось  $Z$  направлена перпендикулярно плоскости рисунка и смотрит на нас

Коноскопические картины подтверждают высокую оптическую однородность всех исследованных в данной работе кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55\text{-}1.24 \text{ мол. \%})$ , рис. 4.7. При этом все картины кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , полученные при малой (1 мВт) и большой (90 мВт) мощности лазерного излучения, соответствуют картинам одноосных и оптически однородных кристаллов.

Отметим, что в коноскопической картине кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55 \text{ мол. \% } \text{V}_2\text{O}_5 \text{ в шихте, прямое твёрдофазное легирование оксидом бора})$  при мощности лазерного излучения 1 мВт «мальтийский крест» не искажён, изохромы обладают концентрической формой. Однако при мощности лазерного излучения 90 мВт коноскопическая картина кристалла незначительно искажается: «мальтийский крест» вытягивается в вертикальном направлении, что, возможно, свидетельствует о незначительном увеличении эффекта фоторефракции при мощности лазерного излучения в 90 мВт.

Коноскопические картины кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.69 \text{ мол. \% } \text{V}_2\text{O}_5 \text{ в шихте, прямое твёрдофазное легирование оксидом бора})$  вне зависимости от мощности лазерного излучения можно охарактеризовать как картины оптически однородного и одноосного кристалла высокой степени совершенства: «мальтийский крест» не изменяет свою форму, размытие интенсивности изохром и их искажение не наблюдается. Однако для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.83 \text{ мол. \% } \text{V}_2\text{O}_5 \text{ в шихте, прямое твёрдофазное легирование оксидом бора})$  даже при малой мощности лазерного излучения наблюдается незначительное вытягивание «мальтийского креста» в вертикальном направлении (соответствует направлению искажения оптической индикатрисы кристалла), что свидетельствует о незначительном проявлении аномальной оптической двуосности. При повышении мощности лазерного излучения (до 90 мВт) на коноскопической картине данного кристалла сохраняются незначительные признаки аномальной оптической двуосности (связанные, возможно, с увеличением эффекта фоторефракции): незначительное вытягивание «мальтийского креста» уже в горизонтальном направлении, углы между ветвями которого отличны от  $90^\circ$ , рис. 4.7.

Как известно, на оптическую однородность кристаллов ниобата лития и их оптическое качество влияют способ подготовки шихты и метод легирования. Коноскопические картины кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(1.24 \text{ мол. \% } \text{V}_2\text{O}_5 \text{ в шихте, прямое твёрдофазное легирование борной кислотой})$  при мощности лазерного излучения 1 и 90 мВт соответствуют коноскопическим картинам одноосного кристалла высокого оптического качества: «мальтийский крест» не искажён, отсутствуют просветления в его центральной части, изохромы чётко различимы между собой и обладают округлой формой.

Из рис. 4.7 видно, что коноскопические картины кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55\text{-}0.83 \text{ мол. \% } \text{V}_2\text{O}_5 \text{ в шихте, прямое твёрдофазное легирование оксидом бора})$  отличаются незначительной асимметрией интенсивности изохром в горизонтальном и вертикальном положениях по

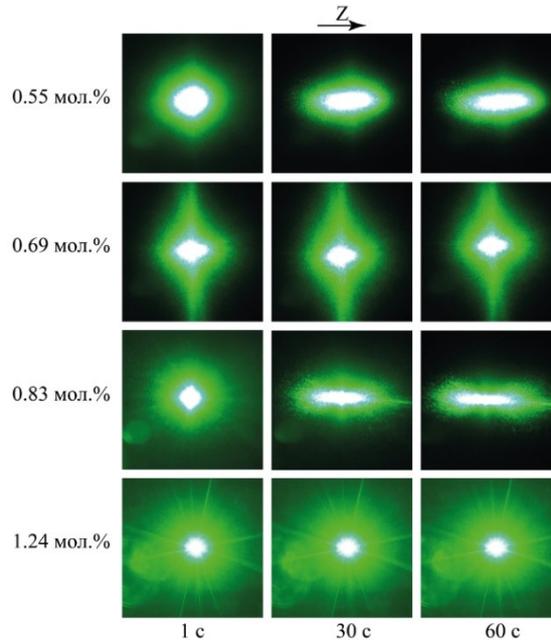
сравнению с кристаллом  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(1.24 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте, прямое твёрдофазное легирование борной кислотой})$ . Обычно такого рода аномальные явления на коноскопических картинах кристаллов связывают с плавным снижением их композиционной и структурной однородностей, возникающих из-за неравномерного распределения легирующих катионов по объёму кристалла.

Однако, искажения коноскопических картин  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  можно объяснить по-другому. Основная роль бора, как флюса, в процессе получения кристалла заключается в структурировании расплава, комплексовании примесных (особенно переходных) металлов, неизбежно присутствующих в расплаве (табл. 2.1), и выравнивании коэффициентов распределения лития и ниобия. Поскольку катионы бора входят в структуру кристалла только в следовых количествах, то использование технологии прямого твёрдофазного легирования борной кислотой, по которой был получен кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(1.24 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ , по-видимому, способствует более равномерному распределению следовых количеств катионов бора по объёму кристалла. Причём катионы бора локализуются в гранях кислородных тетраэдров  $\text{O}_4$  структуры кристалла (см. раздел 4.8).

Временные зависимости картин ФИРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55-1.24 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ , полученные при мощности лазерного излучения 160 мВт ( $\lambda_0 = 532 \text{ нм}$ ), представлены на рис. 4.8. Из рис. 4.8 видно, что динамика раскрытия картин ФИРС со временем в зависимости от концентрации бора в шихте и способа её легирования для исследованных кристаллов существенно различается. Так, для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте, прямое твёрдофазное легирование оксидом бора})$  наблюдается трёхслойная спекл-структура картины ФИРС, изменяющаяся со временем, рис. 4.8. На картине ФИРС кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте, прямое твёрдофазное легирование оксидом бора})$  наблюдается круговое рассеяние в первые секунды облучения кристалла, которое постепенно переходит в эллиптическое, причём большая ось эллипса направлена параллельно оси роста кристалла. Необходимо также отметить, что раскрытие картины ФИРС происходит как в положительном, так и в отрицательном направлениях полярной оси  $Z$  (оси роста кристалла), рис. 4.8.

Индикатриса ФИРС кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.69 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте, прямое твёрдофазное легирование оксидом бора})$  раскрывается в первые секунды облучения и сохраняет свою форму на протяжении всего эксперимента, рис. 4.8. Интересно отметить, что раскрытие ФИРС кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.69 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте, прямое твёрдофазное легирование оксидом бора})$  происходит в «ромбовидной» форме, имеющей незначительное удлинение правого угла, направленного вдоль полярной оси кристалла, рис. 4.8. Для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.69 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте, прямое твёрдофазное легирование оксидом бора})$  аналогично, как и для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте, прямое твёрдофазное}$

легирование оксидом бора), на протяжении всего эксперимента наблюдается рассеяние лазерного излучения на статических структурных дефектах кристалла. Таким образом, кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.69 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте, прямое твёрдофазное легирование оксидом бора) характеризуется более высокой оптической стойкостью, чем кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.55 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте, прямое твёрдофазное легирование оксидом бора).



*Рисунок 4.8* – Динамика развития во времени картин ФИРС монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора (0.55, 0.69 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) и борной кислотой (1.24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте). Слева указано содержание  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте (мол. %), сверху – направление полярной оси, снизу – время облучения кристалла лазерным излучением

Наибольшие изменения в течении эксперимента из рассмотренных картина ФИРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  претерпевает картина ФИРС кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте, прямое твёрдофазное легирование оксидом бора), рис. 4.8. В первые секунды облучения лазерным излучением явно наблюдается центральный слой спекл-структуры, напоминающий форму сглаженного «ромба». Однако через 30 секунд спекл-структура индикатрисы ФИРС вытягивается в узкую полосу вдоль направления главной оптической оси. Через 60 секунд эксперимента индикатриса ФИРС трансформируется в ассиметричную лемнискату (перевернутую восьмёрку), что свидетельствует о наличии двулучепреломления в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте, прямое твёрдофазное легирование оксидом бора) и перекачивания энергии из обыкновенного луча в необыкновенный. Наличие ассиметричной лемнискаты на картине ФИРС характеризует кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте, прямое твёрдофазное легирование оксидом бора) как кристалл, обладающий низким эффектом

фоторефракции, рис. 4.8. В противном случае, отсутствие на спекл-картине овальной формы явно выраженной перевёрнутой восьмёрки, направленной вдоль оси роста кристалла, делает невозможным рассмотрение эффектов, связанных с прохождением лазерного излучения через кристалл, из-за сильного ФИРС и эффекта фоторефракции. Кроме того, для данной картины ФИРС характерно сильное размытие спекл-структуры в положительном и отрицательном направлениях полярной оси кристалла. Причем спекл-структура картины ФИРС обладает неоднородной структурой минимумов и максимумов интенсивности рассеянного излучения.

На фоне картин ФИРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55-0.83 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте, прямое твёрдофазное легирование оксидом бора)}$ , наибольшей стойкостью к повреждению лазерным излучением обладает кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(1.24 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте, прямое твёрдофазное легирование борной кислотой)}$ , спекл-структура картин ФИРС которого даже при мощности излучения 160 мВт, вне зависимости от времени облучения кристалла, не изменяет своей правильной концентрической формы и характеризуется лишь рассеянием лазерного излучения на статических структурных дефектах кристалла, рис. 4.8. Это свидетельствует о высокой степени подавления фоторефрактивного эффекта в кристалле, что хорошо коррелирует с существенным уменьшением интенсивности линии  $630 \text{ см}^{-1}$ , рис. 4.5 [6], чувствительной к эффекту фоторефракции. При этом стоит отметить, что картины ФИРС данного кристалла свидетельствуют о наибольшей рассеивающей способности кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(1.24 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте, прямое твёрдофазное легирование борной кислотой)}$  на фоне кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55-0.83 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте, прямое твёрдофазное легирование оксидом бора)}$ , что указывает на его пространственную неоднородность, рис. 4.8.

Таким образом, сравнительный коноскопический анализ исследованных кристаллов при использовании лазерного излучения мощностью 1 и 90 мВт, а также исследование ФИРС позволяют сделать вывод о том, что оптическая однородность кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  сравнима с таковой для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и значительно выше оптической однородности кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , рис. 4.7. Для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  характерен более значительный угол  $\theta$  раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС ( $56^\circ$ ). Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55-1.24 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте)}$  угол  $\theta$  не превышает  $22^\circ$ , рис. 4.7 и 4.8.

#### **4.5 Фотоэлектрические поля номинально чистых кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55 \text{ и } 0.83 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте)}$ , полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора**

На рис. 4.9 показано угловое распределение интенсивности фотоиндуцированного рассеянного излучения при разных длинах волн (476.5, 488.0, 514.5 и 530.9 нм) кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ . В табл. 4.3 представлены результаты расчётов фотовольтаического и диффузионного

полей, а также значения ширины запрещённой зоны и края оптического поглощения для исследуемых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>,  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> и  $\text{LiNbO}_3$ :B(0.55 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте). Из рис. 4.9 и табл. 4.3 видно, что чем большие фотоэлектрические поля создаются в кристалле, тем больше угол рассеяния  $\theta$  и тем асимметричнее индикатриса ФИРС. Полученные данные свидетельствуют и о том, что в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> сильнее, чем в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> и  $\text{LiNbO}_3$ :B(0.55 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), рис. 4.9, а также в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ :Zn(0.04-2.01 мол. % ZnO в кристалле), рис. 3.11 и табл. 3.1, проявляется диффузионный механизм переноса заряда, что характерно для кристаллов с большим количеством мелких ловушек электронов, табл. 4.3.

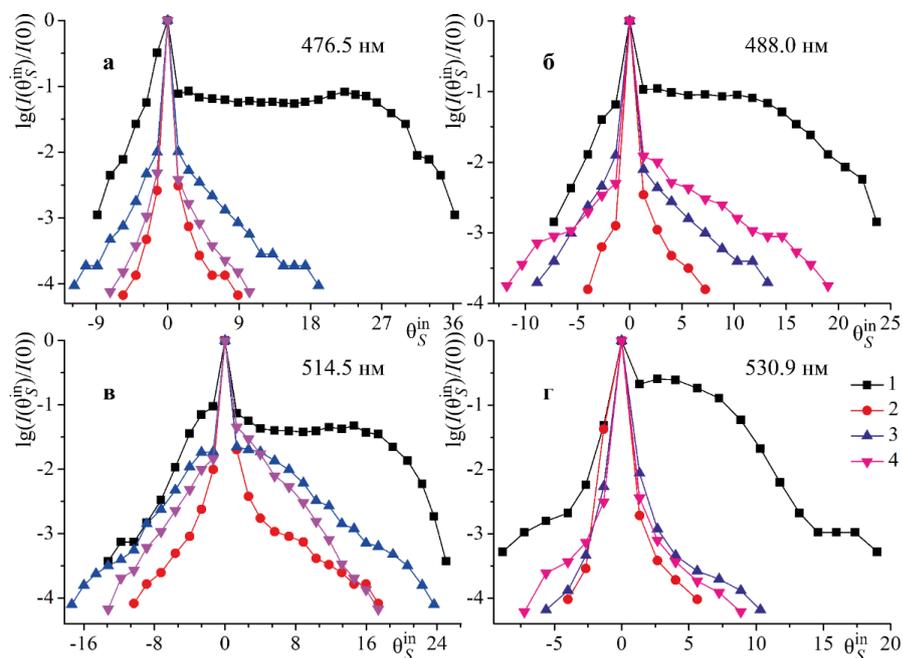


Рисунок 4.9 – Угловое распределение интенсивности рассеянного излучения при  $\lambda_{\text{возб}} = 476.5$ (а), 488.0(б), 514.5(в), 530.9(г) нм для номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>(1),  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>(2) и кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ :B(0.55(3) и 0.83(4) мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора

Из рис. 4.9 видно, что наименьшей асимметрией, интенсивностью и углом рассеянного излучения  $\theta$  при длине волны возбуждающего излучения 476.5, 488.0, 514.5 нм, соответственно, в ряду исследованных кристаллов, обладает кристалл  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>, рис. 4.9. Однако, для кристалла  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> при длине волны возбуждающего лазерного излучения 530.9 нм в отрицательном направлении полярной оси ( $\sim -2^\circ$ ) наблюдается увеличение интенсивности рассеянного излучения по сравнению с кристаллами  $\text{LiNbO}_3$ :B(0.55 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), рис. 4.9 (г). В остальных случаях кристалл ниобата лития конгруэнтного состава отличается наименьшими интенсивностью и углом  $\theta$  рассеянного излучения, рис. 4.9.

Таблица 4.3 – Напряжённости фотовольтаического ( $E_{pv}$ ) и диффузионного ( $E_D$ ) полей при  $\lambda_{возб} = 476.5, 488.0, 514.5$  и  $530.9$  нм, край оптического поглощения и значения ширины запрещённой зоны кристаллов  $LiNbO_{3стех}$ ,  $LiNbO_{3конг}$  и кристаллов  $LiNbO_3:B(0.55$  и  $0.83$  мол. %  $B_2O_3$  в шихте), полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора

$\lambda_{возб}$ , нм	$E_{pv}$ и $E_D$ , кВ/см	$LiNbO_{3стех}$	$LiNbO_{3конг}$	$LiNbO_3:B$ (мол. % $B_2O_3$ в шихте)	
				0.55	0.83
476.5	$E_{pv}$	3.907	4.326	3.914	5.061
	$E_D$	0.923	0.249	1.118	0.397
488.0	$E_{pv}$	2.979	3.549	5.26	5.84
	$E_D$	0.895	0.198	0.549	0.929
515.5	$E_{pv}$	6.855	6.232	10.03	7.844
	$E_D$	2.508	0.810	0.477	1.099
530.9	$E_{pv}$	4.055	5.003	5.458	5.554
	$E_D$	1.749	0.052	0.572	0.025
Край оптического пропускания, нм		367.0	328.0	367.0	368.0
Ширина запрещённой зоны, эВ		3.38	3.78	3.38	3.37

С целью исследования вклада мелких ловушек электронов в эффект фоторефракции номинально чистых кристаллов  $LiNbO_{3стех}$ ,  $LiNbO_{3конг}$  и кристаллов  $LiNbO_3:B(0.55$  и  $0.83$  мол. %  $B_2O_3$  в шихте), полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования оксидом бора, была построена зависимость доли диффузионного поля в исследованных кристаллах от длины волны возбуждающего лазерного излучения, рис. 4.10. Стоит отметить, что вклад диффузионного поля в раскрытие индикатрисы ФИРС для кристалла  $LiNbO_{3стех}$  линейен и больше вклада диффузионного поля кристаллов  $LiNbO_{3конг}$  и  $LiNbO_3:B(0.83$  мол. %  $B_2O_3$  в шихте), рис. 4.10, что свидетельствует о существенно меньшем количестве дефектов  $Nb_{Li}$  в структуре кристалла  $LiNbO_{3стех}$  состава. В тоже время для кристалла  $LiNbO_3:B(0.55$  мол. %  $B_2O_3$  в шихте) вклад диффузионного поля в раскрытие индикатрисы ФИРС при длине волны 476.5 нм больше, чем для кристалла  $LiNbO_{3стех}$ , рис. 4.10. Стоит отметить и тот факт, что если характер вклада диффузионного поля в раскрытие индикатрисы ФИРС кристаллов  $LiNbO_3:Zn(0.04-2.01$  мол. %  $ZnO$  в кристалле) подобен соответствующему вкладу для кристалла  $LiNbO_{3конг}$ , рис. 3.12, то для кристаллов  $LiNbO_3:B(0.55$  и  $0.83$  мол. %  $B_2O_3$  в шихте) наблюдается иная картина, рис. 4.10. В зависимости от концентрации оксида бора в шихте и

длины волны возбуждающего лазерного излучения вклад диффузионного поля в раскрытие индикатрисы ФИРС для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  различен по величине и отличается от вклада для кристалла конгруэнтного состава. Исключение составляет кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте): при увеличении длины волны лазерного излучения с 514.5 до 530.9 нм, рис. 4.10, доля вклада  $E_D$  данного кристалла совпадает с соответствующим вкладом  $E_D$  кристалла  $\text{LiNbO}_3$  конг состава. Данные особенности можно объяснить комплексобразующей способностью бора в расплаве конгруэнтного состава. Борпроизводные, оказывая влияние на систему кристалл-расплав, выравнивают коэффициенты распределения лития и ниобия и связывают катионы примесных металлов в составе боратов, тем самым препятствуя их переходу в растущий кристалл. Комплексное влияние данных факторов, вероятно, обеспечивает превалирующую активность иных ионных комплексов, по сравнению с чистым расплавом конгруэнтного состава, что реализуется в формировании особенностей электронной подсистемы кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.55 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте). Ширина запрещённой зоны данных кристаллов (3.38 и 3.37 эВ), табл. 4.3, соответствует ширине запрещённой зоны кристалла стехиометрического состава (3.38 эВ, табл. 4.3), и значительно меньше ширины запрещённой зоны кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  конг и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0.04-2.01 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) – 3.78 и 3.609-3.685 эВ, соответственно, табл. 3.1.

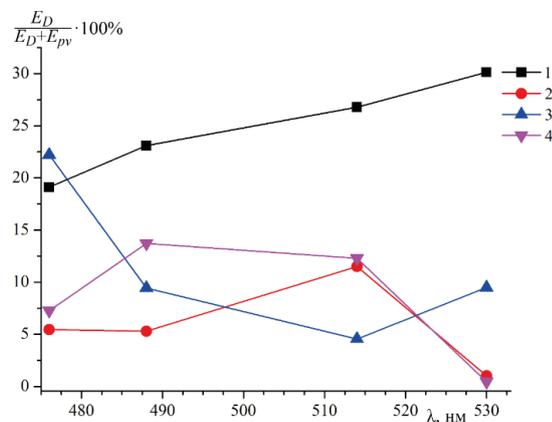


Рисунок 4.10 – Вклад диффузионного поля в эффект фоторефракции в зависимости от длины волны лазерного излучения номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  стех (1),  $\text{LiNbO}_3$  конг (2) и кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.55 (3) и 0.83 (4) мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора

На рис. 4.11 приведены зависимости  $E_D$  (а) и  $E_{pv}$  (б) от длины волны возбуждающего излучения кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  стех,  $\text{LiNbO}_3$  конг и  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.55 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), рассчитанные по формулам, представленным в разделе 2.4.6 [218]. Из рис. 4.11 (а) видно, что для всех исследованных кристаллов максимальное значение диффузионного поля наблюдается

при длине волны 514.5 нм. Величина фотовольтаического поля кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>,  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> и  $\text{LiNbO}_3$ :B(0.55 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) принимает максимальное значение также при длине волны 514.5 нм, рис. 4.11 (б). Стоит отметить, что вне зависимости от длины волны лазерного излучения, максимальная величина фотовольтаического поля характерна для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ :B(0.55 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), за исключением  $E_{\text{pv}}$  кристалла  $\text{LiNbO}_3$ :B(0.55 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) при длине волны 476.5 нм, которое по величине соответствует кристаллу  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>, табл. 4.3 и рис. 4.11 (б). При этом повышенное значение фотовольтаического поля кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ :B(0.55 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), табл. 4.3 и рис. 4.11 (б), не может быть связано с повышением концентрации глубоких ловушек электронов в виде дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . В работах [16, 19-21] показано, что применение флюса  $\text{B}_2\text{O}_3$  способствует получению близких к стехиометрическим кристаллов ниобата лития, обладающих пониженной концентрацией дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и, как следствие, повышенным сопротивлением повреждению лазерным излучением. Более того, для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ :B(0.55 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) характерно повышение упорядочения структурных единиц катионной подрешётки, прил. 3.2, что отчётливо проявляется в спектрах КРС [7, 20, 21].

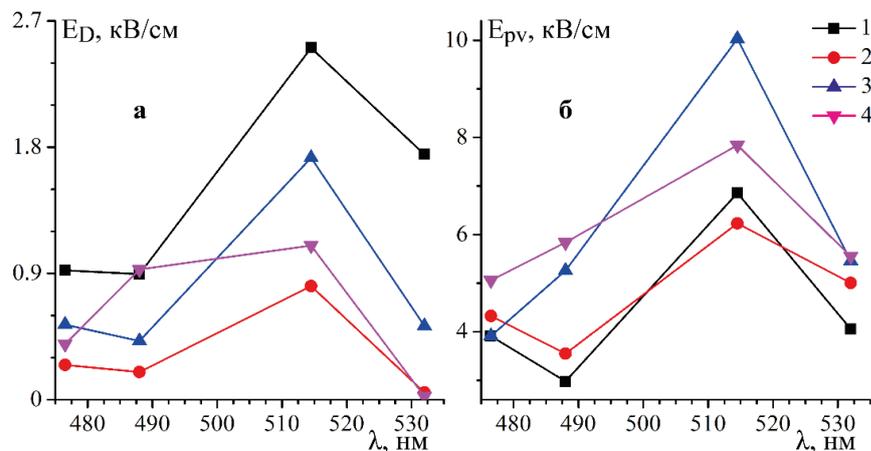


Рисунок 4.11 – Зависимость  $E_D$  (а) и  $E_{\text{pv}}$  (б) от длины волны возбуждающего лазерного излучения для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>(1),  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>(2) и кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ :B(0.55(3) и 0.83 мол. % (4)  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора

Подобное увеличения значения  $E_{\text{pv}}$  кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ :B(0.55 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) можно объяснить следующим. Рост кристаллов ниобата лития осуществляется последовательным присоединением ионных комплексов расплава, обладающих наибольшей активностью, в пограничном слое кристалл-расплав [33]. При этом бор в кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ :B переходит в следовых количествах ( $\approx 10^{-4}$  мас. %) [1]. В отличие от катионов лития и ниобия,

входящих в состав кислородных октаэдров ( $\text{LiO}_6$ ,  $\text{NbO}_6$ ) и тетраэдров ( $\text{NbO}_4$ ) расплава [145], бор не способен встроиться в кислородные октаэдры структуры кристалла по причине особенностей его электронного строения и маленького ионного радиуса ( $0.15 \text{ \AA}$  для  $\text{B}^{3+}(\text{III})$ ,  $0.25 \text{ \AA}$  для  $\text{B}^{3+}(\text{IV})$ ) [8, 115]. Основываясь на том, что бор обладает сильной комплексообразующей способностью, его переход в структуру кристалла может быть обусловлен захватом в процессе роста кристалла ионных комплексов, связанных между собой бором. Это объясняет формирование в кислородно-октаэдрической структуре кристалла групп  $[\text{BO}_3]^{3-}$ , которые могут локализоваться в гранях вакантных тетраэдрических пустот  $\text{O}_4$  (см. раздел 4.8) [16, 19-21].

Однако, стоит отметить, что помимо повышенного упорядочения структурных единиц катионной подрешётки кристаллов ниобата лития, выращенных с применением флюса  $\text{V}_2\text{O}_5$ , для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  также характерно изменение поляризуемости и «возмущение» кислородных октаэдров  $\text{O}_6$  (без изменения их симметрии), прил. 3.2. Это подтверждается существенным уширением линий с частотами  $576(\text{E}(\text{TO}))$  и  $630(\text{A}_1(\text{TO}))$ , отвечающим, соответственно, дважды вырожденным и полносимметричным колебаниям атомов кислорода в кислородных октаэдрах  $\text{O}_6$ , разд. 4.2 и прил. 3.2.

Обращает на себя внимание тот факт, что для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , выращенных из шихты с содержанием бора 0.55 и 0.83 мол. %, значения  $E_{\text{pv}}$  при длине волны лазерного излучения 530.9 нм близки: 5.458 и 5.554 кВ/см, соответственно. Бросается в глаза и то, что значение диффузионного поля  $E_{\text{D}}$  для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.83 \text{ мол. \% } \text{V}_2\text{O}_5 \text{ в шихте})$  близко к значению  $E_{\text{D}}$  для конгруэнтного кристалла при длине волны 530.9 нм (0.025 и 0.052 кВ/см), что может указывать на практически равное количество мелких ловушек электронов в этих кристаллах. Для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55 \text{ мол. \% } \text{V}_2\text{O}_5 \text{ в шихте})$  значение диффузионного поля  $E_{\text{D}}(0.572 \text{ кВ/см})$  значительно больше при 530.9 нм, чем для кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.83 \text{ мол. \% } \text{V}_2\text{O}_5 \text{ в шихте})$ , при этом угол раскрытия индикатрисы ФИРС для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55 \text{ мол. \% } \text{V}_2\text{O}_5 \text{ в шихте})$  также больше, табл. 4.2 и рис. 4.9. Это может свидетельствовать о том, что в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55 \text{ мол. \% } \text{V}_2\text{O}_5 \text{ в шихте})$  влияние бора на структурирование расплава в процессе роста кристалла выражено слабее, чем для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.83 \text{ мол. \% } \text{V}_2\text{O}_5 \text{ в шихте})$ .

Полученные результаты свидетельствуют и о том, что при увеличении содержания бора в шихте (расплаве), в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , в первую очередь, происходит снижение концентрации точечных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , наиболее вероятно вследствие связывания избыточного в расплаве конгруэнтного состава ниобия из-за образования устойчивых ковалентных связей между бор- и ниобий содержащими полианионами. По этой причине концентрация дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  существенно ниже, чем в конгруэнтном кристалле. Таким образом,

снижение концентрации дефектов  $Nb_{Li}$  в кристаллах  $LiNbO_3:B$  достигается как за счёт влияния избыточного положительного заряда следовых количеств катионов бора, локализованных в гранях вакантных тетраэдрических пустот в составе группы  $[BO_3]^{3-}$ , так и за счёт комплексообразующей способности борпроизводных в расплаве конгруэнтного состава, что обеспечивает снижение концентрации катионов примесных металлов, переходящих в кристалл. Стоит отметить, что вероятность нахождения дефектов  $Nb_{Li}^{4+}$  рядом с катионом  $B^{3+}$  будет минимальна (см. раздел 4.8) [16, 19-21].

#### **4.6 Комплексные дефекты, обусловленные наличием водородных связей, в кристаллах $LiNbO_3:B(0.55-0.83$ мол. % $B_2O_3$ в шихте), полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора**

ИК-спектроскопия поглощения в области валентных колебаний ОН-групп позволяет получить надёжную информацию о комплексных дефектах в кристаллах ниобата лития, обусловленных присутствием водородных связей [50, 107, 108, 213]. Наличие протонов и гидроксильных групп ОН<sup>-</sup> в структуре кристаллов ниобата лития разного состава неизбежно, поскольку выращивание кристаллов осуществляется в воздушной атмосфере [107, 213]. Атомы водорода, связанные с атомами кислорода водородной связью, чрезвычайно чувствительны к изменению кристаллического поля кристалла  $LiNbO_3$ , а их присутствие оказывает заметное влияние на распределение зарядов в кристалле. Присутствие ОН<sup>-</sup> групп в структуре кристалла  $LiNbO_3$  повышает проводимость и эффект фоторефракции, а также понижает величину коэрцитивного поля [107, 208]. Валентные колебания ОН<sup>-</sup> групп проявляются в ИК-спектре поглощения кристалла  $LiNbO_3$  в области  $3450-3550\text{ см}^{-1}$ . Причем, количество линий, соответствующих колебаниям ОН-групп, их основные параметры (частота, ширина и интенсивность) зависят от стехиометрии, особенностей легирования и технологии получения монокристалла [213], т.е. от состава кристалла  $LiNbO_3$  и условий его получения.

В спектре ИК-поглощения стехиометрического кристалла  $LiNbO_3$  высокой степени структурного совершенства, в котором практически отсутствуют точечные дефекты  $Nb_{Li}$  и связанные с ними комплексные дефекты, обусловленные наличием водородных связей, в области валентных колебаний ОН-групп наблюдается одна узкая полоса поглощения ( $S = 3\text{ см}^{-1}$  при 300К) с частотой  $3466\text{ см}^{-1}$  [107, 108]. При отклонении от стехиометрии, в частности, в спектре конгруэнтного кристалла, наблюдаются три широких компонента одинаковой поляризации: полосы поглощения с частотами  $3466, 3481$  и  $3489\text{ см}^{-1}$ , соответственно [260]. Исследуя концентрационные зависимости параметров линий и полос в ИК-спектре, соответствующих валентным колебаниям ОН-групп, можно получить важную информацию о

характере точечных ( $Nb_{Li}$  и  $V_{Li}$ ) и многочисленных комплексных дефектов, обусловленных наличием водородных связей и их локализацией в структуре [50].

На рис. 4.12 приведены спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН-групп кристаллов:  $LiNbO_{3\text{стех}}$ ,  $LiNbO_{3\text{конг}}$  и  $LiNbO_3:B(0.55-0.83 \text{ мол. \% } B_2O_3 \text{ в шихте})$ , полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования оксидом бора. В приложении 3 (прил. 3.3) приведены значения частот, ширин и интенсивностей наблюдаемых линий. Из рис. 4.12 и прил. 3.3 видно, что в спектрах кристаллов  $LiNbO_{3\text{конг}}$  и  $LiNbO_3:B$  наблюдается расщепление полосы поглощения ОН-групп на три компонента одинаковой поляризации с частотами 3470, 3483 и 3486  $cm^{-1}$ , что свидетельствует об одинаковом характере водородных связей в структуре этих кристаллов. В литературе эти три компонента связывают с валентными колебаниями ОН-групп, находящимися вблизи комплексных дефектов  $Nb^{4+}_{Li}$  и  $V^-_{Li}$ :  $Nb^{4+}_{Li}-OH$  и  $V^-_{Li}-OH$  [50, 260, 261]. Из рис. 4.12 и прил. 3.3 видно, что в ИК-спектре кристаллов  $LiNbO_3:B$  интенсивности всех компонентов полосы поглощения выше, чем в спектре конгруэнтного кристалла. При этом ширины всех компонентов кристаллов  $LiNbO_3:B$  меньше, чем для кристалла  $LiNbO_{3\text{конг}}$ , за исключением полосы с частотой 3485  $cm^{-1}$ , прил. 3.3, что свидетельствует о большем упорядочении в расположении ОН-групп в структуре кристаллов  $LiNbO_3:B$  по сравнению с кристаллом  $LiNbO_{3\text{конг}}$ . В ИК-спектре кристалла  $LiNbO_{3\text{стех}}$  также наблюдается три компонента полосы поглощения с частотами 3465, 3480 и 3488  $cm^{-1}$  (рис. 4.12).

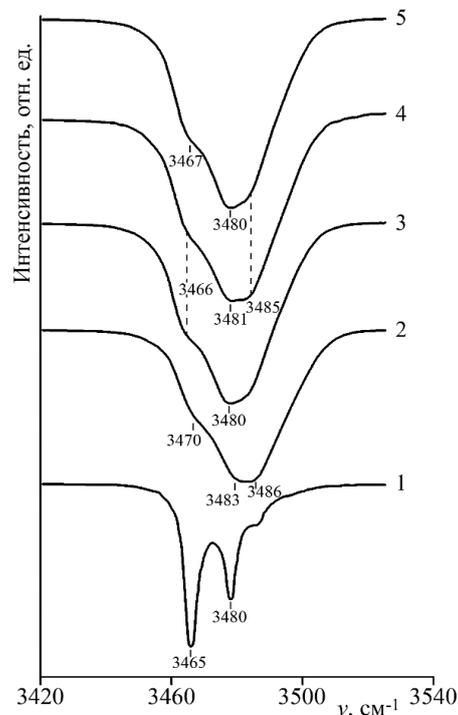


Рисунок 4.12 – Спектры ИК-поглощения кристаллов  $LiNbO_{3\text{стех}}$ (1),  $LiNbO_{3\text{конг}}$ (2) и кристаллов  $LiNbO_3:B(0.55(3), 0.69(4) \text{ и } 0.83(5) \text{ мол. \% } B_2O_3 \text{ в шихте})$ , полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора

Необходимо отметить, что по данным работы [107], в спектре стехиометрического кристалла высокой степени структурного совершенства в области валентных колебаний ОН-групп наблюдается только одна полоса поглощения с частотой  $3465 \text{ см}^{-1}$ . Этот факт свидетельствует о большей дефектности в расположении ОН-групп в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$ стех по сравнению с кристаллом, исследованным в работе [107]. Можно предположить, что в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ стех, даже при  $\text{Li}/\text{Nb}=1$ , существуют дефекты в виде двух рядом расположенных катионов  $\text{Nb}^{5+}$ . То есть несовершенный стехиометрический кристалл  $\text{LiNbO}_3$ стех можно рассматривать как твёрдый раствор  $\text{LiNbO}_3:\text{Nb}$ . В таком кристалле существуют комплексные дефекты  $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{-OH}$ . Полоса поглощения с частотой  $3465 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям этого комплексного дефекта в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ стех.

Флюс  $\text{V}_2\text{O}_5$  оказывает заметное влияние также на локализацию атомов водорода в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Из прил. 3.3 видно, что в ИК-спектре поглощения кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{V}$  интенсивности и ширины линий, соответствующие валентным колебаниям ОН-групп меньше, чем в спектре конгруэнтного кристалла. По формулам, предложенным в [223], мы рассчитали отношение  $\text{Li}/\text{Nb}$  и концентрацию собственных дефектов в исследуемых кристаллах ниобата лития. Методика расчёта описана в разделе 2.4.8, результаты расчётов приведены в табл. 4.4. Согласно модели компенсации Li-вакансий, в кристаллической решетке конгруэнтного кристалла  $\text{LiNbO}_3$  существует 1 мол. % дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и 4 мол. % дефектов  $\text{V}_{\text{Li}}$  [174, 182]. В идеальном стехиометрическом кристалле дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  отсутствуют. Согласно полученным данным, для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{V}$  отношение  $\text{Li}/\text{Nb}$  и концентрация точечных структурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и  $\text{V}_{\text{Li}}$  принимают промежуточные значения между значениями этих величин для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ стех и  $\text{LiNbO}_3$ конг, табл. 4.4. Кроме того, полученное значение концентрации хорошо согласуется со значением концентрации структурных дефектов, минимальной для того же кристалла ( $C[\text{OH}^-]=3.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $C[\text{Nb}_{\text{Li}}]$  и  $[\text{V}_{\text{Li}}] = 0.385$  и  $1.540$  мол. %, соответственно). Поскольку наличие глубокой ловушки электронов ( $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ) и ОН-групп в кристалле отвечают за эффект фоторефракции, то кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{V}$ (0.69 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  в шихте), полученный по технологии прямого твёрдофазного легирования оксидом бора, обладающий минимальным количеством дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  в ряду исследованных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{V}$ , обладает и наибольшим сопротивлением повреждению лазерным излучением, табл. 4.2 и 4.4. Эти данные хорошо согласуются с результатами исследования ФИРС и лазерной коноскопии, полученными для данных кристаллов (раздел 4.4) [7].

Интересно отметить, что из серии исследованных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{V}$ (0.55, 0.69 и 0.83 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  в шихте), выращенных с использованием флюса  $\text{V}_2\text{O}_5$ , концентрация ОН-групп минимальная для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{V}$ (0.69 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  в шихте), полученного по технологии прямого твёрдофазного легирования оксидом бора. Для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{V}$ (0.69 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  в

шихте) не наблюдалось раскрытие индикатрисы ФИРС [14, 19, 21], рис. 4.8, в отличие от кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> и  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0.55 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), в которых индикатриса ФИРС раскрывается и угол  $\theta$  составляет 56, 14 и 22° соответственно, рис. 4.5, табл. 4.2.

Таблица 4.4 – Значения величины  $R$  ( $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ ) и концентрация дефектов ( $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и  $\text{V}_{\text{Li}}$ , мол. %) в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>,  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> и в кристаллах  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0.55, 0.69 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора

$\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>		$\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>		$\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0.55 мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте)		$\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0.69 мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте)		$\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0.83 мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте)	
$R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]$									
1		0.942		0.967		0.977		0.970	
<i>Концентрация структурных дефектов</i>									
$\text{Nb}_{\text{Li}}$	$\text{V}_{\text{Li}}$	$\text{Nb}_{\text{Li}}$	$\text{V}_{\text{Li}}$	$\text{Nb}_{\text{Li}}$	$\text{V}_{\text{Li}}$	$\text{Nb}_{\text{Li}}$	$\text{V}_{\text{Li}}$	$\text{Nb}_{\text{Li}}$	$\text{V}_{\text{Li}}$
0	0	0.976	3.904	0.553	2.212	0.385	1.540	0.503	2.010

#### 4.7 Расчёт изобарно-изотермического потенциала образования боратов регламентируемых металлических примесей в расплаве ниобата лития конгруэнтного состава в присутствии флюса $\text{B}_2\text{O}_3$

Изучению моделирования состава расплава и электрохимической активности ионных комплексов нелегированного ниобата лития уделено большое внимание в работах [29, 126-128]. Однако, надежные экспериментальные данные о влиянии состава расплава системы  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$  на тип и электрохимическую активность входящих в него комплексов, участвующих в высокотемпературной кристаллизации, из-за сложностей проведения экспериментов при высоких температурах на данный момент отсутствуют. По этой причине влияние бора и борпроизводных соединений на свойства расплава ниобата лития различного состава возможно исследовать лишь с позиции анализа свойств и структурных особенностей уже выращенных монокристаллов.

Согласно нашим результатам комплексного исследования структурных особенностей и оптических свойств (разделы 4.2-4.6) [1, 2, 7, 8, 14, 19, 20], кристаллы  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$  и  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> обладают повышенным упорядочением структурных единиц катионной подрешётки по сравнению с кристаллом  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>. Однако кристалл  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> характеризуется более высоким эффектом фоторефракции и гораздо более низкой композиционной однородностью,

чем кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ . Присутствие следовых количеств катионов бора ( $\sim 4 \cdot 10^{-4}$  мол. %) в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  препятствует образованию структурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  [16, 19-21]. При этом, как показали наши исследования, все кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.55-1.24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) обладают высокой оптической однородностью и стойкостью к оптическому повреждению. Одна из концепций, объясняющая повышение оптической стойкости кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , на наш взгляд, заключается в следующем. Бор, обладая высокой комплексообразующей способностью, связывает катионы регламентируемых следовых примесных металлов (Al, Ca, Pb и др.) в расплаве, тем самым предотвращает их переход в структуру кристалла [22, 23]. Наличие примесных металлов в структуре кристалла негативно сказывается на их окрашивании [66, 22, 23], появлении эффекта фоторефракции и центров рассеяния. Столь своеобразный способ очистки расплава от примесных катионов, в частности от  $\text{Al}^{3+}$ , использован в работе [143], где образование высокотемпературного малорастворимого алюмобората состава  $\text{Al}_5\text{BO}_9$  способствует удалению некоторого количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из реакционной смеси. По этой причине, с целью подтверждения данной концепции, актуально выполнить расчёт свободной энергии Гиббса образования боратов различного состава для суждения о потенциально возможном протекании данных процессов.

Под свободной энергией Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) понимают величину, изменение которой при протекании химического взаимодействия отображает переход исследуемой системы из одного состояния в другое [262]. Свободная энергия Гиббса позволяет оценить принципиальную возможность протекания химического взаимодействия: при постоянных давлении и температуре реакция самопроизвольно протекает в направлении убывания энергии Гиббса ( $G < 0$ ), в случае  $G > 0$  равновесие смещается в сторону реагентов, при  $G = 0$  устанавливает равновесие.

Расчёт энергии Гиббса в первом приближении выполняется по формуле [262]:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298.15} - T \cdot \Delta S_{298.15} \quad (4.3),$$

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

Другим способом расчёта свободной энергии Гиббса является метод [262]:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298.15} - T \cdot \Delta S_{298.15} - T \cdot (\Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_{-2}) \quad (4.4),$$

где  $M_0$ ,  $M_1$  и  $M_{-2}$  – коэффициенты, выведенные М.И. Тёмкиным и Л.А. Шварцманом [262]. Данный подход, по сравнению с предыдущим, позволяет осуществить более точный расчёт энергии Гиббса при заданной температуре с использованием в расчётах  $\Delta H_{298.15}$  и  $\Delta S_{298.15}$ .

Однако для наиболее правильного расчёта изменения изобарно-изотермического потенциала с ростом температуры необходимо использовать в расчётах уравнение истинной теплоёмкости и в удовлетворяющем её применению интервале температур учитывать энергетические изменения, связанные с фазовыми переходами (ф/п) каждого из участников реакции. Используя уравнение истинной теплоёмкости, отвечающей бесконечно малому приращению теплоты при бесконечно малом изменении температуры, можно перейти от значений термодинамических функций при одной температуре (298.15 К) к их значениям при другой, входящей в интервал применимости уравнения теплоёмкости.

Последовательность расчёта свободной энергии Гиббса с применением уравнения теплоёмкости и учётом ф/п заключается в следующем [262]. Осуществляется расчёт  $\Delta H_{298.15}$  и  $\Delta S_{298.15}$  рассматриваемой химической реакции при температуре 298.15 К по уравнениям (4.5 и 4.6):

$$\Delta H_{298.15} = \sum H_{298.15}(\text{продукты}) - \sum H_{298.15}(\text{реагенты}) \quad (4.5)$$

$$\Delta S_{298.15} = \sum S_{298.15}(\text{продукты}) - \sum S_{298.15}(\text{реагенты}) \quad (4.6).$$

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

$$\Delta C_p = \sum C_p(\text{продукты}) - \sum C_p(\text{реагенты}) \quad (4.7),$$

считая, что уравнение теплоёмкости имеет вид:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-2} \quad (4.8),$$

где  $\Delta C_p$  – теплоёмкость (Дж/моль·К);  $a$ ,  $b$  и  $c$  – постоянные, характерные для каждого конкретного вещества;  $T$  – расчётная температура (в Кельвинах). Зависимость энтальпии и энтропии от уравнения теплоёмкости можно представить в следующем виде:

$$\Delta H_T = \Delta a \cdot T + \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 - \Delta c \cdot T^{-1} + x \quad (4.9),$$

$$\Delta S_T = \Delta a \cdot \ln T + \Delta b \cdot T - \frac{1}{2} \Delta c \cdot T^{-2} + y \quad (4.10),$$

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

$$x = \Delta H_{298.15} - \Delta a \cdot 298.15 - \frac{1}{2} \Delta b \cdot 298.15^2 + \Delta c \cdot 298.15^{-1} \quad (4.11),$$

$$y = \Delta S_{298.15} - \Delta a \cdot \ln 298.15 - \Delta b \cdot 298.15 + \frac{1}{2} \Delta c \cdot 298.15^{-2} \quad (4.12).$$

Используя постоянные интегрирования  $x$  и  $y$ , по уравнениям (4.11 и 4.12) находят значения  $\Delta H_T$  и  $\Delta S_T$  при температуре ф/п ( $T_{\text{ф/п}}$ ). Энтальпия ф/п ( $\Delta H_{\text{ф/п}}$ ) соответствует теплоте ф/п и обратна ей по знаку (4.13), а энтропия ф/п ( $\Delta S_{\text{ф/п}}$ ) есть частное от деления энтальпии ф/п ( $\Delta H_{\text{ф/п}}$ ) на  $T_{\text{ф/п}}$  (4.14):

$$\Delta H_{\text{ф/п}} = -Q_{\text{ф/п}} \quad (4.13),$$

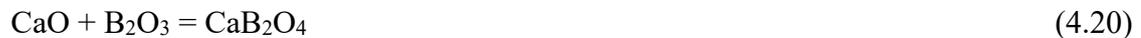
$$\Delta S_{\text{ф/п}} = \Delta H_{\text{ф/п}} / T_{\text{ф/п}} \quad (4.14).$$

$\Delta H_{\text{ф/п}}$  и  $\Delta S_{\text{ф/п}}$  являются табличными величинами. Их необходимо учитывать при расчёте свободной энергии Гиббса выше температуры ф/п. Для этого необходимо провести алгебраическое суммирование рассчитанных с использованием уравнений (4.9) и (4.10)  $\Delta H_T$  и  $\Delta S_T$ , соответственно, с  $\Delta H_{\text{ф/п}}$  и  $\Delta S_{\text{ф/п}}$  с учётом того, что продукт (+) или реагент (-) претерпевает ф/п. Затем, используя полученные значения, используют методику расчёта так же, как и от температуры 298.15 К.

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

$$\Delta G_T = x + (\Delta a - y) \cdot T - \Delta a \cdot T \cdot \ln T - \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{2} \Delta c \cdot T^{-1} \quad (4.15).$$

Используя подход к расчёту изобарно-изотермического потенциала [262] и справочные данные необходимых термодинамических величин [263-267] нами был выполнен расчёт изменения энергии Гиббса ряда химических реакций, происходящих в тройной системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ :



Результаты расчётов, выполненные для реакций (4.16-4.24) до температуры 1573 К (1300 °С) приведены в табл. 4.5. По причине ограниченного диапазона применимости уравнения теплоёмкости для некоторых компонентов энергия Гиббса для ряда соединений рассчитана при меньшей температуре.

Согласно приведённым в табл. 4.5 отрицательным значениям  $\Delta G_T$  можно утверждать, что с теоретической точки зрения связывание примесных металлов (Al, Ca, Pb и др.) бором в расплаве конгруэнтного состава вполне осуществимо. Несмотря на то, что результирующее влияние на характеристики выращенного кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  связанных в расплаве примесных металлов бором невелико, а вклад в снижение эффекта фоторефракции и дефектности, согласно данной концепции, на фоне влияния бора на катионную подрешётку выращенных кристаллов в составе группы  $[\text{BO}_3]^{3-}$  также незначителен, можно предположить, что только в совокупности эти факторы приводят к заметному снижению эффекта фоторефракции и улучшению

оптического качества кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  по сравнению с номинально чистым кристаллом  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ .

Таблица 4.5 – Энергия Гиббса, рассчитанная для химических реакций в расплаве системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$

№	Соединение	$\Delta G$ , кДж/моль	T, К
1	$\text{LiBO}_2$	-179.504	1573
2	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	-217.706	1573
3	$\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$	-142.195	1107
4	$\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$	-86.528	1308
5	$\text{CaB}_2\text{O}_4$	-112.586	1573
6	$\text{CaB}_4\text{O}_7$	-116.118	1573
7	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$	-181.428	1573
8	$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$	-234.669	1573
9	$\text{PbB}_2\text{O}_4$	-39.873	1400

#### 4.8 Модельные расчёты локализации катионов бора в структуре монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$

В настоящее время практически отсутствуют эффективные экспериментальные и теоретические методы исследования процессов структурирования, происходящих в высокотемпературных расплавах. При «классическом» механизме легирования кристалла  $\text{LiNbO}_3$  происходит встраивание легирующего металла  $\text{Me}^{n+}$  в литиевый, ниобиевый или вакантный кислородные октаэдры. Причем, как показано в разделах 1.9, 1.10.3, 1.11, 3.1, 3.2 распределение основных ( $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Li}^+$ ) и легирующих катионов по октаэдрам и механизмы их встраивания определяются особенностями и концентрацией легирующего катиона [24, 98, 114]. При этом основная роль легирующего металла проявляется в регулировании порядка чередования катионов вдоль полярной оси кристалла, а также в изменении концентрации глубоких и мелких ловушек электронов. В номинально чистом кристалле  $\text{LiNbO}_3$  наиболее глубокими ловушками электронов являются точечные дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , а также следовые количества многозарядных катионов переходных металлов Fe, Cu и др. [98].

Неметаллический элемент бор характеризуется иными механизмами химической связи по сравнению с металлами. Обладая маленьким ионным радиусом и максимальной валентностью, равной четырём, элемент бор не способен входить в кислородные октаэдры  $\text{O}_6$  кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . По этой причине остаётся открытым вопрос о пространственном

расположении следовых количеств катионов бора в структуре кристалла. Есть стерические основания полагать, что элемент бор в следовых количествах может присутствовать в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$  не в октаэдрических, а в гораздо меньших по размерам тетраэдрических пустотах структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Для подтверждения этой гипотезы нами были выполнены расчеты электростатического взаимодействия точечных зарядов в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , содержащего малые концентрации элемента бора в составе группы  $[\text{BO}_3]^{3-}$ .

Расчёт суммарной энергии кулоновского взаимодействия точечных зарядов ( $U$ , эВ) кислородно-октаэдрической структуры ниобата лития ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) с катионом  $\text{B}^{3+}$ , рассматриваемым в  $sp^2$ -гибридном состоянии в составе плоских треугольников  $[\text{BO}_3]^{3-}$ , был выполнен с использованием кулоновского потенциала:

$$U = \frac{k \cdot q_1 \cdot q_2}{r_{12}}, \quad (4.25),$$

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

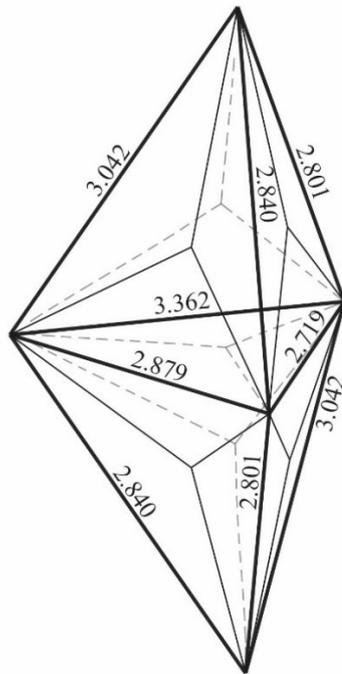
$$k = \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot 10^{-10}} = 14.41971, \quad (4.26),$$

где  $e$  – заряд электрона,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная.

Рассмотренная система (кластер), состоящая из двух катионов  $\text{Li}^+$ , двух катионов  $\text{Nb}^{5+}$ , одного катиона  $\text{B}^{3+}$  и двадцати анионов кислорода  $\text{O}^{2-}$  не является электронейтральной. В расчётах рассматривался кластер, состоящий из шести кислородных октаэдров  $\text{O}_6$ , «вырванных» из большой электронейтральной системы с целью изучения тенденции изменения энергии взаимодействия катиона  $\text{B}^{3+}$  с окружающим его фрагментом структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3$  в зависимости от позиционирования  $\text{B}^{3+}$  в тетраэдрических пустотах. Изучение взаимодействия бора в большем фрагменте структуры нецелесообразно, поскольку в рамках настоящего подхода рассматривается электростатическое взаимодействие точечных зарядов, для которого характерно сильное уменьшение вклада энергии с расстоянием. Позиции катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$  в октаэдрах соответствуют структуре сегнетоэлектрической фазы  $\text{LiNbO}_3$ : литий смещён к нижней кислородной плоскости, ниобий – к верхней [98]. За основу расчётов были взяты структурные данные конгруэнтного кристалла  $\text{LiNbO}_3$  [162]. Нами были смоделированы два процесса. В первом случае рассчитывается энергия кулоновского взаимодействия элемента  $\text{B}^{3+}$  с фрагментом структуры конгруэнтного кристалла  $\text{LiNbO}_3$  (6 октаэдров  $\text{O}_6$ ). При этом координаты фрагмента структуры соответствуют координатам базиса ячейки, изменяющимся с ростом температуры, но с неизменными параметрами решётки  $a$  и  $c$  – 5.1483 и 13.8631  $\text{Å}$ , соответственно [98]. Во втором случае рассчитывается энергия кулоновского взаимодействия элемента  $\text{B}^{3+}$  с тем же фрагментом структуры  $\text{LiNbO}_3$ , но с различными параметрами решётки  $a$  и  $c$ . Для этого была произведена нормировка параметров ячейки по температуре 297 К [268]. По

причине аналогичных результатов, полученных при модельных расчётах в первом и во втором случаях, далее будут обсуждаться только данные эксперимента с постоянными параметрами  $a$  и  $c$ .

Фрагмент структуры (6 кислородных октаэдров), взятый для модельных расчётов, представлен на рис. 1.11. Нами рассматривались 7 возможных расположений катиона бора: в центрах тетраэдрических граней первого и второго октаэдрических слоёв, граничащих с соответствующими октаэдрами (литиевым, ниобиевым и вакантным), а также в плоскости кислородной тройки, разделяющей кислородно-октаэдрические слои, рис. 4.13. При этом в расчётах не учитывалось замещение лития ниобием.



*Рисунок 4.13* – Тетраэдрические пустоты, формируемые модельным кластером [20, 21], полученным на основе рентгеноструктурных данных  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  [64]. Длины связей  $\langle\text{O}-\text{O}\rangle$  формируемых октаэдрами тетраэдров отражают размеры  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , взятого для модельных расчётов. Расположение  $\text{B}^{3+}$  (III) в составе группы  $[\text{BO}_3]^{3-}$  предполагается в центре граней тетраэдра

Результаты расчетов представлены на рис. 4.14. Согласно рис. 4.14, максимальное значение энергий для обоих случаев соответствует нахождению катиона бора в составе группы  $[\text{BO}_3]^{3-}$ , граничащей с ниобиевыми октаэдрами. Для остальных возможных расположений бора сумма энергии кулоновского взаимодействия значительно ниже, что может рассматриваться как теоретически возможное расположение катионов  $\text{B}^{3+}$  в структуре кристалла. Влияние бора, находящегося в тетраэдрической грани, на точечные заряды вне рассматриваемой системы нами не учитывалось, поскольку с расстоянием это влияние будет существенно уменьшаться.

Необходимо отметить, что катион  $V^{3+}$ , встраиваясь в тетраэдрические пустоты структуры в процессе роста кристалла, привносит в систему избыточный положительный заряд. Однако этот заряд мал ввиду незначительной концентрации  $V^{3+}$  в кристалле и легко может быть скомпенсирован за счет снижения в кристалле количества дефектов  $Nb_{Li}$  или уменьшения концентрации следовых количеств примесных катионов. Увеличение концентрации точечных дефектов  $Nb_{Li}$ , при внедрении катиона  $V^{3+}$  в тетраэдрические пустоты кристалла маловероятно, поскольку это приведёт к росту суммарной энергии из-за высокой локализации положительных зарядов.

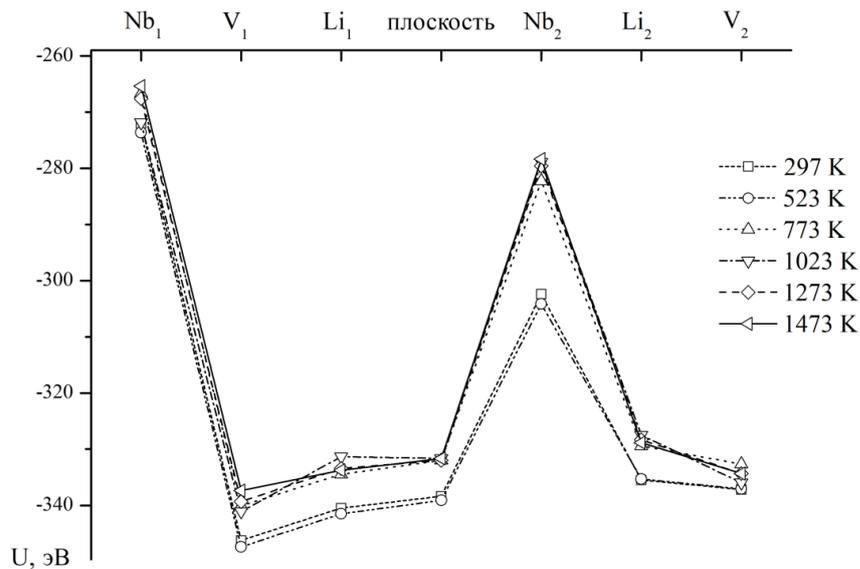


Рисунок 4.14 – Суммарная энергия кулоновского взаимодействия точечных зарядов в кластере, состоящем из двух катионов  $Li^+$ , двух катионов  $Nb^{5+}$ , одного катиона  $V^{3+}$  и двадцати анионов кислорода  $O^{2-}$  при постоянных параметрах  $a$  и  $c$ . Пара  $Nb_1-V^{3+}$  расположена в грани тетраэдра, граничащего с  $NbO_6$  из первого слоя, пара  $V_1-V^{3+}$  расположена в грани тетраэдра, граничащего с вакантным октаэдром из первого слоя, и т.д.

Согласно расчётам, нахождение иона  $V^{3+}$  в структуре кристалла  $LiNbO_3$  будет препятствовать образованию такой глубокой электронной ловушки, как дефект  $Nb_{Li}$ . Таким образом, катионы  $V^{3+}$  в малой концентрации ( $\sim 4 \cdot 10^{-4}$  мол. %  $V_2O_3$ ), встраиваясь в процессе роста кристалла  $LiNbO_3$  в тетраэдрические пустоты структуры, могут препятствовать образованию в катионной подрешетке точечных дефектов  $Nb_{Li}$ , которых в структуре конгруэнтного кристалла может быть до 6 мас. % [98].

Полученные в ходе модельных расчётов результаты свидетельствуют о том, что, в отличие от «металлических» флюсов ( $K_2O$ ,  $Rb_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $Cs_2O$  [107, 108]), когда щелочной элемент не входит в структуру выращенного кристалла, неметаллический и химически гораздо более активный флюс  $V_2O_3$  оказывает заметное комплексное влияние на структурные

особенности монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . Флюс  $\text{V}_2\text{O}_5$  определенным образом структурирует расплав, изменяя микроскопические механизмы кристаллизации, и, тем самым, выравнивает и приближает к единице  $K_{\text{Li}}$  и  $K_{\text{Nb}}$  (коэффициенты распределения лития и ниобия в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ). Кроме того, он уменьшает образование точечных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , по меньшей мере, на количество катионов  $\text{V}^{3+}$ , встроившихся в тетраэдрические пустоты структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  ( $\sim 4 \cdot 10^{-4}$  мол. %).

Стоит отметить, что катионы  $\text{V}^{3+}$ , входя в малых количествах в структуру кристалла, согласно данным спектроскопии КРС, заметно искажают октаэдры  $\text{O}_6$  (рис. 4.2 и прил. 3.2). То есть можно утверждать, что бор, внедряясь в грани тетраэдров, оказывает влияние на длины связей  $\langle \text{O}-\text{O} \rangle$  и  $\langle \text{Me}-\text{O} \rangle$ , искажая при этом октаэдры  $\text{O}_6$  и кислородно-октаэдрические кластеры  $\text{MeO}_6$ . Вследствие этого в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  устанавливается такое энергетически выгодное распределение катионов по октаэдрам, при котором порядок расположения катионов вдоль полярной оси повышается и при этом происходит искажение кислородных октаэдров и кластеров  $\text{MeO}_6$  по сравнению с октаэдрами и кластерами номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . Действительно, из рис. 4.2 и прил. 3.2 видно, что анионная подрешётка структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  оказывается более искажённой по сравнению с подрешеткой конгруэнтного кристалла, что уверенно фиксируется по спектрам КРС (рис. 4.2 и 4.3) и данным РСА (см. раздел 4.9) [1, 2, 6-8]. При этом поляризуемость кислородно-октаэдрических кластеров  $\text{NbO}_6$ , определяющая нелинейно-оптические свойства кристалла, изменяется.

Поскольку кристалл ниобата лития обладает структурой псевдоильменита, т.е. жёсткой структурой, в которой кислородные октаэдры  $\text{O}_6$  связаны друг с другом гранями и рёбрами [64, 158, 159], внедрение катионов бора в грани вакантных тетраэдрических пустот  $\text{O}_4$  кристалла уменьшает и без того слабую «подвижность» жёсткого, плотно упакованного кислородного каркаса ниобата лития. Как уже было сказано ранее (раздел 4.2), искажения кислородных октаэдров уверенно проявляются в спектре КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ . Линии в спектре КРС с частотами  $576$  и  $630 \text{ см}^{-1}$ , отвечающие, соответственно, дважды вырожденным  $\text{E}(\text{TO})$  и полносимметричным  $\text{A}_1(\text{TO})$  колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров  $\text{O}_6$ , испытывают существенное уширение ( $\approx$  в 2 раза) по сравнению с аналогичными линиями в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  (рис. 4.2, рис. 4.4 и прил. 3.2). Кроме того, с увеличением концентрации бора в шихте происходит заметное увеличение интенсивностей линий с частотами  $630$  и  $878 \text{ см}^{-1}$ , рис. 4.2. В тоже время изменения в спектре в области  $150\text{-}450 \text{ см}^{-1}$ , где проявляются фундаментальные колебания внутриоктаэдрических катионов, основных ( $\text{Li}$  и  $\text{Nb}$ ) и примесных, гораздо менее существенные, рис. 4.2 и прил. 3.2. Этот факт может свидетельствовать о том, что следовое содержание бора, находящееся в тетраэдрических пустотах кристалла, оказывает сильное влияние на кислородный каркас кристалла  $\text{LiNbO}_3$ ,

изменяя длины  $\langle O-O \rangle$  связей, аналогично тому, как это происходит при внедрении в октаэдрические пустоты  $O_6$  металлических элементов ( $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) при концентрациях выше второго порогового значения [6, 24, 98, 114, 205]. Плавное увеличение ширин линий, отвечающих колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров в кристаллах  $LiNbO_3:Zn$  и  $LiNbO_3:Mg$  и более резкое их увеличение в спектре кристаллов  $LiNbO_3:B$ , возможно, объясняется следующим.

Вакантные тетраэдры структуры кристалла  $LiNbO_3$  играют роль «буфера», то есть выступают в качестве пустот, компенсирующих деформационные изменения кислородного каркаса структуры кристалла [64, 117, 163]. Они компенсируют собой различные влияния на анионную подрешётку, в том числе препятствуют (демпфируют) искажениям кислородных октаэдров, возникающим при внедрении в них катионов металлов ( $Zn$ ,  $Mg$  и др). В случае с кристаллами  $LiNbO_3:B$  часть тетраэдров оказывается уже заполненной катионами бора, что отрицательно сказывается на «буферной» способности тетраэдрических пустот компенсировать возможные деформации кислородных октаэдров, что и объясняет резкое увеличение в спектре КРС ширин линий с частотами 576 и 630  $cm^{-1}$  и увеличение интенсивности линии с частотой 878  $cm^{-1}$  (рис. 4.2 и прил. 3.2). Отсюда становится также понятным и то, почему в тетраэдрических пустотах концентрация ионов  $B^{3+}$  мала и не может превышать следовые количества. При больших концентрациях воздействие бора на кислородный каркас кристалла  $LiNbO_3$  окажется слишком велико, что приведёт к возникновению сильных энергетических, и как следствие – сильных механических напряжений в кристалле. Аналогично при внедрении высоких концентраций металлов (в том числе пороговых) в октаэдры  $O_6$  в кристалле  $LiNbO_3$  возникают сильные напряжения, в результате которых кристалл «трещит» и становится неустойчивым [24].

Из прил. 3.2 видно, что ширина линии с частотой 880  $cm^{-1}$  в спектрах КРС кристаллов  $LiNbO_3:B(0.55-1.24 \text{ мол. } \% B_2O_3 \text{ в шихте})$ , соответствующая валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода  $A_1(LO)$  типа симметрии вдоль полярной оси в мостике  $Me-O-Me(Me-Li^+, Nb^{5+}, \text{ примесный катион})$ , занимает промежуточное значение между ширинами этой линии в спектре кристаллов  $LiNbO_{3\text{стех}}(20 \text{ } cm^{-1})$  и  $LiNbO_{3\text{конт}}(30 \text{ } cm^{-1})$  – 25, 25, 26 и 31  $cm^{-1}$ , соответственно. Уменьшение ширины линии с частотой 880  $cm^{-1}$  в спектре кристаллов  $LiNbO_3:B$  может быть связано с повышением упорядочения катионной подрешётки данных кристаллов. Выравнивание коэффициентов распределения  $K_{Li}$  и  $K_{Nb}$  в процессе роста кристалла объясняет приближение отношения  $Li/Nb$  к 1 в кристаллах  $LiNbO_3:B$ , а наличие бора в кислородных тетраэдрах ограничивает образование структурного дефекта –  $Nb_{Li}$ .

Таким образом, упорядочение катионной подрешётки кристалла проявляется в спектре КРС не только в диапазоне 200-300  $cm^{-1}$ , соответствующем колебаниям катионов металлов в

кислородных октаэдрах вдоль полярной оси, но также косвенно прослеживается по параметрам линии  $880\text{ см}^{-1}$ . Согласно полученным данным можно заключить, что бор, встраиваясь в кислородные тетраэдры структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3$  даже в следовых количествах, заметно искажает анионный каркас, что приводит к заметной асимметрии кислородных октаэдров (по сравнению с таковой в кристаллах  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ) и изменению поляризуемости кислородно-октаэдрических кластеров  $\text{NbO}_6$ , определяющих электрооптические свойства кристалла  $\text{LiNbO}_3$  [64, 98]. При этом катионная подрешётка кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , напротив, оказывается более упорядоченной по сравнению с катионной подрешеткой кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , что также подтверждается данными КРС, прил. 3.2.

Таким образом, согласно полученным данным, можно заключить, что элемент  $\text{B}^{3+}$ , встраиваясь в кислородные тетраэдры структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3$  в следовых количествах, изменяет длины связей  $\langle\text{O}-\text{O}\rangle$ , заметно искажая при этом анионный каркас, приводя к заметной деформации кислородно-октаэдрических кластеров  $\text{NbO}_6$  (без изменения их симметрии) и изменению их поляризуемости. Деформация и поляризуемость кислородных октаэдров  $\text{O}_6$ , в свою очередь, определяют нелинейно-оптические и электрооптические свойства кристалла  $\text{LiNbO}_3$  [98, 161]. При этом катионная подрешётка кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , напротив, оказывается более упорядоченной по сравнению с катионной подрешеткой кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , что так же подтверждается данными спектроскопии КРС (рис. 4.2 и прил. 3.2).

Полученные нами расчётные данные хорошо согласуются с результатами работы [269] по исследованию структуры расплавов боратов. Авторы работы [269] исследовали структуру расплавов и стекол боратов лития ( $x\text{Li}_2\text{O}-y\text{B}_2\text{O}_3$ ) методом спектроскопии КРС при 300 и 1200 К, что позволило поэтапно проследить вклад увеличения содержания кислотного оксида в системе  $x\text{Li}_2\text{O}-y\text{B}_2\text{O}_3$  на появление мономерных фрагментов  $\text{BO}_2$ , оказывающих влияние на процессы роста. В этой же работе осуществлена идентификация характеристических валентных и деформационных колебаний бор-кислородных связей в исследованных образцах и экспериментально подтверждено, что при росте температуры доля четырёхвалентного бора уменьшается, в то время как трёхвалентного – увеличивается. Эти данные хорошо согласуются с результатами работ по модельным расчётам размещения катионов бора в гранях тетраэдрических пустот структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  в составе группы  $[\text{BO}_3]^{3-}$  [16, 19-21]. В работе [269] так же отмечено, что для систем  $\text{Li}_2\text{O}:4\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{O}:5\text{B}_2\text{O}_3$ , согласно спектрам КРС, наблюдается ликвация (выделение более легкоплавких компонентов при кристаллизации расплава).

Весомым доказательством локализации следовых количеств катионов бора в тетраэдрических пустотах  $\text{O}_4$  кристалла  $\text{LiNbO}_3$  могут служить данные о длинах связей ( $\langle\text{O}-\text{O}\rangle$  и  $\langle\text{Me}-\text{O}\rangle$ ) и особенностях локализации в структуре точечных дефектов в виде неправильно

расположенных катионов, которые можно получить с помощью рентгеноструктурного анализа, дающего надёжную информацию о координатах атомов и их пространственном расположении в кристаллической решётке. Нами с использованием полнопрофильного рентгеноструктурного анализа, впервые выполнены сравнительные исследования структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.02$  и  $0.547$  мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), полученных по разным технологиям. Результаты сравнивались с результатами, полученными для номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и близкого к стехиометрическому  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  (5.5 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ), выращенного по технологии HTTSSG (High Temperature Top Seeded Solution Growth) с использованием 5.5 мас. % флюса  $\text{K}_2\text{O}$ . Ранее исследования кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  методом рентгеноструктурного анализа не проводились.

**4.9 Рентгеноструктурные исследования кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.547$  мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), полученного по технологии прямого твёрдофазного легирования борной кислотой, и кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.02$  мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), полученного по технологии гомогенного легирования с использованием прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}(0.0042$  мас. %  $\text{B}$ )**

На рис. 4.15 (а, б) приведены рентгенограммы порошковых образцов исследованных кристаллов ниобата лития: кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.547$  мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), выращенного с использованием прямого твердофазного легирования, и кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.02$  мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), полученного с использованием гомогенно легированного прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}(0.0042$  мас. %). Из рис. 4.15 видно, что рентгенограммы образцов подобны и соответствуют рентгенограмме ниобата лития с пространственной группой симметрии  $R3c$  с двумя формульными единицами в элементарной ячейке [117, 162, 173]. Результаты уточнения периодов элементарной ячейки и структурные характеристики кристаллов (координаты атомов и коэффициенты заполнения позиций G), характеризующие распределение катионов по кислородным октаэдрам  $\text{O}_6$ , для исследуемых кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.02$  и  $0.547$  мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) и взятых для сравнения кристаллов конгруэнтного состава ( $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ) и близкого к стехиометрическому ( $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]\approx 1$ ), выращенного с использованием флюса  $\text{K}_2\text{O}$  ( $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  (5.5 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ )), приведены в прил. 4.1 и 4.2. Межатомные расстояния (Å) в этих кристаллах приведены в прил. 4.3.

Из прил. 4.1 видно, что значения периодов элементарной ячейки кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  разного генезиса практически совпадают со значениям для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  (5.5 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ). Этот факт подтверждают результаты более ранних наших исследований монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55, 0.69$  и  $0.83$  мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования оксидом бора, методами спектроскопии КРС в поляризованном излучении и ИК-спектроскопии (см. разделы 4.2 и 4.6) [1, 2, 14, 21], и свидетельствуют о

повышении стехиометрии (величины  $R=[Li]/[Nb]$ ) при легировании кристалла  $LiNbO_3$  следовыми концентрациями катионов бора.

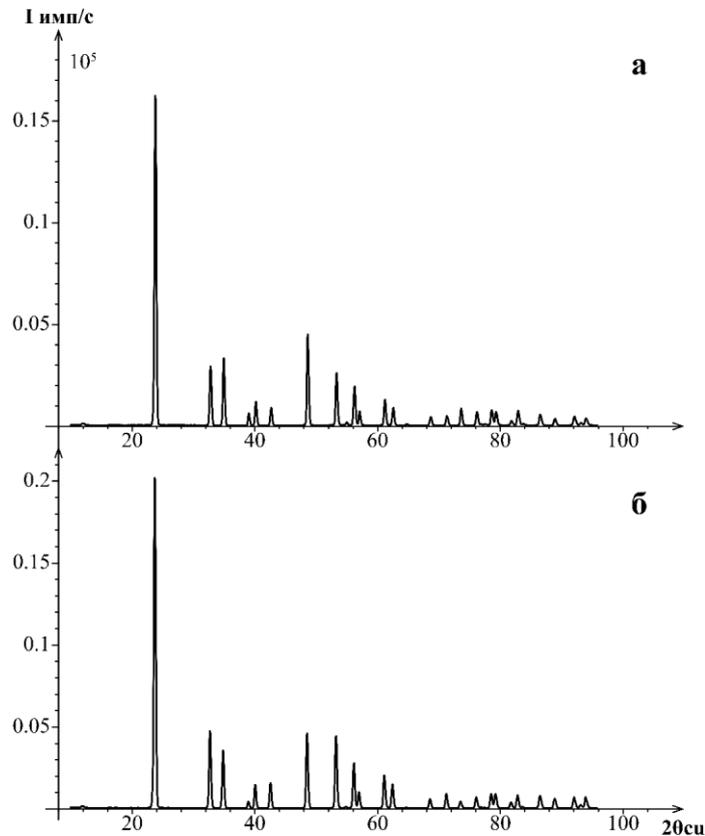


Рисунок 4.15 – Рентгенограммы порошковых образцов кристалла  $LiNbO_3:B(0.547 \text{ мол. \% } V_2O_3 \text{ в шихте})$ , полученного по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава борной кислотой (а), и кристалла  $LiNbO_3:B(0.02 \text{ мол. \% } V_2O_3 \text{ в шихте})$ , выращенного из шихты, полученной с использованием гомогенно легированного борной кислотой прекурсора  $Nb_2O_5:B(0.0042 \text{ мас. \%})$  (б)

Анализ полученных данных кристаллов  $LiNbO_3:B(0.02 \text{ и } 0.547 \text{ мол. \% } V_2O_3 \text{ в шихте})$  разного генезиса позволяет утверждать, что вне зависимости от способа легирования в кристаллах  $LiNbO_3:B$  имеются точечные структурные дефекты  $Nb_{Li}$  и  $Nb_V$  (прил. 4.2). При этом концентрации точечных дефектов  $Nb_{Li}$  и  $Nb_V$  в кристаллах  $LiNbO_3:B(0.02 \text{ и } 0.547 \text{ мол. \% } V_2O_3 \text{ в шихте})$  практически равны. Из прил. 4.2 видно, что в кристалле  $LiNbO_3:B(0.02 \text{ мол. \% } V_2O_3 \text{ в шихте})$  заселённость литиевых ( $G_{Li}$ ) и ниобиевых ( $G_{Nb}$ ) позиций тоже практически одинакова и равна 0.98 и 0.97, соответственно. В тоже время для кристалла  $LiNbO_3:B(0.547 \text{ мол. \% } V_2O_3 \text{ в шихте})$  величины  $G_{Li}$  и  $G_{Nb}$  различаются в большей степени и равны, соответственно, 0.99 и 0.93. Величина  $R=[Li]/[Nb]$ , для кристаллов  $LiNbO_3:B(0.02 \text{ мол. \% } V_2O_3 \text{ в шихте})$  и  $LiNbO_3:B(0.547 \text{ мол. \% } V_2O_3 \text{ в шихте})$  равна 0.985 и 1.033, соответственно. Таким образом, для

обоих вариантов легирования кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  концентрация атомов лития в литиевых октаэдрах выше, чем концентрация атомов ниобия в ниобиевых октаэдрах. То есть данные рентгеноструктурного анализа также свидетельствуют о том, что при легировании бором происходит повышение стехиометрии кристалла ниобата лития. В тоже время по соотношению заселённостей кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.02 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) оказывается ближе к стехиометрическому составу, чем кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.547 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), прил. 4.2. Из прил. 4.2 также видно, что вхождение катионов ниобия в вакантные октаэдры структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  приводит к изменению идеального порядка чередования основных катионов (Li, Nb) и вакансий вдоль полярной оси, что, в свою очередь, приводит к дополнительному увеличению дефектности катионной подрешетки и подтверждает данные спектроскопии КРС (см. раздел 4.2).

Из уточнённых значений координат атомов и периодов элементарной ячейки, прил. 4.1 и 4.2, были рассчитаны расстояния металл – кислород ( $\langle\text{Me-O}\rangle$ ) в кислородно-октаэдрических кластерах  $\text{MeO}_6$ , а также расстояния металл – металл ( $\langle\text{Me-Me}\rangle$ ) вдоль полярной оси кристалла, прил. 4.3 и рис. 4.16. Из прил. 4.3 видно, что величины длинных и коротких расстояний  $\langle\text{Me-O}\rangle$  в кластерах  $\text{MeO}_6$  основного мотива ( $\text{LiO}_6$  и  $\text{NbO}_6$ ) в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.02 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) хорошо коррелируют с соответствующими значениями в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ стех (5.5 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ). Существенно отметить и то, что в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.547 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) наблюдаются наиболее заметные изменения длин связей  $\langle\text{Me-O}\rangle$ , что убедительно свидетельствует о большем искажении их кислородных октаэдров  $\text{O}_6$ , прил. 4.3, и подтверждает данные спектроскопии КРС (см. раздел 4.2).

Наиболее заметные изменения расстояний  $\langle\text{Me-O}\rangle$  характерны для кластеров  $\text{LiO}_6$  кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.547 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), рис. 4.16. В кластере  $\text{LiO}_6$  значения длинных расстояний увеличиваются  $\sim$  на 0.025 Å, а коротких  $\sim$  на 0.1 Å по сравнению с соответствующими расстояниями в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ стех (5.5 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ), прил. 4.3 и рис. 4.16. Однако, несмотря на большее увеличение длин связей в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.547 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), разница между короткими и длинными расстояниями  $\langle\text{Li-O}\rangle$  в кластере  $\text{LiO}_6$  такая же ( $\sim$  0.1 Å), как и в кластере  $\text{LiO}_6$  кристалла  $\text{LiNbO}_3$ стех (5.5 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ). В тоже время в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.02 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) при вхождении ниобия в вакантную литиевую позицию не наблюдаются заметных изменений длин связей относительно соответствующих расстояний в кластерах  $\text{LiO}_6$  основного мотива. При этом вдоль полярной оси в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.02 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) наблюдаются более заметные изменения длин связей  $\langle\text{Me-O}\rangle$  при внедрении ниобия в вакантную позицию лития, чем в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.547 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), прил. 4.3. Необходимо также отметить, что при вхождении ниобия в вакантную позицию лития

кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.547 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) в кластерах  $\text{LiO}_6$ , длинные расстояния  $\langle\text{Li-O}\rangle$  увеличиваются, а короткие уменьшаются.

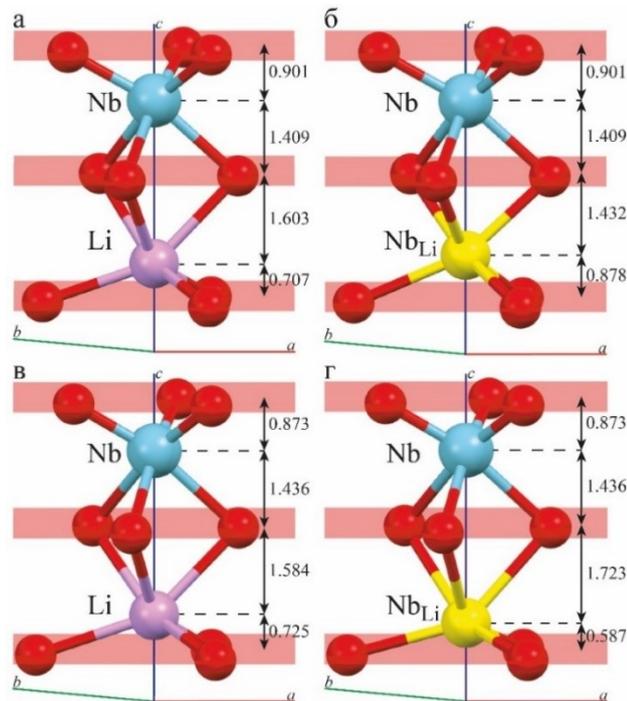


Рисунок 4.16 – Расположение катионов в кислородно-октаэдрических кластерах  $\text{MeO}_6$  относительно плоскостей кислорода в кристаллах: а, б –  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.02 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), полученного по технологии гомогенного легирования с использованием прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$ ; в, г –  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.547 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), полученного по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава борной кислотой

На рис. 4.16 показано расположение в кислородно-октаэдрических кластерах  $\text{MeO}_6$  кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.02 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) и  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.547 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) основных катионов (Li и Nb) относительно плоскостей атомов кислорода в случае основного мотива и в области точечного структурного дефекта ( $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ). Из рис. 4.16 видно, что в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.02 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) вдоль полярной оси наблюдается смещение точечного дефекта  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  к центру октаэдра по направлению от нижней кислородной плоскости, что должно уменьшать величину его спонтанной поляризации и температуру Кюри. Для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.547 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) характерна противоположная ситуация: наблюдается смещение дефекта  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  от центра октаэдра по направлению к нижней кислородной плоскости, что должно увеличивать величину спонтанной поляризации и температуру Кюри. Важно отметить, что для исследованных номинально чистых монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.547 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) и  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.02 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) расположение ниобия по отношению к кислородным плоскостям такое же, как и в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  (5.5 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ).

Обнаруженные структурные особенности объясняют экспериментально установленный факт увеличения температуры Кюри в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.02 \text{ и } 0.547 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$  разного генезиса по сравнению с номинально чистым конгруэнтным кристаллом, обнаруженный в работах [6, 21, 147].

#### Выводы главы 4

1. Впервые осуществлен подход к получению монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  с заданными свойствами, когда химически активный неметаллический элемент бор структурирует расплав и препятствует переходу следовых количеств катионов примесных металлов в структуру кристалла. При этом сама легирующая добавка входит в структуру кристалла в следовых количествах ( $\sim 4 \cdot 10^{-4}$  мол. %). Полученные результаты позволяют расширить понятие «легирование». Подход, заключающийся в использовании флюса  $\text{B}_2\text{O}_3$  для выращивания близких к стехиометрическим кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  из расплава конгруэнтного состава, является аналогом метода HTTSSG (High Temperature Top Seeded Solution Growth), позволяющего получать близкие к стехиометрическим кристаллы с добавлением 6.0 мол. % флюса  $\text{K}_2\text{O}$ .

2. Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55-0.83 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ , полученные по технологии прямого твёрдофазного легирования оксидом бора, кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.547 \text{ и } 1.24 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ , полученные по технологии прямого твёрдофазного легирования борной кислотой, а также кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.02 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ , полученный по технологии гомогенного легирования с использованием прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}(0.0042 \text{ мас. \% B})$ , обладают повышенным упорядочением структурных единиц катионной подрешётки по сравнению с кристаллом  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . Однако в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  происходит искажение кислородных октаэдров по сравнению с октаэдрами кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  вследствие изменения длин связей  $\langle\text{O}-\text{O}\rangle$ , обусловленных локализацией следовых количеств катионов бора в тетраэдрических пустотах кристалла.

3. Метод прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава борной кислотой позволяет получить кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(1.24 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ , обладающий наиболее высоким сопротивлением повреждению лазерным излучением, по сравнению с кристаллами, полученными методом прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55-0.83 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ .

4. Применение флюса  $\text{B}_2\text{O}_3$  увеличивает значение  $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]$  в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (из-за связывания избыточного ниобия в расплаве конгруэнтного состава борсодержащими полианионами и выравнивания  $K_{\text{Li}}$  и  $K_{\text{Nb}}$  в процессе роста кристаллов) и снижает концентрацию

структурных дефектов  $Nb_{Li}$ , являющихся наиболее глубокими ловушками электронов в номинально чистых кристаллах  $LiNbO_3$ , и дефектов  $V_{Li}$ .

5. Величина диффузионного поля ( $E_D$ ), отвечающего за диффузионный механизм переноса заряда, для кристаллов  $LiNbO_3:B(0.55$  и  $0.83$  мол. %  $B_2O_3$  в шихте), полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования оксидом бора, зависит от концентрации бора в шихте. Вклад  $E_D$  в раскрытие индикатрисы фотоиндуцированного рассеяния света и эффект фоторефракции кристалла  $LiNbO_3:B(0.55$  мол. %  $B_2O_3$  в шихте), полученного по технологии прямого твёрдофазного легирования оксидом бора, лишь при длине волны лазерного излучения  $476.5$  нм больше вклада  $E_D$  кристалла  $LiNbO_{3стех}$  состава. Ширина запрещенной зоны кристаллов  $LiNbO_3:B(0.55$  и  $0.83$  мол. %  $B_2O_3$  в шихте), полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования оксидом бора, соответствует ширине запрещённой зоны кристалла  $LiNbO_{3стех}$ , однако кристаллы  $LiNbO_3:B$  отличаются существенно более высокой оптической однородностью по сравнению с кристаллом  $LiNbO_{3стех}$ . Показано, что расположение ОН-групп в структуре кристаллов  $LiNbO_3:B$  более упорядочено, чем в кристалле  $LiNbO_{3конг}$ , и гораздо менее упорядочено, чем в высокосоввершенных кристаллах стехиометрического состава, полученных методом НТТSSG.

6. Впервые установлено, что катионы бора  $B^{3+}$ , входя в структуру кристалла в следовых количествах ( $\sim 4 \cdot 10^{-4}$  мол. %), в силу малого радиуса и особенностей электронного строения локализуются в гранях вакантных тетраэдрических пустот, общих с вакантными или литиевыми октаэдрами, либо располагаются в общей для двух тетраэдров плоскости в структуре кристалла  $LiNbO_3:B$  с образованием группы  $[BO_3]^{3-}$ . Такое расположение катионов  $B^{3+}$  может дополнительно снижать концентрацию точечных дефектов  $Nb_{Li}$  в кристаллах  $LiNbO_3:B$ , ответственных за эффект фоторефракции.

7. Вакантные тетраэдры структуры кристалла  $LiNbO_3$  играют роль «буфера», то есть выступают в качестве пустот, компенсирующих деформационные изменения кислородного каркаса структуры кристалла. Они компенсируют собой различные влияния на анионную подрешётку, в том числе препятствуют (демпфируют) искажениям кислородных октаэдров, возникающим при внедрении в них катионов металлов (Zn, Mg и др). В случае с кристаллами  $LiNbO_3:B$  часть тетраэдров оказывается уже заполненной катионами бора, что отрицательно сказывается на «буферной» способности тетраэдрических пустот компенсировать возможные деформации кислородных октаэдров, что и объясняет резкое увеличение в спектре КРС ширины линий с частотами  $576$  и  $630$   $см^{-1}$  и увеличение интенсивности линии с частотой  $878$   $см^{-1}$ . Отсюда становится также понятным и то, почему в тетраэдрических пустотах концентрация ионов  $B^{3+}$  мала и не может превышать следовые количества. При больших концентрациях воздействие бора на кислородный каркас кристалла  $LiNbO_3$  окажется слишком велико, что

приведёт к возникновению сильных энергетических, и как следствие – сильных механических напряжений в кристалле. Аналогично при внедрении высоких концентраций металлов (в том числе пороговых) в октаэдры  $O_6$  в кристалле  $LiNbO_3$  возникают сильные напряжения, в результате которых кристалл «трещит» и становится неустойчивым.

8. Установлено, что кристалл  $LiNbO_3:B(0.02 \text{ мол. \% } B_2O_3 \text{ в шихте})$ , полученный по технологии гомогенного легирования прекурсора  $Nb_2O_5:B(0.0042 \text{ мас. \% } B)$ , обладает структурой более совершенной и более близкой к структуре кристалла стехиометрического состава  $LiNbO_{3\text{стех}}(5.5 \text{ мас. \% } K_2O)$ , полученного по технологии НТТSSG, чем кристалл  $LiNbO_3:B(0.547 \text{ мол. \% } B_2O_3 \text{ в шихте})$ , полученный по технологии прямого твёрдофазного легирования борной кислотой.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Обнаружено, что количество изломов (5 изломов) в концентрационном поведении ширины линий в спектрах комбинационного рассеяния света кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0.04-5.84 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава, существенно превышает количество концентрационных порогов (при 3.95 и 5.19<sup>II</sup> мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), известных из литературных данных. Полученные данные позволяют утверждать, что в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  существуют ещё три менее выраженных концентрационных порога при 1.39, 3.43 и 5.19<sup>III</sup> мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле. При этом кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (3.95 и 4.54 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученные по технологии прямого легирования расплава с применением метода выращивания из одного тигля, отличаются практически полным отсутствием дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , высокой композиционной и оптической однородностью.

2. Вклад диффузионного поля  $E_D$  в раскрытие индикатрисы фотоиндуцированного рассеяния света и, соответственно, в эффект фоторефракции максимален для кристалла стехиометрического состава. Для исследованных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0.04-2.01 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава, максимальный вклад в раскрытие индикатрисы фотоиндуцированного рассеяния света вносит фотовольтаическое поле вне зависимости от длины волны возбуждающего лазерного излучения. При этом наименьшим угловым распределением интенсивности рассеянного излучения (наименьшим эффектом фоторефракции) в ряду исследованных кристаллов обладает кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (2.01 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) вне зависимости от длины волны возбуждающего излучения.

3. Научно обоснован и реализован новый подход к получению номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , по составу близких к стехиометрическим, с использованием химически активного флюса  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Способ получения кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  является аналогом метода легирования кристалла  $\text{LiNbO}_3$  металлическими элементами HTTSSG (High Temperature Top Seeded Solution Growth). Комплексное влияние химически активного флюса  $\text{B}_2\text{O}_3$  на структурирование расплава системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$  и, как следствие, на структуру и физические характеристики кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  заключается в выравнивании коэффициентов распределения лития и ниобия в процессе роста кристаллов вследствие связывания избыточного по составу ниобия в расплаве конгруэнтного состава борсодержащими полианионами, что приводит к увеличению значения  $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]$  в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , и комплексовании в расплаве следовых количеств примесных металлов (Al, Ca, Pb) в виде боратов, что способствует повышению чистоты кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ .

4. Установлено, что химически активный элемент ( $\text{B}^{3+}$ ) входит в структуру кристалла в следовых количествах ( $\sim 4 \cdot 10^{-4}$  мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ ). При этом катионы бора встраиваются в вакантные

тетраэдрические пустоты структуры кристалла в составе группы  $[\text{BO}_3]^{3-}$ , локализуясь в одной из трёх позиций: в гранях вакантных тетраэдрических пустот, граничащих с вакантными или литиевыми октаэдрами  $\text{O}_6$ , либо в кислородной плоскости  $\text{O}_3$ , общей для смежных тетраэдров. Это приводит к снижению в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  концентрации дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и  $\text{V}_{\text{Li}}$ , как минимум, на количество катионов  $\text{B}^{3+}$  ( $\sim 4 \cdot 10^{-4}$  мол. %), перешедших в структуру кристалла. При этом следовые количества бора заметно изменяют длины связей  $\langle \text{O}-\text{O} \rangle$  и  $\langle \text{Me}-\text{O} \rangle$ , искажая тем самым анионный каркас структуры кристалла и изменяя поляризуемость кислородно-октаэдрических кластеров  $\text{MeO}_6$  и спонтанную поляризацию, определяющих нелинейно-оптические и сегнетоэлектрические свойства кристалла.

5. Вакантные тетраэдры структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3$  выполняют роль «буфера», то есть выступают в качестве пустот, компенсирующих деформационные изменения кислородного каркаса структуры кристалла. При этом в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  часть тетраэдров оказывается заполненной катионами бора, что отрицательно сказывается на «буферной» способности тетраэдрических пустот компенсировать возможные деформации кислородных октаэдров. Это объясняет резкое увеличение в спектре КРС ширины линий с частотами  $576, 630 \text{ см}^{-1}$  и увеличение интенсивности линии с частотой  $878 \text{ см}^{-1}$ . Повышение концентрации бора в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  выше следовых количеств невозможно, поскольку это приведёт к сильному искажению кислородного каркаса и возникновению сильных энергетических и, как следствие – сильных механических напряжений в кристалле.

6. Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55-1.24 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3)$ , полученные по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава, обладают пониженной концентрацией структурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , по сравнению с конгруэнтным кристаллом ( $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ), а по упорядочению структурных единиц катионной подрешётки приближаются к стехиометрическому кристаллу ( $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ). Установлено, что применение метода прямого твёрдофазного легирования борной кислотой ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) в большей степени повышает сопротивление к повреждению лазерным излучением кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , по сравнению с легированием оксидом бора ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ).

7. Установлено, что величина диффузионного поля, отвечающего за диффузионный механизм переноса заряда, для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55 \text{ и } 0.83 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ , полученных методом прямого твёрдофазного легирования, зависит от концентрации бора в шихте. Ширина запрещенной зоны кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55 \text{ и } 0.83 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$  соответствует значению ширины запрещенной зоны для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ . При этом кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  отличаются большей оптической однородностью по сравнению с кристаллом  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ . Показано, что расположение ОН-групп в структуре кристаллов

$\text{LiNbO}_3:\text{B}$  более упорядочено, чем в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , и гораздо менее упорядочено, чем в высокосовершенных кристаллах стехиометрического состава, полученных методом HTTSSG.

8. На основе данных полнопрофильного рентгеноструктурного анализа кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.02 и 0.547 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), установлено, что кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.02 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), полученный по технологии гомогенного легирования прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$ , обладает структурой более совершенной и более близкой к структуре кристалла стехиометрического состава  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (5.5 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ), полученного по технологии HTTSSG, чем кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.547 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), полученный по технологии прямого твёрдофазного легирования борной кислотой. В кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.02 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) изменения длин связей и искажения кислородных октаэдров, по сравнению с кристаллом  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (5.5 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ), выражены слабее, чем в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.547 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Яничев А.А., **Титов Р.А.**, Теплякова Н.А. Структурный беспорядок и оптические свойства конгруэнтных кристаллов ниобата лития, легированных цинком и бором // Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т. 121. – № 1. – С. 40-49. [Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Yanichev A.A., **Titov R.A.**, Teplyakova N.A. Structural disorder and optical properties of congruent lithium niobate crystals doped with zink and boron // Optics and Spectroscopy. – 2016. – V. 121. – №. 1. – P. 36-44].
2. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Яничев А.А., **Титов Р.А.**, Теплякова Н.А. Структурный беспорядок кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:B и его проявление в спектре комбинационного рассеяния света // Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. – Т. 83. – № 5. – С. 707-714. [Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Yanichev A.A., **Titov R.A.**, Teplyakova N.A. Structural disorder of LiNbO<sub>3</sub>:B crystals and its manifestation in Raman spectra // Journal of Applied Spectroscopy. – 2016. – V. 83. – №. 5. – С. 750-756].
3. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Яничев А.А., **Титов Р.А.**, Макарова О.В. Особенности получения и строения кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Zn в области концентрационного порога 6.76 мол. % ZnO // Журнал технической физики. – 2017. – Т. 87. – № 3. – С. 394-400. [Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Yanichev A.A., **Titov R.A.**, Makarova O.V. Specific features of growth and structure of LiNbO<sub>3</sub>:Zn crystals near the ZnO concentration threshold of 6.76 mol % // Technical Physics. – 2017. – V. 62. – №. 3. – P. 417-423].
4. Structure disorder and photorefractive properties of LiNbO<sub>3</sub>:Zn and LiNbO<sub>3</sub>:B crystals / N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, N.A. Teplyakova, A.A. Yanichev, **R.A. Titov** // Proceedings of the International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications”, PHENMA 2016 / eds. I.A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, M.A. Jani – New York: Springer International Publishing, 2017. – Chapt. 17. – P. 191-203.
5. **Титов Р.А.**, Яничев А.А., И.Н. Ефремов. Исследование структурного беспорядка в монокристаллах ниобата лития, легированных Zn<sup>2+</sup> и B<sup>3+</sup> в широком диапазоне концентраций, методом комбинационного рассеяния света // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. – 2017. – Т. 5. – № 8. – С. 205-212.
6. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., **Титов Р.А.**, Теплякова Н.А., Макарова О.В. Физико-химические и оптические характеристики монокристаллов LiNbO<sub>3</sub>, легированных бором // Перспективные материалы. – 2018. – № 6. – С. 5-15. [Palatnikov M.N., Sidorov N.V., **Titov R.A.**, Teplyakova N.A., Makarova O.V. Physico-chemical and optical characteristics of LiNbO<sub>3</sub> single crystals doped with boron // Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. – V. 9. – №. 5. – P. 817-824].

7. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., **Титов Р.А.**, Палатников М.Н. Структурный беспорядок и оптические характеристики конгруэнтных кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов, легированных бором // Сибирский физический журнал. – 2018. – Т. 13. – № 2. – С. 70-79.
8. 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 // Журнал технической физики. – 2018. – Т. 88. – № 12. – С. 1820-1828. [Sidorov N.V., Teplyakova N.A., **Titov R.A.**, Palatnikov M.N. Structural features, physicochemical, and optical characteristics of lithium niobate crystals grown from boron-doped melts // Technical Physics. – 2018. – V. 63. – №. 12. – P. 1762-1770].
9. **Титов Р.А.**, Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Яничев А.А., Палатников М.Н. Оптическая однородность и концентрационные перестройки структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. – 2018. – Т. 1. – № 9. – С. 753-758.
10. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., **Титов Р.А.**, Палатников М.Н. Влияние бора на структурные особенности и фоторефрактивные свойства монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – № 11. – С. 223-231.
11. Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Teplyakova N.A., **Titov R.A.**, Bormanis K. Optical properties and structure particularities of  $\text{LiNbO}_3$  crystals grown from a boron-doped melt // Integrated Ferroelectrics. – 2019. – V. 196. – № 1. – P. 39-42.
12. Fine particularities of structure and optical properties of lithium niobate crystals grown from boron doped charge with different genesis / N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, **R.A. Titov**, M.N. Palatnikov, A.V. Syuy, N.N. Prokopiv // Proceedings of the International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications”, PHENMA 2018 / eds. I.A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Yun-Hae Kim. - New York: Springer International Publishing, 2019. – Chapt. 21. – P. 277-292.
13. **Титов Р.А.**, Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Палатников М.Н. Влияние бора на выращивание монокристаллов ниобата лития // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. – 2019. – Т. 1. – № 10. – С. 375-383.
14. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., **Титов Р.А.**, Палатников М.Н. Фотоэлектрические поля и особенности вторичной структуры номинально чистых кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты, легированной бором // Журнал технической физики. – 2020. – Т. 90. – № 4. – С. 652-659. [Sidorov N.V., Teplyakova N.A., **Titov R.A.**, Palatnikov M.N. Photovoltaic fields and the secondary structure of nominally pure lithium niobate crystals grown from a boron-doped furnace charge // Technical Physics. – 2020. – V. 65. – №. 4. – P. 627-634].

15. Sidorov N.V., **Titov R.A.**, Teplyakova N.A., Palatnikov M.N., Syuy A.V. Structural features of nominally pure lithium niobate crystals grown from boron-doped charge // *Solid State Phenomena*. – 2020. – V. 312. – P. 128-133.
16. **Титов Р.А.**, Воскресенский В.М., Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Палатников М.Н. Моделирование структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , выращенных с применением флюса  $\text{B}_2\text{O}_3$  // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2020. – № 12. – С. 206-212.
17. **Титов Р.А.**, Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Палатников М.Н., Бирюкова И.В. Структурные особенности и оптические свойства номинально чистых кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты, легированной бором // *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение*. – 2020. – Т. 3. – № 11. – С. 189-195.
18. **Титов Р.А.**, Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Палатников М.Н., Бирюкова И.В. Влияние следовых количеств бора на структурные дефекты кристалла ниобата лития // *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение*. – 2020. – Т. 3. – № 11. – С. 195-201.
19. **Титов Р.А.**, Воскресенский В.М., Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Палатников М.Н. Особенности структуры и оптические свойства номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , выращенных из шихты, содержащей  $\text{B}_2\text{O}_3$  // *Журнал технической физики*. – 2021. – Т. 91. – № 1. – С. 64-71. [**Titov R.A.**, Voskresenskiy V.M., Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Palatnikov M.N. Structural features and optical properties of nominally pure  $\text{LiNbO}_3$  crystals grown from a charge containing  $\text{B}_2\text{O}_3$  // *Technical Physics*. – 2021. – V. 66. – № 1. – P. 59-66].
20. Сидоров Н.В., **Титов Р.А.**, Воскресенский В.М., Палатников М.Н. Особенности локализации катионов  $\text{B}^{3+}$  в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$  и их влияние на свойства кристалла // *Журнал структурной химии*. – 2021. – Т. 62. – № 2. – С. 235-243. [Sidorov N.V., **Titov R.A.**, Voskresenskiy V.M., Palatnikov M.N. Localization of  $\text{B}^{3+}$  cations in the  $\text{LiNbO}_3$  crystal structure and its effect on the crystal properties // *Journal of Structural Chemistry*. – 2021. – V. 62. – № 2. – P. 221-229].
21. Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Makarova O.V., Palatnikov M.N., **Titov R.A.**, Manukovskaya D.V., Birukova I.V. Boron influence on defect structure and properties of lithium niobate crystals // *Crystals*. – 2021. – V. 11. – I. 5. – P. 458 (1-37).
22. **Титов Р.А.** Влияние комплексообразующей способности катионов  $\text{B}^{3+}$  в составе флюса  $\text{B}_2\text{O}_3$  на характеристики кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  // *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение*. – 2021 – Т. 2. – № 12. – С. 261-267.
23. **Титов Р.А.**, Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Воскресенский В.М., Бирюкова И.В., Палатников М.Н. Новый способ повышения стехиометрии и структурного совершенства нелинейно-

- оптического кристалла ниобата лития // Вестник Кольского научного центра РАН. – 2021. – Т. 2. – № 14. – С. 16-28.
24. 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.
  25. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Щербина О.Б., Калинин В.Т. Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития // Перспективные материалы. – 2011. – № 2. – С. 93-97.
  26. Palatnikov M.N., Birukova I.V., Masloboeva S.M., Makarova O.V., Manukovskaya D.V., Sidorov N.V. The search of homogeneity of LiNbO<sub>3</sub> crystals grown of charge with different genesis // Journal of Crystal Growth. – 2014. – V. 386. – P. 113-118.
  27. Палатников, М.Н. Материалы электронной техники на основе сегнетоэлектрических монокристаллов и керамических твердых растворов ниобатов-танталатов щелочных металлов с микро- и наноструктурами: дисс. ... д-ра техн. наук: 05.17.01 / Палатников Михаил Николаевич. – Апатиты, 2011. – 488 с.
  28. Uda S., Tiller W.A. The dissociation and ionization of LiNbO<sub>3</sub> melts // Journal of Crystal Growth. – 1992. – V. 121. – P. 155-190.
  29. Kimura H., Koizumi H., Uchida T., Uda S. Influence of impurity doping on the partitioning of intrinsic ionic species during the growth of LiNbO<sub>3</sub> crystal from the melt // Journal of Crystal Growth. – 2009. – V. 311. – I. 6. – P. 1553-1558.
  30. Koh S., Uda S., Huang X. Partitioning of ionic species and crystallization electromotive force during the melt growth of LiNbO<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> // Journal of Crystal Growth. – 2007. – V. 306. – I. 2. – P. 406-412.
  31. Tiller W.A., Uda S. Intrinsic LiNbO<sub>3</sub> melt species partitioning at the congruent melt composition. I. Static interface case // Journal of Crystal Growth. – 1993. – V. 129. – I. 1-2. – P. 328-340.
  32. Uda S. Activities and equilibrium partition coefficients of solute constituents in the melts of oxide materials with and without solid solution // Journal of Crystal Growth. – 2008. – V. 310. – P. 3864-3868.
  33. Uda S., Shimamura K., Fukuda T. Intrinsic LiNbO<sub>3</sub> melt species partitioning at the congruent melt composition. III. Choice of the growth parameters for the dynamic congruent-state growth // Journal of Crystal Growth. – 1995. – V. 155. – I. 3-4. – P. 229-239.
  34. Uda S., Tiller W.A. Microbubble formation during crystallization of LiNbO<sub>3</sub> melts // Journal of Crystal Growth. – 1995. – V. 152. – I. 1-2. – P. 79-86.
  35. Tiller W.A., Uda S. Intrinsic LiNbO<sub>3</sub> melt species partitioning at the congruent melt composition II. Dynamic interface case // Journal of Crystal Growth. – 1993. – V. 129. – I. 1-2. – P. 341-361.

36. Sidorov N.V., Serebryakov Y.A. The structural orderings and photorefraction in lithium niobate admixed crystals // *Ferroelectrics*. – 1994. – V. 160. – I. 1. – P. 101-105.
37. Wan-Ying D., Zi-Bo Z. Shuai R., Wing-Han W., Dao-Yin Y., Edwin Y.-B. P., De-Long Z. Electro-optic properties of indium/erbium-codoped lithium niobate crystal for integrated optics // *Optics & Laser Technology*. – 2017. – V. 88. – P. 152-156.
38. Volk T.R., Pryalkin V.I., Rubinina N.M. Optical-damage-resistant LiNbO<sub>3</sub>:Zn crystal // *Optics letters*. – 1990. – V. 15. – I. 18. – P. 996-998.
39. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Яничев А.А., Палатников М.Н., Макарова О.В., Алёшина Л.А., Кадетова А.В. Особенности структуры и оптические свойства кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:ZnO (3.43–5.84 мол. %) // *Неорганические материалы*. – 2017. – Т. 53. – № 5. – С.491-497.
40. Маслобоева С.М., Кадырова Г.И., Арутюнян Л.Г. Синтез и исследование фазового состава твердых прекурсоров Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(B) и шихты LiNbO<sub>3</sub>(B) // *Журнал неорганической химии*. – 2016. – Т. 61. – № 4. – С. 433-440.
41. Can H., Shichao W., Ning Y. Subsolidus phase relations and the crystallization region of LiNbO<sub>3</sub> in the system Li<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 502. – I. 1. – P. 211-214.
42. Маслобоева С.М., Ефремов И.Н., Бирюкова И.В., Палатников М.Н. Получение и исследование монокристалла ниобата лития, легированного бором // *Неорганические материалы*. – 2020. – Т. 56. – № 11. – С. 1208-1214.
43. Bryan D.A., Gerson R., Tomaschke H.E. Increased optical damage resistance in lithium niobate // *Applied Physics Letters*. – 1984. – V. 44. – I. 9. – P. 847-849.
44. Nakamura M., Takekawa S., Liu Y.W., Kitamura K. Crystal growth of Sc-doped near-stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> and its characteristics // *Journal of Crystal Growth*. – 2005. – V. 281. – I. 2-4. – P. 549-555.
45. De Sandro J.P., Jones J.K., Shepherd D.P., Hempstead M., Wang J. Non-photorefractive CW Tm-indiffused Ti:LiNbO<sub>3</sub> waveguide laser operating at room temperature // *IEEE Photonic Technology Letters*. – 1996. – V. 8. – I. 2. – P. 209-211.
46. Volk T.R., Rubinina N.M. A new optical damage resistant impurity in lithium niobate crystals: Indium // *Ferroelectrics Letters Section*. – 1992. – V. 14. – P. 37-43.
47. Kasemir K., Betzler K., Matzas B., Tiegel B., Wahlbrink T., Wohlecke M., Gather B., Rubinina N., Volk T. Influence of Zn/In codoping on the optical properties of lithium niobate // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – V. 84. – № 9. – P. 5191-5193.
48. Razzari L., Minzioni P., Cristiani I., Degiorgio V., Kokanyan E.P. Photorefractivity of hafnium-doped congruent lithium-niobate crystals // *Applied Physics Letter*. – 2005. – V. 86. – P. 131914 (1-3).

49. Wang L.Z., Liu S.G., Kong Y.F., Chen S.L., Huang Z.H., Wu L., Rupp R., Xu J.J. Increased optical-damage resistance in tin-doped lithium niobate // *Optics Letters*. – 2010. – V. 35. – I. 6. – P. 883-885.
50. Бобрева Л.А. Физико-химические основы технологий оптически высокосовершенных номинально чистых и легированных нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Бобрева Любовь Александровна. – Апатиты, 2021. – 189 с.
51. Fan Y., Xu C., Xia S., Guan C., Cao L., He Q., Jin G. Growth and spectroscopic characterization of Zr:Fe:LiNbO<sub>3</sub> crystals with various Li/Nb ratios // *Journal of Crystal Growth*. – 2010. – V. 312. – I. 11. – P. 1875-1878.
52. O'Bryan H.M., Gallagher P.K., Brandle C.D. Congruent composition and Li-rich phase boundary of LiNbO<sub>3</sub> // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1985. – V. 68. – I. 9. – P. 493-496.
53. Svaasand L.O., Eriksrud M., Nakken G., Grande A.P. Solid-solution range of LiNbO<sub>3</sub> // *Journal of Crystal Growth*. – 1974. – V. 22. – № 3. – P. 230-232.
54. Волк Т.Р., Кочев К.Д., Кузьминов Ю.С. Аномалии фотоэлектрических и оптических свойств сегнетоэлектрических монокристаллов ниобата бария стронция // *Кристаллография*. – 1975. – Т. 20. – С. 583-587.
55. Акустические кристаллы: справочник / А.А. Блистанов, В.С. Бондаренко, Н.В. Переломова, Ф.Н. Стрижевская, В.В. Чкалова, М.П. Шаскольская; Под ред. М.Н. Шаскольской. – Москва: Наука, 1982. – 632 с.
56. Кузьминов Ю.С., Осико В.В. Нарушение стехиометрии в кристаллах ниобата лития // *Кристаллография*. – 1994. – Т. 39. – № 3. – С. 530-535.
57. Кузьминов Ю.С. Определение химического состава кристаллов ниобата лития физическими методами // *Кристаллография*. – 1995. – Т. 40. – № 6. – С. 1034-1038.
58. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Стефанович С.Ю., Калинин В.Т. Совершенство кристаллической структуры и особенности характера образования ниобата лития // *Неорганические материалы*. – 1998. – Т. 34. – № 8. – С. 903-910.
59. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Стефанович С.Ю., Калинин В.Т. Дефектная структура и особенности фазовой диаграммы ниобата лития // *Труды Третьей международной конференции «Кристаллы, рост, свойства, реальная структура, применение»*, г. Александров, 20-24 октября 1997 г. – ВНИИСИМС. 1997. – Т. 1. – С. 349-374.
60. Rao C.N.R., Rao G.V.S. Transition metal oxides. Crystal chemistry, phase transition and related aspects / C.N.R. Rao, G.V.S. Rao // Washington: U.S. Government printing office, 1974. – 144 p.
61. Nico C., Monteiro T., Graca M.P.F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects // *Progress in Materials Science*. – 2016. – V. 80. – P. 1-37.

62. Баласанян Р.Н., Габриелян В.Т., Коканян Э.П. Состав и однородность кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  в их взаимосвязи с условиями выращивания. 2. Испарение расплава // Кристаллография. – 1990. – Т. 35. – № 6. – С. 1545-1547.
63. Баласанян Р.Н., Габриелян В.Т., Коканян Э.П., Фельдвари И. Состав и однородность кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  в их взаимосвязи с условиями выращивания. 1. Влияние электрического поля // Кристаллография. – 1990. – Т. 35. – № 6. – С. 1540-1544.
64. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития // М.: Наука, 1987. – 262 с.
65. Кузьминов Ю.С. Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики // М.: Наука, 1975. – 224 с.
66. Габриелян, В.Т. Исследование условий выращивания и некоторых физических свойств электрооптических и акустических монокристаллов-ниобата лития, молибдата свинца, германата свинца: автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.18 / Габриелян Вячеслав Тигранович. – Москва, 1978. – 23 с.
67. Raksanyc K., Peter A., Szaller Z., Forizs I., Erdei S. The distribution of metaphosphate ion. A new critical impurity in  $\text{LiNbO}_3$  single crystals growth by the Czochralski technique // Acta Physica Hungarica. – 1987. – V. 61. – № 2. – P. 213-216.
68. Серебряков Ю.А., Палатников М.Н., Куртушина С.В., Агулянская Л.А., Балабанов Ю.И. Кинетика твердофазного синтеза метаниобата лития // Керамические конденсаторные сегнето- и пьезоэлектрические материалы. Тез. Докл. Рига. – 1986. – С. 59.
69. Бирюкова, И.В. Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития: дисс. ... канд. техн. наук: 02.00.01 / Бирюкова Ирина Викторовна. – Апатиты, 2005. – 124 с.
70. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик // СПб.: Наука, 2001. – 304 с.
71. Сольский И.М., Сугак Д.Ю., Габа В.М. Получение оптически однородных монокристаллов ниобата лития больших размеров // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2005. – № 5. – С. 55-61.
72. Иванова З.И., Ковригин А.И., Лучинский Г.В., Рашкович Л.Н., Рубинина Н.М., Холодных А.И. Выращивание и исследование оптической однородности 45-градусных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  для ИК параметрических генераторов // Квантовая электроника. – 1980. – Т. 7. – № 5. – С. 1013-1018.
73. Тиман Б.Л., Бурачас С.Ф. Влияние условий выращивания кристалла из расплава на его радиус // Кристаллография. – 1978. – Т. 23. – № 6. – С. 1262-1263.

74. Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов // Пер. с англ. Под ред. Полторака О.М. – М.: Мир, 1969. – 654 с.
75. Carruthers J.R., Peterson G.E., Grasso M., Bridenbaugh P.M. Nonstoichiometry and crystal growth of lithium niobate / J.R. Carruthers, G.E. Peterson, M. Grasso, P.M. Bridenbaugh // Journal of Applied Physics. – 1971. – V. 42. – № 5. – P. 1846-1851.
76. Нашельский А.Я. Технология полупроводниковых материалов // М.: Металлургия, 1987. – 334 с.
77. Бартель И. Захват примесей при росте кристаллов из расплава // Рост кристаллов. – 1975. – Т. 11. – С. 315-327.
78. Ремизов И.А. Численное моделирование радиального распределения примеси в неизотермическом расплаве при выращивании кристаллов методом Чохральского // Неорганические материалы. – 1984. – Т. 20. – № 10. – С. 1633-1639.
79. Мамян А.Л., Налбандян О.Г. Концентрационное переохлаждение при флуктуациях температуры расплава при выращивании кристаллов методом Чохральского // Физика и химия обработки материалов. – 1985. – № 3. – С. 107-110.
80. Багдасаров Х.С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава // М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 160 с.
81. 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. Тананаева. – Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2018. – 89 с.
82. Макарова О.В., Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Сидоров Н.В. Влияние электронного строения примеси на физические свойства, дефектную структуру и особенности технологии легированных кристаллов ниобата лития // Журнал Технической Физики. – 2019. – Т. 89. – № 12. – С. 1971-1977.
83. Волк Т.Р., Рубинина Н.М. Нефоторефрактивные примеси в ниобате лития: магний и цинк // Физика твёрдого тела. – 1991. – Т. 33. – № 4. – С. 1192-1201.
84. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Маслобоева С.М., Макарова О.В., Кравченко О.Э., Яничев А.А., Сидоров Н.В. Сравнение структуры и оптической однородности кристаллов  $\text{LiNbO}_3(\text{Mg})$ , выращенных из шихты различного генезиса // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49. – № 7. – С. 765-770.
85. Маслобоева С.М., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г., Чуфырев П.Г. Синтез и исследование строения оксида ниобия(v), легированного катионами  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  // Журнал Неорганической Химии. – 2011. – Т. 56. – № 8. – С. 1264-1268.

86. Палатников М.Н., Маслобоева С.М., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Ефремов В.В. Влияние способа приготовления твердых прекурсоров  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$  на характеристики полученных на их основе кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59. – № 3. – С. 318-322.
87. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Ефремов И.Н., Маслобоева С.М. Сравнение оптических характеристик монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , выращенных из шихты различного генезиса // Сборник материалов V Всероссийской научной конференции «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренц-региона в технологии строительных и технических материалов», г. Апатиты, 12-15 ноября – Апатиты: КНЦ РАН, 2013. – С. 152-154.
88. Маслобоева С.М., Калинин В.Т., Залкинд О.А., Кадырова Г.И., Кузнецов В.Я. Получение пентаоксида ниобия с примесью ионов  $\text{Zn}^{2+}$  для выращивания монокристаллов ниобата лития // Цветные металлы. – 2012. – № 5. – С. 89-92.
89. 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  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  // Перспективные материалы. – 2016. – № 1. – С. 5-13.
90. Палатников М.Н., Маслобоева С.М., Бирюкова И.В., Арутюнян Л.Г., Кравченко О.Э., Калинин В.Т. Технологические подходы к получению гомогенно легированных гадолинием кристаллов ниобата лития // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. – 2015. – Т. 5. – № 31. – С. 443-448.
91. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Технология управляемого синтеза монокристаллических и керамических материалов на основе ниобатов-танталатов щелочных металлов // Цветные металлы. – 2000. – № 10. – С. 54-60.
92. Маслобоева С.М. Анализ методов синтеза легированной бором шихты ниобата лития, используемой для выращивания монокристаллов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – № 13. – С. 750-759.
93. Маслобоева С.М., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г. Получение легированной редкоземельными элементами шихты ниобата лития для выращивания кристаллов оптического качества // В сборнике: Научные технологии функциональных материалов: материалы II Международной научно-технической конференции с участием молодых ученых 14 - 16 октября 2015 г. / С.-Петербург. гос. ин-т кино и телев.; ред. О. Э. Бабкин. – СПб.: СПбГИКиТ, 2016. – С. 80-86.
94. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Makarova O.V., Sidorov N.V., Kravchenko O.E., Efremov V.V. Growth of large  $\text{LiNbO}_3(\text{Mg})$  crystals // Inorganic Materials. – 2013. – V. 49. – № 3. – P. 288-295.

95. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Чуфырев П.Г., Калинин В.Т. Упорядочение структуры и оптические характеристики легированных монокристаллов ниобата лития // Перспективные материалы. – 2003. – № 4. – С. 48-54.
96. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Ефремов В.В, Кравченко О.Э., Калинин В.Т. Получение и свойства кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов конгруэнтного состава, легированных бором // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. – 2015. – Т. 5. – № 31. – С. 434-438.
97. Елизарова И.Р., Маслобоева С.М. Исследование состава и однородности твердых прекурсоров  $Nb_2O_5(B)$  и шихты  $LiNbO_3(B)$  // Журнал неорганической химии. – 2018. – Т. 63. – № 2. – С. 227-232.
98. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны // М.: Наука, 2003. – 255 с.
99. Volk T., Wohlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching // Berlin: Springer, 2008. – 250 p.
100. Azuma Y., Uda S. Electric current induced compositional variation in  $LiNbO_3$  fiber crystal grown by a micro-pulling down method // Journal of Crystal Growth. – 2007. – V. 306. – I. 1. – P. 217-224.
101. Палатников М.Н., Щербина О.Б., Сандлер В.А., Сидоров Н.В. Исследование стехиометрического кристалла танталата лития, полученного метода VTE (Vapor transport equilibration) обработки // Перспективные материалы. – 2011. – № S13. – С. 659-664.
102. Строганова Е.В. Исследование, синтез и выращивание оптических градиентно-активированных кристаллов на основе ниобата лития: дисс. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.05 / Строганова Елена Валерьевна. – Краснодар, 2017. – 279 с.
103. Furukawa Y., Kitamura K., Suzuki E., Niwa K. Stoichiometric  $LiTaO_3$  single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system // Journal of Crystal Growth. – 1999. – V. 197. – I. 4. – P. 889-895.
104. Kitamura K., Yamamoto J.K., Iyi N. Kimura S., Hayashi T. Stoichiometric  $LiNbO_3$  single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system // Journal of Crystal Growth. – 1992. – V. 116. – I. 3-4. – P. 327-330.
105. Zheng Y., Shi E., Lu Z., Cui S., Wang S., Zhong W. A novel technique to grow stoichiometric lithium niobate single crystal // Journal of Crystal Growth. – 2005. – V. 275. – I. 1-2. – P. e895-e898.
106. Zheng Y., Shi E., Wang S., Lu Z., Cui S., Wang L., Zhong W. Domain structures and etching morphologies of lithium niobate crystals with different Li contents grown by TSSG and double

- crucible Czochralski method // *Crystal Research and Technology*. – 2004. – V. 39. – № 5. – P. 387-395.
107. Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfalvi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Z., Polgar K. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate // *Applied Physics Reviews*. – 2015. – V. 2. – I. 4. – P. 040601 (1-28).
108. Polgar K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Szaller Z. Growth of stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> single crystals by top seeded solution growth method // *Journal of Crystal Growth*. – 1997. – V. 177. – I. 3-4. – P. 211-216.
109. Бирюкова И.В., Габриелян В.Т., Калинин В.Т., Макаров Д.В., Палатников М.Н. Физико-химические условия кристаллизации стехиометрического ниобата лития в системе Li<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // Сборник тезисов IX национальной конференции по росту кристаллов, г. Москва, 16-20 октября – Москва: Наука, 2000. – С. 443.
110. Баласанян Р.Н., Варганян 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.
111. Сидоров Н.В., Чуфырев П.Г., Палатников М.Н., Калинин В.Т. Дефекты, фоторефрактивные свойства и колебательный спектр кристаллов ниобата лития разного состава // *Нано- и микросистемная техника*. – 2006. – № 3. – С. 12-17.
112. Dravecz G. Study of the phase equilibria in the ternary systems X<sub>2</sub>O-Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (X = Na, Rb, Cs), single crystal growth and characterization of LiNbO<sub>3</sub>: PhD // – Budapest, 2008. – 153 p.
113. Polgar K., Peter A., Ferriol M. Phase relations in the growth of stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> // *Physica Status Solidi (a)*. – 2004. – V. 201. – № 2. – P. 284-288.
114. Чёрная Т.С., Волк Т.Р., Верин И.А., Симонов В.И. Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность // *Кристаллография*. – 2008. – Т. 53. – № 4. – С. 612-617.
115. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallographica*. – 1976. – A. 32. – P. 751-767.
116. Blasse G. New types of cation-order in the rocksalt lattice: The structure of Li<sub>3</sub>SbO<sub>4</sub> and Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> // *Journal of Inorganic and General Chemistry*. - 1963. - V. 326. - P. 44-46.
117. Abrahams S.C., Reddy J.M., Bernstein J.L. Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal x-ray diffraction study at 24° C // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1966. – V. 27. – I. 6-7. – P. 997-1012.
118. Lundberg M. The crystal structure of LiNbO<sub>3</sub> // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1971. – V. 25. – P. 3337-3346.

119. Montorsi M., Appendino P., Vallino M. Solid state equilibria in the niobium pentoxide-lithium niobate-strontium metaniobate system // *Annali di Chimica*. – 1976. – V. 66. – P. 233-400.
120. Reisman A., Holtzberg F. Heterogeneous equilibria in the systems  $\text{Li}_2\text{O}$ -,  $\text{Ag}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$  and oxide-models // *Journal of the American Chemical Society*. – 1958. – V. 80. – № 24. – P. 6503-6507.
121. Крук, А.А. Структурный беспорядок и оптические процессы в кристаллах ниобата лития с низким эффектом фоторефракции: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Крук Александр Александрович. – Апатиты, 2015. – 170 с.
122. Weis R.S., Gaylord T.K. Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure // *Journal of Applied Physics A*. – 1985. – V. 37. – P. 191-203.
123. Yamamoto J.K., Kitamura K., Lyi N., Kimura S., Furukawa Y., Sato M. Increased optical damage resistance in  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{LiNbO}_3$  // *Applied Physics Letter*. – 1992. – V. 61. – № 18. – P. 2156-2158.
124. Smyth D.M. Defects and transports in  $\text{LiNbO}_3$  // *Ferroelectrics*. – 1983. – V. 50. – I. 1. – P. 93-102.
125. Smyth D.M. Defects chemistry of  $\text{LiNbO}_3$  // *ISAF 86 Proc. 6 IEEE The International Symposium on Applications of Ferroelectrics*. – 1986. – P. 115-117.
126. Koyama C., Nozawa J., Fujiwara K., Uda S. Effect of point defects on Curie temperature of lithium niobate // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2016. – V. 100. – I. 3. – P. 1118-1124.
127. Fujii S., Uda S, Maeda K., Nozawa J., Koizumi H., Fujiwara K., Kajigaya T. Growth of congruent-melting lithium tantalate crystal with stoichiometric structure by MgO doping // *Journal of Crystal Growth*. – 2013. – V. 383. – P. 63-66.
128. Kimura H., Uda S. Conversion of non-stoichiometry of  $\text{LiNbO}_3$  to constitutional stoichiometry by impurity doping // *Journal of Crystal Growth*. – 2009. – V. 311. – I. 16. – P. 4094-4101.
129. 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  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  // *Неорганические материалы*. – 2015. – Т. 51. – № 4. – С. 428-432.
130. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Makarova O.V., Manukovskaya D.V., Aleshina L.A., Kadetova A.V. Concentration threshold effect on properties of zinc-doped lithium niobate crystals // *Journal of American Ceramic Society*. – 2017. – V. 100. – I. 8. – P. 3703-3711.
131. Налбалдян В.Б., Медведев Б.С., Налбалдян В.И., Чиненова А.В. Тройная система из оксидов ниобия, цинка и лития // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. – 1988. – Т. 24. – № 6. – С. 980-983.
132. Untenecker H., Hoppe R. Ein neues Oxozincat:  $\text{Li}_6[\text{ZnO}_4]$  // *Journal of Inorganic and General Chemistry*. – 1987. – V. 551. – I. 8. – P. 147-150.
133. Hoppe R., Kastner P. Zur Kenntnis der Systeme  $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$  und  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CdO}$  // *Journal of Inorganic and General Chemistry*. – 1972. – V. 393. – I. 2. – P. 105-110.

134. Tsukamoto K., Yamagishi C., Koumoto K., Yanagida H. Electrical properties of ceramics in the system  $\text{Li}_2\text{O-ZnO}$  // *Journal of Materials Science*. – 1984. – V. 19. – P. 2493-2500.
135. Henseler U., Jansen M.  $\text{Li}_{10}\text{Zn}_4\text{O}_9$ , eine neue Defektvariante der Flußspatstruktur – Verzwillingung und systematische Verwachsung mit  $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$  // *Crystalline Materials*. – 1999. – V. 214. – I. 9. – P. 550-557.
136. Pollard A.J. Note on the System Niobium Oxide-Zinc Oxide // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1961. – V. 44. – I. 12. – P. 630.
137. Harrison R.W., Delgrosso E.J. The Formation of a Zinc Oxide-Niobium Pentoxide Spinel // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1963. – V. 110. – I. 3. – P. 205-208.
138. Norin R., Dahlen B. Note on the phase composition of the  $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  system // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1969. – V. 23. – I. 12. – P. 1826-1827.
139. Коновалова В.В., Фомичев В.В., Дробот Д.В., Закалюкин Р.М., Стефанович С.Ю. Условия существования новой проводящей фазы в системе  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  // *Журнал неорганической химии*. – 2009. – Т. 54. – № 10. – С. 1726-1731.
140. Коновалова В.В. Проводящие фазы в тройных системах  $\text{Li}_2\text{O-MO-Nb}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Zn, Mg}$ ): дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Коновалова Вера Владимировна. – М., 2009. – 135 с.
141. Чёрная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р., Рубинина Н.М., Симонов В.И. Атомы  $\text{Zn}$  в ниобате лития и механизмы их вхождения в кристалл // *Письма в ЖЭТФ*. – 2001. – Т. 73. – № 2. – С. 110-113.
142. Atsuo Y., Hitoshi T., Masaki S. Liquid phase epitaxial growth of  $\text{LiNbO}_3$  thin film using  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  flux system // *Journal of Crystal Growth*. – 1993. – V. 132. – I. 1-2. – P. 48-60.
143. Леонюк Н.И. Выращивание новых оптических кристаллов из боросодержащих растворов-расплавов // *Кристаллография*. – 2008. – Т. 53. – № 3. – С. 546-554.
144. Prasad N.S., Varma K.B.R. Evolution of ferroelectric  $\text{LiNbO}_3$  phase in a reactive glass matrix ( $\text{LiBO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ) // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2005. – V. 351. – I. 16-17. – P. 1455-1465.
145. Воронько Ю.К., Кудрявцев А.Б., Осико В.В., Соболев А.А., Сорокин Е.В. Спектроскопия комбинационного рассеяния света расплавов  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$  // *Краткие сообщения по физике*. – 1987. – № 2. – С. 34-36.
146. Воскресенский В.М., Стародуб О.Р., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Маврин Б.Н. Моделирование кластерообразования в нелинейнооптическом кристалле ниобата лития // *Кристаллография*. – 2011. – Т. 56. – № 2. – С. 246-251.
147. Макарова О.В., Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Теплякова Н.А., Сидоров Н.В. Особенности структуры и свойства монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , легированного бором // *Неорганические материалы*. – 2018. – Т. 54. – № 1. – С. 53-58.

148. Беккер, Т.Б. Фазаобразование и рост кристаллов в четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F: дисс. ... д-ра геол.-минерал. наук: 25.00.05 / Беккер Татьяна Борисовна. – Новосибирск, 2015. – 279 с.
149. Леонюк Н.И. Леонюк Л.И. Кристаллохимия безводных боратов / М.: МГУ, 1983. – 215 с.
150. Соболев, А.А. Высокотемпературная спектроскопия комбинационного рассеяния света в твердых и расплавленных диэлектриках: автореф. дисс. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / Соболев Александр Александрович. – Москва, 2012. – 39 с.
151. Воронько Ю.К., Гессен С.Б., Кудрявцев А.Б., Соболев А.А., Сорокин Е.В., Ушаков С.Н., Цымбал Л.И. Спектроскопия оксидных кристаллов для квантовой электроники // М.: Наука, 1991. – 142 с.
152. Воронько Ю.К., Кудрявцев А.Б., Осико В.В. Соболев А.А., Сорокин Е.В. Исследование фазовых превращений в ниобате и танталате лития методом комбинационного рассеяния света // Физика Твёрдого Тела. – 1987. – Т. 29. – В. 5. – С. 1348-1355.
153. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Палатников М.Н. Влияние способа легирования на однородность и оптические свойства кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – № 13. – С. 383-391.
154. Voronko Yu.K., Gorbachev A.V., Osiko V.V., Sobol A.A., Feigelson R.S., Route R.K. Study of the boron-oxygen units in crystalline and molten barium metaborate by high-temperature Raman-spectroscopy // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1993. – V. 54. – № 11. – P. 1579-1585.
155. Andonov P., Kimura S., Sawada T. Clustering in the  $\text{LiNbO}_3$  melt // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1993. – V. 156-158. – Part 2. – P. 783-786.
156. M. Yamawaki, M. Yasumoto, S. Tanaka and N. Morikawa, in: Fabrication and Properties of Lithium Ceramics II, Vol. 27, eds. G.W. Hollenberg and I.J. Hastings The American Ceramic Society, - Westerville, 1990. – 147 p.
157. Zeng H.C., Tanaka K., Hirao K., Soga N. Crystallization and glass formation in  $50\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $25\text{Li}_2\text{O}\cdot 25\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 50\text{SiO}_2$  // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1997. – V. 209. – I. 1-2. – P. 112-121.
158. Megaw H.D. Ferroelectricity and crystal structure // Acta Cryst. – 1954. – V. 7. – P. 103-105.
159. Федулов С.А., Шапиро З.И., Ладыжинский П.Б. Применение метода Чохральского для выращивания монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$  // Кристаллография. – 1965. – Т. 10. – № 2. – С. 268-269.
160. Fontana M.D., Laabidi K. Jannot B., Maglione M., Jullien P. Relationship between electro-optic, vibrational and dielectric properties in  $\text{BaTiO}_3$  // Solid State Communications. – 1994. – V. 92. – I. 10. – P. 827-830.

161. Abdi F., Aillerie M., Fontana M., Bourson P., Volk T., Maximov B., Sulyanov S., Rubinina N., Wohlecke M. Influence of Zn doping on electrooptical properties and structure parameters of lithium niobate crystals // *Applied Physics B*. – 1999. – V. 68. – I. 5. – P.795-799.
162. Abrahams S.C., Levinstein H.J., Reddy J.M. Ferroelectric lithium niobate. 5. Polycrystal x-ray diffraction study between 24 and 1200°C // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1966. – V. 27. – I. 6-7. – P. 1019-1026.
163. Xue D., Kitamura K., Wang J. Atomic packing and octahedral linking model of lithium niobate single crystals // *Optical Materials*. – 2003. – V. 23. – P. 399-402.
164. Shozaki Y., Mitsui T. Powder neutron diffraction study of LiNbO<sub>3</sub> // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1963. – V. 24. – P. 1057-1061.
165. Шур В.Я., Румянцев Е.Л. Исследование кинетики субмикронных и нано-доменных структур в сегнетоэлектрических кристаллах при внешних воздействиях: учебное пособие // Екатеринбург: «Ур. Гос. Ун. им А. М. Горького», 2007. – 105 с.
166. Abrahams S.C. Properties of Lithium Niobate // N.Y.: Pergamon, 1989. – 234 p.
167. Baumann I., Rudolph P., Krabe D., Schalge R. Orthoscopic investigation of the axial optical and compositional homogeneity of Czochralski grown LiNbO<sub>3</sub> // *Journal of Crystal Growth*. – 1993. – V. 128. – I. 14. – P. 903-909.
168. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Кравченко О.Э., Маслобоева С.М., Макарова О.В., Ефремов В.В. Синтез однородно легированной Mg шихты ниобата лития и исследование влияния неметаллических примесей на свойства кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Mg // *Журнал неорганической химии*. – 2016. – Т. 61. – № 1. – С. 20-25.
169. Сангвал К. Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение // Пер. с англ. Под ред. Быстрицкого А.В., Марковой Т.И. – М.: Мир, 1990. – 492 с.
170. Shur V.Y. Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> // *Journal of Materials Science*. – 2006. – V. 41. – № 1. – P. 199-210.
171. Смирнов А.Б., Педько Б.Б. Связь локальной оптической неоднородности и микродоменной структуры ниобата лития // *Кристаллография*. – 2005. – Т. 50. – № 1. – С. 132-134.
172. Kong Y., Bo F., Wang W., Zheng D., Liu H., Zhang G., Rupp R., Xu J. Recent progress in lithium niobate: optical damage, defect simulation, and on-chip devices // *Advanced Materials*. – 2019. – P. 1806452 (1-14).
173. Abrahams S.C., Marsh P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate // *Acta Crystallographica Section B*. – 1986. – V. 42. – № 1. – P. 61-68.
174. Lyi 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 // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1992. – V. 101. – I. 2. – P. 340-352.

175. Wilkinson A.P., Cheetham A.K., Jarman R.H. The defect structure of congruently melting lithium niobate // *Journal of Applied Physics*. – 1993. – V. 74. – I. 5. – P. 3080-3083.
176. Zotov N., Boysen H., Frey F., Metzger T., Born E. Cation substitution models of congruent LiNbO<sub>3</sub> investigated by X-ray and neutron powder diffraction // *Journal of Physics and Chemistry Solids*. – 1994. – V. 55. – I. 2. – P. 145-152.
177. Donnerberg H., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A., Schirmer O.F. Computer-simulation studies of intrinsic defects in LiNbO<sub>3</sub> crystals // *Physical Review B*. – 1989. – V. 40. – I. 17. – P. 11909-11916.
178. Donnerberg H., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A., Schirmer O.F. Computer-simulation studies of extrinsic defects in LiNbO<sub>3</sub> crystals // *Physical Review B*. – 1991. – V. 44. – P. 4877-4883.
179. Fay H, Alford W.J., Dess H.M. Dependence of second-harmonic phase-matching temperature in LiNbO<sub>3</sub> crystals on melt composition // *Applied Physics Letters*. – 1968. – V. 12. – № 3. – P. 89-92.
180. Peterson G.E., Carnevale A. <sup>93</sup>Nb NMR Linewidths in Nonstoichiometric Lithium Niobate // *Journal of Chemical Physics*. – 1972. – V. 56. – № 10. – P. 4848-4851.
181. Lerner P., Legras C., Dumas J.P. Stoichiometry of single crystals of lithium meta niobate // *Journal of Crystal Growth*. – 1968. – V. 3. – P. 231-235.
182. Blumel J., Born E., Metzger T. Solid state NMR study supporting the lithium vacancy defect model in congruent lithium niobate // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1994. – V. 55. – I. 7. – P. 589-593.
183. Nahm H.H., Park C.H. First-principles study of microscopic properties of the Nb antisite in LiNbO<sub>3</sub>: Comparison to phenomenological polaron theory // *Physical Review B*. – 2008. – V. 78. – P. 184108 (1-7).
184. Xu H., Lee D., He J., Sinnott S.B., Gopalan V., Dierolf V., Phillpot S.R. Stability of intrinsic defects and defect clusters in LiNbO<sub>3</sub> from density functional theory calculations // *Physical Review B*. – 2008. – V. 78. – P. 174103 (1-12).
185. Li Q., Wang B., Woo C.H., Wang H., Wang R. First-principles study on the formation energies of intrinsic defects in LiNbO<sub>3</sub> // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2007. – V. 68. – I. 7. – P. 1336-1340.
186. Li Y., Schmidt W.G., Sanna S. Defect complexes in congruent LiNbO<sub>3</sub> and their optical signatures // *Physical Review B*. – 2015. – V. 91. – P. 174106 (1-9).
187. Araujo R.M., Lengyel K., Jackson R.A., Kovacs L., Valerio M.E.G. A computational study of intrinsic and extrinsic defects in LiNbO<sub>3</sub> // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2007. – V. 19. – № 4. – P. 046211 (1-10).
188. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Makarova O.V., Sidorov N.V., Efremov V.V., Efremov I.N., Teplyakova N. A., Manukovskaya D.V. Research of Concentration Conditions for Growth of

- Strongly Doped LiNbO<sub>3</sub>: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.
189. Сидоров Н.В., Яничев А.А., Палатников М.Н., Габаин А.А., Пикуль О.Ю. Оптическая однородность, дефекты и фоторефрактивные свойства стехиометрического, конгруэнтного и легированных цинком кристаллов ниобата лития // *Оптика и спектроскопия*. – 2014. – Т. 117. – № 1. – С. 76-85.
190. Theofanous N.G., Aillerie M., Fontana M.D., Alexakis G.E. A frequency doubling electro-optic modulation system for Pockels effect measurements: Application in LiNbO<sub>3</sub> // *Review of Scientific Instruments*. – 1997. – V. 68. – I. 5. – P. 2138-2143.
191. Aillerie M., Bourson P., Mostefa M., Abdi F., Fontana M. D. Photorefractive Damage in congruent LiNbO<sub>3</sub>. Part I. Zinc doped Lithium Niobate Crystals // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2013. – V. 416. – P. 012001 (1-10).
192. Schlarb U., Woehlecke M., Gather B., Reichert A., Betzler K., Volk T., Rubinina N. Refractive indices of Zn-doped lithium niobate // *Optical Materials*. – 1995. – V. 4. – P. 791-795.
193. Zhao L., Wang X., Wang B., Wen W., Zhang T.-Y. ZnO-doped LiNbO<sub>3</sub> single crystals studied by X-ray and density measurements // *Applied Physics B*. – 2004. – V. 78. – I. 6. – P. 769-774.
194. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Габаин А.А., Ефремов И.Н. Структурная однородность и фоторефрактивные свойства кристаллов LiNbO<sub>3</sub> (0.03-4.5 мол. % ZnO) // *Оптика и спектроскопия*. – 2016. – Т. 120. – № 4. – С. 668-674.
195. Zhang Y., Xu Y.H., Li M.H., Zhao Y.Q. Growth and properties of Zn doped lithium niobate crystal // *Journal of Crystal Growth*. – 2001. – V. 233. – P. 537-540.
196. Rossner W., Grabmaier B., Wersing W. Dielectric high-temperature behaviour of undoped and MgO-doped LiNbO<sub>3</sub> single crystals // *Ferroelectrics*. – 1989. – V. 93. – I. 1. – P. 57-65.
197. Hu L.J., Chang Y.H., Yen F.S., Lin S.P., Lin I.N., Lin W.Y. Crystal growth and characterization of heavily MgO-doped LiNbO<sub>3</sub> // *Journal of Applied Physics*. – 1991. – V. 69. – I. 11. – P. 7635-7639.
198. Sweeney K.L., Halliburton L.E., Bryan D.A., Rice R.R., Gerson R., Tomaschke H.E. Point defects in Mg-doped lithium niobate // *Journal of Applied Physics*. – 1985. – V. 57. – P. 1036-1044.
199. Feng H., Wen J., Wang H., Wang H. Studies of Absorption Spectra and the Photovoltaic Effect in LiNbO<sub>3</sub>:Mg:Fe Crystals // *Applied Physics A*. – 1990. – V. 51. – P. 394-397.
200. Grabmaier B.C., Wersing W., Koestler W. Properties of undoped and MgO-doped LiNbO<sub>3</sub>; correlation to the defect structure // *Journal of Crystal Growth*. – 1991. – V. 110. – I. 3. – P. 339-347.

201. Lyi N., Kitamura K., Yajima Y., Kimura S., Furukawa Y., Sato M. Defect Structure Model of MgO-Doped LiNbO<sub>3</sub> // Journal of Solid State Chemistry. – 1995. – V. 118. – I. 1. – P. 148-152.
202. Shimamura S., Watanabe Y., Sota T., Suzuki K., Lyi N., Yajima Y., Kitamura K., Yamazaki T., Sugimoto T., Yamagishi K. A defect structure model of LiNbO<sub>3</sub>:Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1996. – V. 8. – № 37. – P. 6825-6832.
203. Volk T.R., Maximov B., Chernaya T., Rubinina N., Wohlecke M., Simonov V. Photorefractive properties of LiNbO<sub>3</sub>:Zn crystals related to the defect structure // Applied Physics B. – 2001. – V. 72. – № 6. – P. 647-652.
204. Dutt D.A., Feigl F.J., DeLeo G.G. Optical absorption and electron paramagnetic resonance studies of chemically reduced congruent lithium niobate // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1990. – V. 51. – № 5. – P. 407-415.
205. Sidorov N.V., Serebryakov Yu.A. Investigation of structural peculiarities of impure lithium niobate crystals by Raman spectroscopy // Vibrational spectroscopy. – 1994. – V. 6. – I. 2. – P. 215-223.
206. Сидоров Н.В., Серебряков Ю.А., Лебольд В.В. Проявление разупорядочения структуры примесных кристаллов ниобата лития в спектрах КР // Журнал прикладной спектроскопии. – 1992. – Т. 56. – № 2. – С. 319-322.
207. Аникьев А.А., Сидоров Н.В., Серебряков Ю.А. Структурное упорядочение в кристаллах ниобата лития, легированных ионами Mg<sup>2+</sup> и Gd<sup>3+</sup> // Журнал прикладной спектроскопии. – 1992. – Т. 56. – № 4. – С. 670-672.
208. Fontana M.D., Bourson P. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices // Journal of Applied Physics Reviews. – 2015. – V. 2 – P. 040602 (1-14).
209. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Яничев А. А., Габаин А. А., Крук А. А., Калинин В. Т. Упорядочение структурных единиц катионной подрешётки в кристаллах ниобата лития, легированных цинком // Доклады академии наук. – 2013. – Т. 452. – № 5. – С. 529-533.
210. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Габаин А.А., Ефремов И.Н. Фоторефрактивные свойства конгруэнтных кристаллов ниобата лития, легированных цинком // Перспективные материалы. – 2015. – №7. – С. 5-14.
211. Сидоров Н.В., Яничев А.А., Палатников М.Н., Габаин А.А. Эффекты упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Zn и их проявление в спектре комбинационного рассеяния света // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 116. – № 2. – С. 306-315.
212. Краткий химический справочник / Под ред. В.А. Рабиновича. – 2-е изд. – Санкт-Петербург: Химия, 1978. – 392 с.

213. Cabrera J.M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R., Dieguez E. Hydrogen in lithium niobate // *Advances in Physics*. – 1996. – V. 45. – I. 5. – P. 349-392.
214. Klauer S., Wohlecke M., Kapphan S. Influence of H-D isotopic substitution on the protonic conductivity of LiNbO<sub>3</sub> // *Physical Review B*. – 1992. – V. 45. – I. 6. – P. 2786-2799.
215. Watanabe Y., Sota T., Suzuki K., Iyi N., Kitamura K., Kimura S. Defect structures in LiNbO<sub>3</sub> // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1995. – V. 7. – № 18. – P. 3627-3635.
216. 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.
217. Антонычева, Е. А., Структурный беспорядок в кристаллах ниобата лития и его проявление в фотоиндуцированном и комбинационном рассеянии света: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 / Антонычева Елена Альбертовна. – Хабаровск, 2012. – 148 с.
218. Gouklov M., Imlau M., Woike Th. Photorefractive parameters of lithium niobate crystals from photoinduced light scattering // *Physical Review B*. – 2008. – V. 77. – P. 235110 (1-7).
219. Шувалова А.М., Яничев А.А., Габаин А.А. Фотоэлектрические поля в монокристаллах ниобата лития разного состава // *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение*. – 2018. – Т. 6. – № 9. – С. 85-89.
220. Саллум, М. И. Влияние стехиометрии и допирующих примесей на электрические и оптические свойства кристаллов ниобата лития: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.21 / Саллум Мухамед Июссеф. – Санкт-Петербург, 2009. – 170 с.
221. Dravecz G., Kovacs L. Determination of the crystal composition from the OH- vibrational spectrum in lithium niobate // *Applied Physics B*. – 2007. – V. 88. – P. 305-307.
222. Dravecz G., Kovacs L., Peter A., Polgar K., Bourson P. Raman and infrared spectroscopic characterization of LiNbO<sub>3</sub> crystals grown from alkali metal oxide solvents // *Physica Status Solidi C*. – 2007. – V. 4. – I. 3. – P. 1313-1316.
223. Саллум М.И., Грунский О.С., Маньшина А.А., Тверьянович А.С., Тверьянович Ю.С. Исследование состава кристаллов ниобата лития методами оптической спектроскопии // *Известия РАН. Серия химическая*. – 2009. – Т. 73. – № 11. – С. 2162-2166.
224. Палатников М.Н., Кадетова А.В., Алёшина Л.А., Сидорова О.В., Жилин И.Е. Характер дефектов, возникающих в кристаллах ниобата лития при легировании // *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение*. – 2019. – Т. 10. – № 3. – С. 119-126.
225. Таиров Ю.М., Цветков В.П. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов // М.: Высшая школа, 1983. – 272 с.

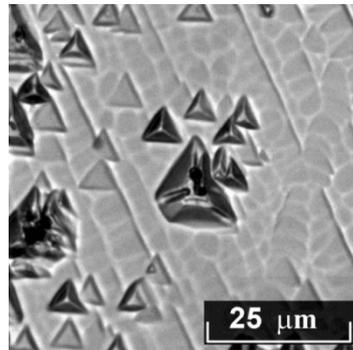
226. Xin F., Zhang G., Bo F., Sun H., Kong Y., Xu J., Volk T., Rubinina N. Ultraviolet photorefraction at 325 nm in doped lithium niobate crystals // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – V. 107. – P. 033113 (1-7).
227. Quintanilla M., Rodriguez M., Cantelar E., Cusso F., Domingo C. Micro-Raman characterization of Zn-diffused channel waveguides in  $\text{Tm}^{3+}:\text{LiNbO}_3$  // *Optics Express*. – 2010. – V. 18. – № 6. – P. 5449-5458.
228. Jermann F., Simon M., Kratzig E. Photorefractive properties of congruent and stoichiometric lithium niobate at high light intensities // *Journal Optical Society of America B*. – 1995. – V. 12. – I. 11. – P. 2066-2070.
229. Nevado R., Lifante G. Low-loss, damage-resistant optical waveguides in Zn-diffused  $\text{LiNbO}_3$  by a two-step procedure // *Applied Physics A*. – 2001. – V. 72. – P. 725-728.
230. Nevado R., Sada C., Segato F., Caccavale F., Kling A., Soares J., Cantelar E., Cusso F., Lifante G. Compositional characterisation of Zn-diffused lithium niobate waveguides // *Applied Physics B*. – 2001. – V. 73. – P. 555-558.
231. Сидоров Н.В., Антонычева Е.А., Сүй А.В., Палатников М.Н. Фоторефрактивные свойства монокристаллов ниобата лития стехиометрического состава // *Кристаллография*. – 2010. – Т. 55. – № 6. – С. 1079-1084.
232. Сидоров Н.В., Маврин Б.Н., Чуфырев П.Г., Палатников М.Н. Фононные спектры монокристаллов ниобата лития // *Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН*, 2012. – 213 с.
233. Горелик В.С., Свербиль П.П. Комбинационное рассеяние света на продольных и поперечных оптических колебаниях в монокристаллах ниобата лития // *Неорганические материалы*. – 2015. – Т. 51. – № 11. – С. 1190-1197.
234. Сидоров Н.В., Пикуль О.Ю., Крук А.А., Теплякова Н.А., Яничев А.А., Палатников М.Н. Комплексные исследования структурной и оптической однородностей кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции методами коноскопии, фотоиндуцированного светорассеяния и комбинационного рассеяния // *Оптика и спектроскопия*. – 2015. – Т. 118. – № 2. – С. 273-282.
235. Sidorov N.V., Kruk A.A., Pikoul O.Y., Palatnikov M.N., Teplyakova N.A., Yanichev A.A., Makarova O.V. Integrated research of structural and optical homogeneities of the lithium niobate crystal with low photorefractive effect // *Optik – International Journal for Light and Electron Optics*. – 2015. – V. 126. – I. 11–12. – P. 1081-1089.
236. Крук А.А., Сидоров Н.В., Яничев А.А., Палатников М.Н. Влияние длины волны возбуждения на спектры КР кристаллов ниобата лития, легированных медью // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2014. – Т. 81. – № 1. – С. 5-10.

237. Abdi F., Aillerie M., Bourson P., Fontana M.D., Polgar K. Electro-optic properties in pure LiNbO<sub>3</sub> crystals from the congruent to the stoichiometric composition // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – V. 84. – I. 4. – P. 2251-2254.
238. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинин В.Т. Спектры комбинационного рассеяния света и особенности строения кристаллов ниобата лития // *Оптика и спектроскопия*. – 1997. – Т. 82. – № 1. – С. 38-45.
239. Аникьев А.А. Плотность одно- и двухчастичных состояний в кристаллах ниобата лития // *Инженерный журнал: наука и инновации*. – 2013. – Т. 7. – С. 50.
240. Умаров М., Грузиненко В., Втюрин А., Жибаев Х.А. Исследование низкочастотной области спектров КРС кристаллов ниобата лития // *Компоненты и технологии*. – 2010. – № 6. – С. 138-140.
241. Сую А.В., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Штарев Д.С., Антонычева Е.А., Гапонов А.Ю., Чехонин К.А. Фотоэлектрические поля в кристаллах ниобата лития // *Оптический журнал*. – 2015. – Т. 82. – № 5. – С. 71-75.
242. Волк Т.Р. Фотоэлектрические явления в фоторефрактивных сегнетоэлектриках: дисс. ...д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07. / Волк Татьяна Рафаиловна. – Москва, 1995. – 318 с.
243. Блистанов А.А., Любченко В.М., Горюнова А.Н. Рекомбинационные процессы в кристаллах LiNbO<sub>3</sub> // *Кристаллография*. – 1998. – Т. 43. – № 1. – С. 86-91.
244. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинин В.Т. Микроструктурные дефекты и проявление эффекта фоторефракции в сегнетоэлектрическом монокристалле ниобата лития // *Доклады академии наук*. – 2011. – Т. 441. – № 2. – С. 209-213.
245. Сидоров Н.В., Крук А.А., Яничев А.А., Палатников М.Н., Калинин В.Т. Проявление двулучепреломления в фоторефрактивном и комбинационном рассеянии света // *Доклады академии наук*. – 2014. – Т. 459. – № 1. – С. 58-61.
246. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Kadetova A.V., Teplyakova N.A., Makarova O.V., Manukovskaya D.V. Concentration threshold in optically nonlinear LiNbO<sub>3</sub>:Tb crystals // *Optics and Laser Technology*. – 2021. – V. 137. – P. 106821 (1-11).
247. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Маслобоева С.М., Ефремов В.В. Влияние технологии приготовления шихты на физико-химические и оптические свойства кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Mg // *Перспективные материалы*. – 2016. – № 1. – С. 5-13.
248. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Skiba V.I., Makarov D.V., Biryukova I.V., Serebryakov Y.A., Kravchenko O.E., Balabanov Y.I., Kalinnikov V.T. Effects of nonstoichiometry and doping on the Curie temperature and defect structure of lithium niobate // *Inorganic Materials*. – 2000. – V. 36. – I. 5. – P. 489-493.

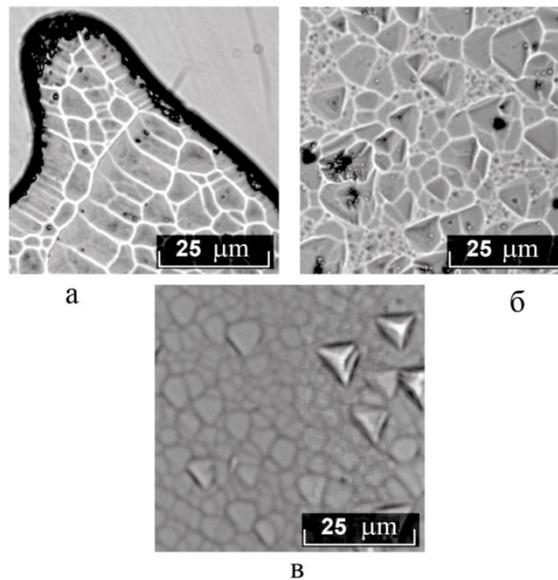
249. Koyama C., Nozawa J., Maeda K., Fujiwara K., Uda S. Investigation of defect structure of impurity-doped lithium niobate by combining thermodynamic constraints with lattice constant variations // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – V. 117. – I. 1. – P. 014102 (1-7).
250. Bordui P.F., Norwood R.G., Jundt D.H., Fejer M.M. Preparation and characterization of off-congruent lithium niobate crystals // *Journal of Applied Physics*. – 1992. – V. 71. – I. 2. – P. 875-879.
251. Смирнов М.В., Сидоров Н.В., Палатников М.Н. Люминесцентные свойства нестехиометрических кристаллов ниобата лития различного состава и генезиса // *Оптика и спектроскопия*. – 2022. – Т. 130. – № 1. – С. 171-183.
252. Баланевская А.Э., Пятигорская Л.И., Шапиро З.И., Марголин Л.Н., Бовина Е.А. Определение состава образцов  $\text{LiNbO}_3$  методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 1983. – Т. 38. – № 4. – С. 662-665.
253. Scott B.A., Burns G. Determination of Stoichiometry Variations in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  by Raman Powder Spectroscopy // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1972. – V. 55. – I. 5. – 225-230.
254. Суровцев Н.В., Малиновский В.К., Пугачев А.М., Шебанин А.П. Природа низкочастотного комбинационного рассеяния света в конгруэнтных кристаллах ниобата лития // *Физика Твёрдого Тела*. – 2003. – Т. 45. – В. 3. – С. 505-512.
255. Anikiev A.A., Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Umarov M.F., Anikieva E.N. Parametrization of nonstoichiometric lithium niobate crystals with different states of defectivity // *Optical material*. – 2021. – V. 111. – I. 6-7. – P. 110729-110742.
256. Kashif I., Sakr E.M., Soliman A.A., Ratep A. Influence of heat treatment on structure and some physical properties of lithium boro-niobate glass // *Phase Transitions*. – 2012. – V. 85. – I. 8. – P. 681-693.
257. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы // М.: Мир, 1981. – 736 с.
258. 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 // *Неорганические материалы*. – 2018. – Т. 54. – № 6. – С. 611-615.
259. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Габриелян В.Т., Чуфырёв П.Г., Калинин В.Т. Спектры комбинационного рассеяния света и дефекты номинально чистых монокристаллов ниобата лития в // *Неорганические материалы*. – 2007. – Т. 43. – № 1. – С. 66-73.
260. Kong Y., Zhang W., Chen X., Xu J., Zhang G.  $\text{OH}^-$  absorption spectra of pure lithium niobate crystals // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1999. – V. 11. – № 9. – P. 2139-2143.

261. Kong Y., Zhang W., Xu J., Yan W., Liu H., Xie X., Li X., Shi L., Zhang G. The OH<sup>-</sup> absorption spectra of low doped lithium niobate crystals // *Infrared Physics and Technology*. – 2004. – V. 45. – I. 4. – P. 281-289.
262. Справочник термодинамических величин / Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский; Под ред. Чд.-корр. АН СССР А.И. Тугаринова – М.: АТОМИЗДАТ, 1971. – 240 с.
263. NIST Chemistry WebBook [Электронный ресурс] // NIST Standard Reference Database. – 2018. – № 69. – Режим доступа: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
264. База данных «Термодинамические константы веществ» [Электронный ресурс] // В.П. Глушко. – 2019. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html>.
265. Thermochemical properties of inorganic substances / I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski – Berlin: Springer-Verlag GmbH, 1977. – 950 p.
266. JANAF Thermochemical Tables Third Edition / M.W. Chase, C.A. Davies, J.R. Downey, D.J. Frurip, R.A. McDonald, A.N. Syverud – Midland: Thermal Group, 1985. – 1856 p.
267. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. – 7-е изд. – Санкт-Петербург: Химия, 1974. – 200 с.
268. Lehnert H., Boysen H., Frey F., Hewat A.W., Radaelli P. A neutron powder investigation of the high-temperature structure and phase transition in stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> // *Crystalline Materials*. – 1997. – V. 212. – I. 10. – P. 712-719.
269. Шукшин В.Е., Луканин В.И., Моисеева Л.В., Соболев А.А. Изучение тройной системы Li<sub>2</sub>O–V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MoO<sub>3</sub> методом спектроскопии комбинационного рассеяния света при высоких температурах. II. особенности структуры расплавов и стекол боратов лития // *Неорганические материалы*. – 2020. – Т. 56. – № 6. – С. 623-629.
270. 2777116 РФ, МПК С30В 15/04, 29/30 (2006.01). Способ получения борсодержащего монокристалла ниобата лития / **Титов Р.А.**, Бирюкова И.В., Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Кравченко О.Э., Кадетова А.В.; Федер. гос. бюджетное учреждение науки Федер. исследоват. центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). - № 2022107480/05 заявл. 21.03.2022., опубли. 01.08.2022, Бюл. № 22.

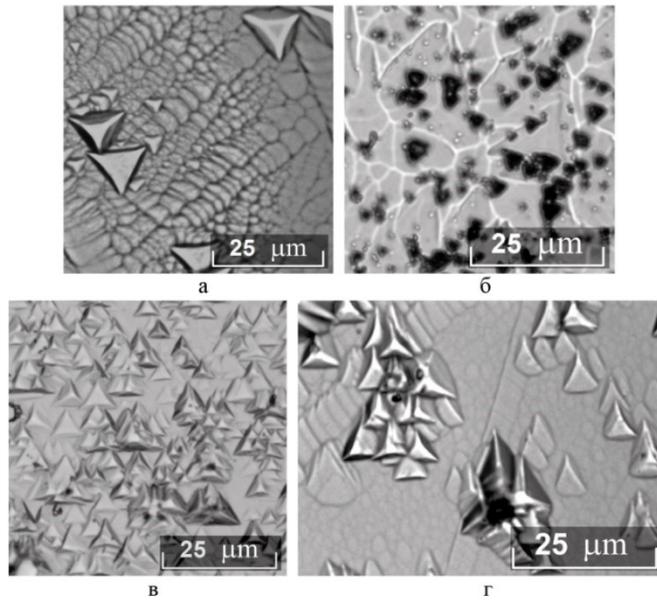
**ПРИЛОЖЕНИЕ 1.** Дефекты микро-, мезо- и макроуровня в легированных монокристаллах ниобата лития, полученных по разным технологиям



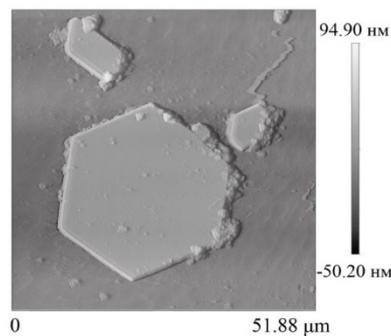
*Приложение 1.1* – Скопление треугольных доменов на фоне неровной мозаичной структуры в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  ( $\approx 4.7$  мол. %  $\text{MgO}$  в кристалле), полученного по технологии прямого легирования расплава. Z-срез [21]



*Приложение 1.2* – Мозаичная структура: а – с ячейками разного размера, расположенная вблизи макродоменной стенки в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (4.77 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученного методом гомогенного легирования; б – в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (4.7 мол. %  $\text{MgO}$  в кристалле), полученного методом прямого легирования расплава; в – с равноосными ячейками в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Ce}$  (0.5 мол. %  $\text{Ce}$  в кристалле), полученного методом прямого легирования расплава. Z-срез [21]

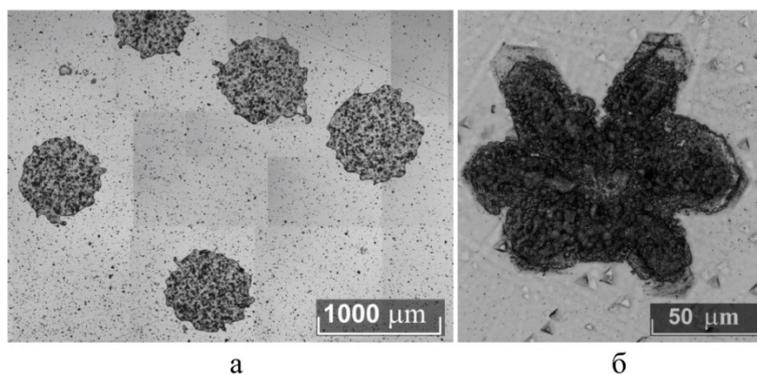


*Приложение 1.3* – Дефектная структура микроуровня в сильно легированных цинком и магнием кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ , Z-срез [21, 24]: а – структурная микронеоднородность в виде «сетки» треугольных микродоменов в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (6.5 мол. %  $\text{ZnO}$  в расплаве), полученного методом гомогенного легирования; б – скопление треугольных микродоменов на фоне мозаичной «сетки» в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (4.69 мол. %  $\text{ZnO}$  в расплаве), полученного методом гомогенного легирования; в – скопление треугольных доменов в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  ( $\approx 4.4$  мол. %  $\text{MgO}$  в кристалле), полученного методом прямого легирования расплава, являющееся признаком неоднородности химического состава; г – микроструктура кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  ( $\approx 4.77$  мол. %  $\text{MgO}$  в кристалле), полученного по технологии прямого легирования расплава. Примечание: плохо сформированная мозаичная структура, на фоне которой бесформенные структурные образования являются центрами кристаллизации второй фазы

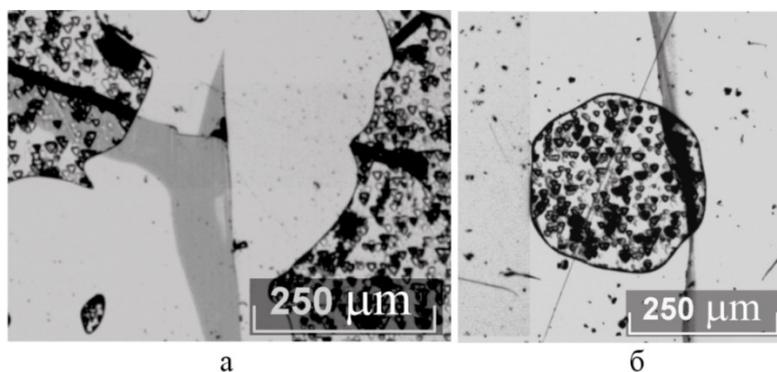


*Приложение 1.4* – Проявление наноструктуры гексагонального микродомена в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  ( $\approx 5.59$  мол. %  $\text{MgO}$  в расплаве), полученного методом прямого легирования расплава. Z-срез. Изображение получено с помощью атомно-силового микроскопа NANO-R

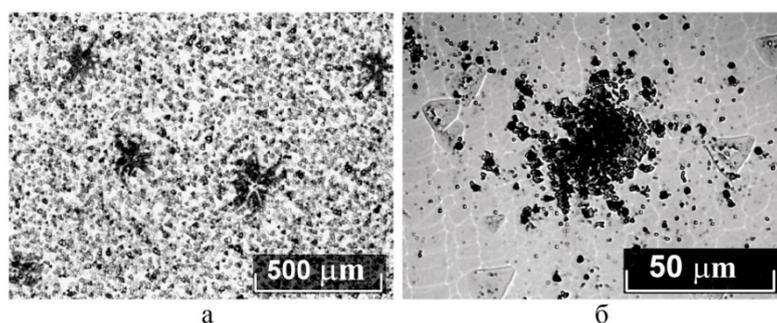
[21, 81]



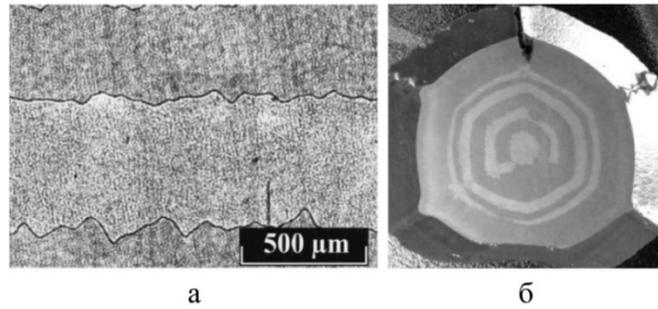
*Приложение 1.5* – Выделение фазы внедрения с некогерентными границами в кристаллах, Z-срез: а –  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.74 мол. % Zn); б –  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.6 мол. % MgO). Кристаллы получены методом прямого легирования расплава [21]



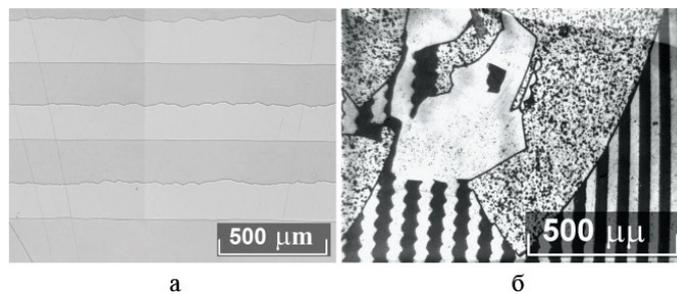
*Приложение 1.6* – Трещина, образовавшаяся в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ( $\approx 3.95$  мол. % ZnO в кристалле), полученного методом прямого легирования расплава, на границе раздела матрицы и второй фазы с некогерентными границами, Z-срез [21]



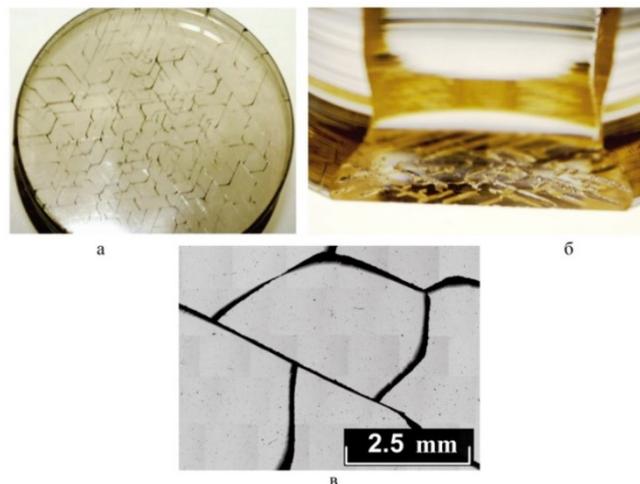
*Приложение 1.7* – Выделение второй фазы с полукогерентными границами в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.68 мол. % Zn в кристалле), полученного методом прямого легирования расплава, после ВТЭДО, Z-срез (а); выделение второй фазы с частично когерентными границами в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (5.84 мол. % ZnO в расплаве), полученного методом прямого легирования расплава, Z-срез (б) [21, 81]



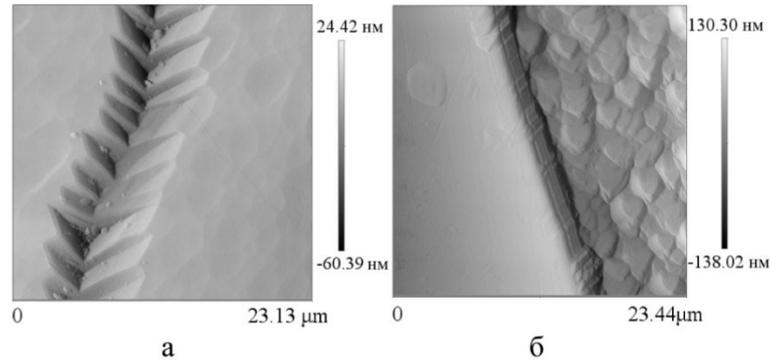
*Приложение 1.8* – Полосы роста в сильно легированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ , полученных методом прямого легирования расплава, после термического отжига (ТО): а – X-срез; б – Z-срез [21, 81]



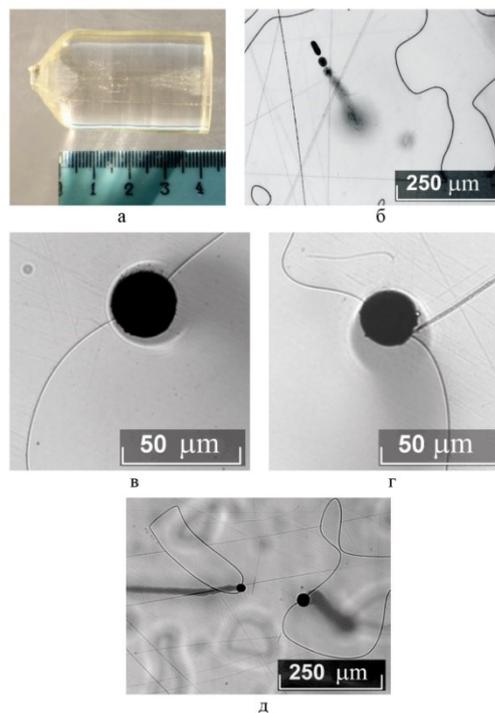
*Приложение 1.9* – Полосы роста в плоскости, параллельной оси выращивания кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  ( $\approx 5.3$  мол. %  $\text{MgO}$  в расплаве), X-срез (а); доменная структура в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  ( $\approx 0.44$  мас. %  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  в кристалле), закреплённая полосами роста, Z-срез (б). Кристаллы получены методом прямого легирования расплава [21, 81]



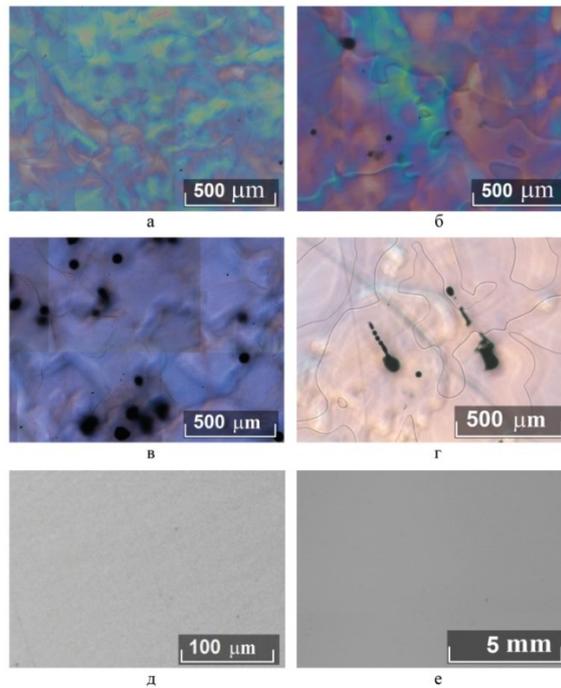
*Приложение 1.10* – Макродефектная ячеистая структура сильно легированного кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , полученного методом прямого легирования расплава: на торце крупногабаритной булы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , наблюдение в светлом поле (а); вид ячеистой структуры на поверхности Z через поверхность X, наблюдение в светлом поле (б); фрагмент ячеистой структуры, наблюдение в режиме дифференциально-интерференционного контраста (в) [21, 81]



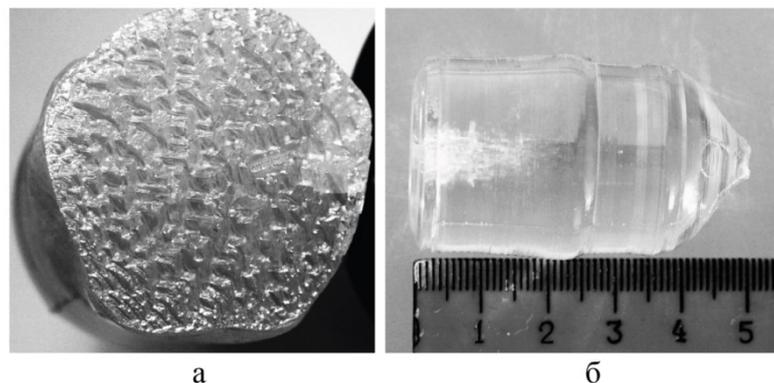
*Приложение 1.11* – Изображения, полученные с использованием атомно-силовой микроскопии:  
 а – области механических напряжений в виде фрагмента сетки дислокаций в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (5.59 мол. %  $\text{MgO}$  в расплаве), полученного методом прямого легирования расплава;  
 б – проявление наноструктуры в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (5.84 мол. %  $\text{ZnO}$  в расплаве), полученного методом прямого легирования расплава, на границе положительного и отрицательного макродоменов [21, 81]



*Приложение 1.12* – Макродефекты типа «канал» в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , полученных методом прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава борной кислотой: а - внешний вид и скопление макродефектов типа «канал» в торце кристаллической були  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  ( $\sim 3.50 \cdot 10^{-5}$  мас. % в конусе кристалла); б – отдельный макродефект типа «канал» в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  ( $\sim 6.20 \cdot 10^{-5}$  мас. % в конусе кристалла); в, г – отдельные макродефекты типа «канал» в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  ( $\sim 6.00 \cdot 10^{-5}$  мас. % в конусе кристалла); д – макродефекты типа «канал» в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  ( $\sim 0.1$  мас. % в шихте) [21, 81]

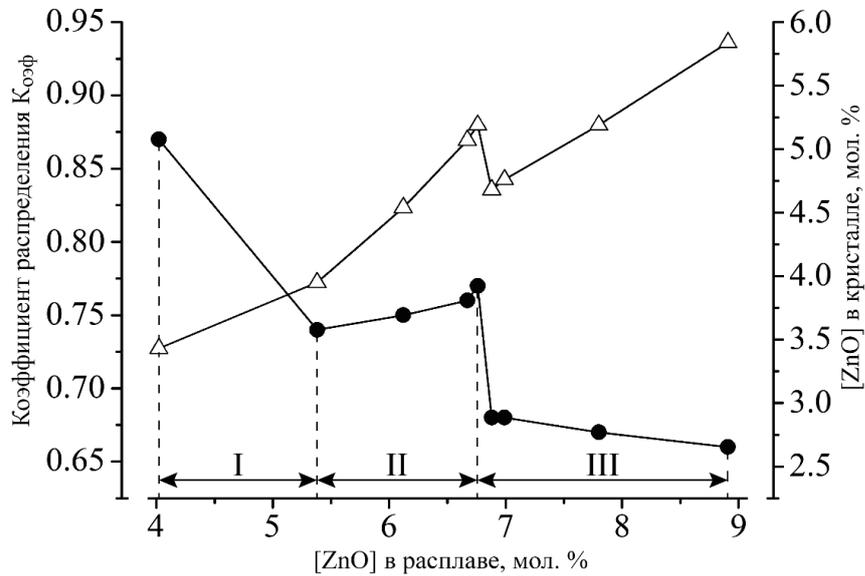


*Приложение 1.13* – Оптические девиации и макродефекты в виде «каналов» в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , полученных методом прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава борной кислотой: а – ( $\sim 6.20 \cdot 10^{-5}$  мас. % В в конусе кристалла, плотность «каналов»  $\sim 1.7$  шт/мм<sup>2</sup>); б – ( $\sim 6.20 \cdot 10^{-5}$  мас. % В в конусе кристалла, плотность «каналов»  $\sim 3.8$  шт/мм<sup>2</sup>); в – ( $\sim 1.44 \cdot 10^{-5}$  мас. % В в конусе кристалла, плотность «каналов»  $\sim 5.6$  шт/мм<sup>2</sup>); г – ( $\sim 6.20 \cdot 10^{-5}$  мас. % В в конусе кристалла, плотность «каналов»  $\sim 5.6$  шт/мм<sup>2</sup>), после ТО; д – ( $\sim 6.20 \cdot 10^{-5}$  мас. % В в конусе кристалла), после монодоменизации; е – ( $\sim 1.1 \cdot 10^{-4}$  мас. % В в конусе кристалла), после монодоменизации. Все изображения получены в режиме ДИК [21, 24, 81]

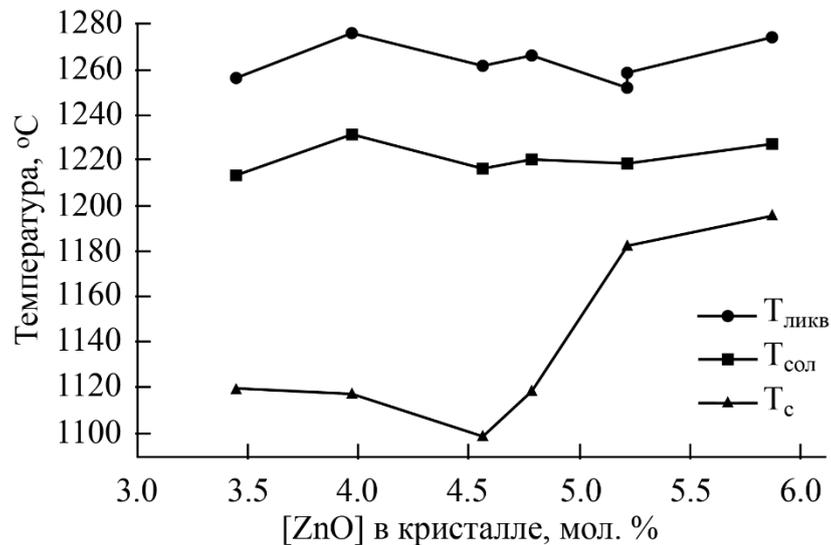


*Приложение 1.14* – Ячеистый рост в нижней части булы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , полученной по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава борной кислотой и выращенной с использованием технологических параметров, характерных для роста кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ (а); изменение диаметра кристаллической булы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  вследствие изменения тепловых условий на фронте кристаллизации (б) [21, 81]

**ПРИЛОЖЕНИЕ 2.** Концентрационные зависимости коэффициента распределения ( $K_{\text{оэф}}$ ), температур Кюри ( $T_{\text{с}}$ ), ликвидуса ( $T_{\text{ликв}}$ ) и солидуса ( $T_{\text{сол}}$ ) сильнолегированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (3.43-5.84 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле), полученных по технологии прямого легирования оксидом цинка с применением методики выращивания кристаллов из одного тигля



*Приложение 2.1* – Зависимости концентрации  $\text{ZnO}$  ( $\Delta$ ) и оценочного коэффициента распределения  $K_{\text{оэф}}$  ( $\bullet$ ) в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , полученных по технологии прямого легирования расплава, от концентрации  $\text{ZnO}$  в расплаве [3, 24, 129]



*Приложение 2.2* – Температуры ликвидуса ( $T_{\text{ликв}}$ , °C), солидуса ( $T_{\text{сол}}$ , °C) и температура Кюри ( $T_{\text{с}}$ , °C) кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (3.43-5.84 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) в зависимости от концентрации цинка в кристалле [24, 129]

**ПРИЛОЖЕНИЕ 3.** Экспериментальные данные спектроскопии КРС номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>,  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>, кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-5.84 мол. % ZnO в кристалле) и  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.55-1.24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), а также данные ИК-спектроскопии поглощения номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>,  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> и кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.55-0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), полученных по разным технологиям

*Приложение 3.1* – Основные параметры линий ( $\nu$  и  $S$ ,  $\text{см}^{-1}$ ), проявляющихся в спектрах КРС номинально чистых монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub><sup>\*</sup>,  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub><sup>\*\*</sup> и монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-5.84 мол. % ZnO в кристалле)<sup>\*\*\*</sup> в геометриях рассеяния  $\text{Y}(\text{ZX})\text{Y}$  ( $\text{E}(\text{TO})$ ) и  $\text{Y}(\text{ZZ})\text{Y}$  ( $\text{A}_1(\text{TO})$ ) при  $T=293$  К

$\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>		$\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>		$\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ (мол. % ZnO в кристалле)							
				0.04		0.07		1.19		1.39	
$\nu$	$S$	$\nu$	$S$	$\nu$	$S$	$\nu$	$S$	$\nu$	$S$	$\nu$	$S$
$\text{Y}(\text{ZZ})\text{Y} / \text{A}_1(\text{TO})$											
253	14	252	29.7	262	24.3	262	24.3	261	24.2	261	29.2
275	9.4	275	12.1	284	14.2	284	14	284	14.3	284	12.8
333	7.7	332	11	338	12.7	338	12.5	338	11.8	338	12.3
632	19.7	631	26.2	628	25	628	27	627	26.5	628	27.6
$\text{Y}(\text{ZX})\text{Y} / \text{E}(\text{TO})$											
156	7	156	12	156	9	155	9	155	10	155	11
240	9	240	11	240	10	240	10	240	11	240	11
268	10	268	14	268	13	268	12	268	13	268	14
324	10	324	13	324	14	324	14	324	14	324	15
371	17	371	23	371	21	371	21	371	23	371	24
434	10	434	14	434	12	434	12	434	13	435	13
578	16	578	15	578	22	578	22	578	23	578	24
630	20	629	25	629	32	629	29	629	28	625	28
876	20	876	30	876	29	874	29	873	32	876	44

## Приложение 3.1 (продолжение)

LiNbO <sub>3</sub> :ZnO(мол. % ZnO в кристалле)											
2.01		3.43		3.95		5.19 <sup>II</sup>		5.19 <sup>III</sup>		5.84	
$\nu$	S	$\nu$	S	$\nu$	S	$\nu$	S	$\nu$	S	$\nu$	S
Y(ZZ)Y / A <sub>1</sub> (TO)											
261	26.6	254	27.6	254	28.2	253	28.5	253	29.3	253	29.4
284	13.9	273	15.5	275	15.6	275	16.1	275	16.2	275	16.4
338	13.1	332	12.5	332	12.9	331	13	332	12.2	332	12.8
628	27.7	633	30	632	31.1	632	32.9	632	33.6	632	33.8
Y(ZX)Y / E(TO)											
155	11	154	14	154	15	154	16	155	18	155	16
240	11	239	14	239	15	238	16	239	16	238	17
268	15	267	24	267	30	266	32	266	27	267	30
324	15	325	17	326	18	326	18	326	18	326	18
370	24	371	28	371	29	371	30	371	28	371	28
435	13	436	15	437	15	437	15	438	16	437	15
578	25	580	28	580	30	579	31	579	31	579	33
630	30	632	30	632	38	631	35	631	39	632	34
877	39	878	25	879	26	879	28	878	39	878	48

5.19<sup>II</sup> – LiNbO<sub>3</sub>:Zn(6.76 мол. % ZnO в расплаве) из II-го кон-го участка, табл. 2.5. и прил. 2.1

5.19<sup>III</sup> – LiNbO<sub>3</sub>:Zn(7.8 мол. % ZnO в расплаве) из III-го кон-го участка, табл. 2.5. и прил. 2.1

\* – Кристалл LiNbO<sub>3</sub>стех выращен из расплава, содержащего 58.6 мол. % Li<sub>2</sub>O.

\*\* – Кристалл LiNbO<sub>3</sub>конг выращен из расплава конгруэнтного состава (R=0.946).

\*\*\* – Кристаллы LiNbO<sub>3</sub>:Zn(0.04-2.01 мол. % ZnO в кристалле) получены по технологии прямого легирования оксидом цинка; кристаллы LiNbO<sub>3</sub>:Zn(3.43-5.84 мол. % ZnO в кристалле) получены по технологии прямого легирования оксидом цинка с применением методики выращивания кристаллов из одного тигля.

Приложение 3.2 – Основные параметры линий ( $\nu$  и  $S$ ,  $\text{см}^{-1}$ ), проявляющихся в спектрах КРС номинально чистых монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub><sup>\*</sup>,  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub><sup>\*\*</sup> и монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.55-1.24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте)<sup>\*\*\*</sup> в геометриях рассеяния  $\text{Y}(\text{ZX})\text{Y}$  (E(TO)) и  $\text{Y}(\text{ZZ})\text{Y}$  ( $\text{A}_1$ (TO)) при  $T=293$  К

$\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>		$\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>		$\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте)							
				0.55		0.69		0.83		1.24	
$\nu$	$S$	$\nu$	$S$	$\nu$	$S$	$\nu$	$S$	$\nu$	$S$	$\nu$	$S$
$\text{Y}(\text{ZZ})\text{Y} / \text{A}_1(\text{TO})$											
253	14	252	29.7	257	28.7	257	29.1	258	28.9	247	34.5
275	9.4	275	12.1	280	12.8	280	12.9	280	12.7	270	11.8
333	7.7	332	11	333	11.3	333	11.1	333	12.4	326	10.5
632	19.7	631	26.2	622	24.7	621	26.9	622	26.9	626	28.2
$\text{Y}(\text{ZX})\text{Y} / \text{E}(\text{TO})$											
156	7	156	12	156	7	155	9	155	9	155	10
240	9	240	11	241	9	241	11	240	10	240	11
268	10	268	14	270	13	271	12	270	13	270	13
324	10	324	13	325	12	324	14	324	14	323	16
371	17	371	23	371	24	370	24	370	26	371	26
434	10	434	14	432	9	432	10	432	11	432	14
578	16	578	15	575	32	576	33	576	33	575	24
630	20	629	25	626	41	628	42	626	46	626	28
876	20	876	30	875	25	877	25	875	26	875	31

\* – Кристалл  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> выращен из расплава, содержащего 58.6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ .

\*\* – Кристалл  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> выращен из расплава конгруэнтного состава ( $R=0.946$ ).

\*\*\* – Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.55, 0.69 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) получены по технологии прямого твёрдофазного легирования оксидом бора; кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (1.24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) получен по технологии прямого твёрдофазного легирования борной кислотой.

Приложение 3.3 – Значения частот ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ), ширины ( $S$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и интенсивностей ( $I$ , отн. ед.) линий в ИК-спектрах поглощения и концентрация ОН-групп ( $C(\text{OH}^-)/\text{см}^3$ ) в номинально чистых кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub><sup>\*</sup>,  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub><sup>\*\*</sup> и кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.55-0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте)<sup>\*\*\*</sup> при  $T=293\text{ К}$

Кристалл	Параметры линий			$C(\text{OH}^-)/\text{см}^3$
	$\nu$	$I$	$S$	
$\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>	3465	0.14	4.28	$1.6 \cdot 10^{17}$
	3480	0.11	5.37	
	3488	0.07	8.18	
$\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>	3470	0.12	16.4	$3.3 \cdot 10^{17}$
	3483	0.49	24.8	
	3486	0.33	27.1	
$\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.55 мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте)	3466	0.144	12.5	$6.4 \cdot 10^{17}$
	3480	0.077	17.7	
	3485	0.333	27.7	
$\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.69 мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте)	3466	0.100	16.2	$3.4 \cdot 10^{17}$
	3481	0.130	20.1	
	3485	0.104	22.6	
$\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.83 мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте)	3467	0.142	12.5	$6.3 \cdot 10^{17}$
	3480	0.119	19.9	
	3485	0.288	27.2	

\* – Кристалл  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> выращен из расплава, содержащего 58.6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ .

\*\* – Кристалл  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> выращен из расплава конгруэнтного состава ( $R=0.946$ ).

\*\*\* – Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.55, 0.69 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) получены по технологии прямого твёрдофазного легирования оксидом бора.

**ПРИЛОЖЕНИЕ 4.** Данные рентгеноструктурного анализа порошковых образцов номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ стех(5.5 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ),  $\text{LiNbO}_3$ конг и кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.02 и 0.547 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), полученных по разным технологиям

Приложение 4.1 – Периоды элементарной ячейки номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ стех(5.5 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ )\* [224],  $\text{LiNbO}_3$ конг\*\* и кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.02 и 0.547 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте)\*\*\*

Периоды элементарной ячейки	$\text{LiNbO}_3$ стех (5.5 мас. % $\text{K}_2\text{O}$ )	$\text{LiNbO}_3$ конг	$\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте)	
			0.547	0.02
$a, \text{Å}$	5.1429	5.1483	5.1450	5.1476
$c, \text{Å}$	13.8447	13.8631	13.8561	13.8594

\* – Кристалл  $\text{LiNbO}_3$ стех(5.5 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ) получен по технологии НТТSSG из расплава конгруэнтного состава ( $R=0.946$ ) с добавлением 5.5 мас. % флюса  $\text{K}_2\text{O}$ .

\*\* – Кристалл  $\text{LiNbO}_3$ конг выращен из расплава конгруэнтного состава ( $R=0.946$ ).

\*\*\* – Кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.02 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) получен по технологии гомогенного легирования с использованием прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$ (0.0042 мас. % B); кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.547 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) получен по технологии прямого твёрдофазного легирования борной кислотой.

Приложение 4.2 – Уточнённые значения координат атомов ( $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$ ) и коэффициентов заполнения позиций G в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.02 и 0.547 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте)\*

	G	$x/a$	$y/b$	$z/c$		G	$x/a$	$y/b$	$z/c$
$\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.02 мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте) ( $R_{\text{wp}}(\%)=10$ , $R_p(\%)=7.63$ )					$\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.547 мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте) ( $R_{\text{wp}}(\%)=12.39$ , $R_p(\%)=9.07$ )				
Nb	0.97	0	0	0	Nb	0.93	0	0	0
O	1.00	0.0656	0.3393	0.0653	O	1.00	0.0805	0.324	0.063
Li	0.98	0	0	0.2827	Li	0.99	0	0	0.282
$\text{Nb}_{\text{Li}}$	0.016	0	0	0.2950	$\text{Nb}_{\text{Li}}$	0.018	0	0	0.272
$\text{Nb}_{\text{окт}}$	0.009	0	0	0.135	$\text{Nb}_{\text{окт}}$	0.01	0	0	0.135

\* – Кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.02 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) получен по технологии гомогенного легирования с использованием прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$ (0.0042 мас. % B); кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.547 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) получен по технологии прямого твёрдофазного легирования борной кислотой.

Приложение 4.3 – Межатомные расстояния (Å) в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ стех(5.5 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ )\* и  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.02 и 0.547 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте)\*\*

Пары атомов	$\text{LiNbO}_3$ стех (5.5 мас. % $\text{K}_2\text{O}$ )	$\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (мол. % $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте)	
		0.02	0.547
Расстояния Nb-O в кластере $\text{NbO}_6$ основного мотива			
Nb-O	2.096	2.099	2.138
Nb-O	1.842	1.839	1.738
Расстояния Li-O в кластер $\text{LiO}_6$ основного мотива			
Li-O	2.247	2.233	2.272
Li-O	2.142	2.158	2.240
Расстояния $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$ в кластере $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}_6$			
$\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$	2.267(3)	2.220	2.340
$\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$	2.133(1)	2.114	2.232

\* – Кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ стех(5.5 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ) получен по технологии НТТSSG из расплава конгруэнтного состава ( $R=0.946$ ) с добавлением 5.5 мас. % флюса  $\text{K}_2\text{O}$ .

\*\* – Кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.02 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) получен по технологии гомогенного легирования с использованием прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$ (0.0042 мас. % B); кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.547 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) получен по технологии прямого твёрдофазного легирования борной кислотой.