

На правах рукописи



БОБРЕВА Любовь Александровна

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

Специальность 05.17.01 — Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Апатиты – 2020

Работа выполнена в лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН)

Научный руководитель:

Сидоров Николай Васильевич,
доктор физико-математических наук,
профессор, заслуженный химик РФ, главный научный
сотрудник ИХТРЭМС КНЦ РАН

**Официальные
оппоненты:**

Строганова Елена Валерьевна,
доктор физико-математических наук, доцент, профессор
кафедры оптоэлектроники Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Кубанский государственный университет»
(ФГБОУ ВО «КубГУ»)

Баранчиков Александр Евгеньевич,
кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник
лаборатории синтеза функциональных материалов и
переработки минерального сырья Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Института
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический
институт (технический университет)»

Защита состоится « 26 » февраля 2021 г. в 14.30 на заседании диссертационного совета Д 002.284.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре «Кольский научный центр Российской академии наук» по адресу: 184209, г. Апатиты, Мурманской обл., Академгородок, д. 26 а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХТРЭМС КНЦ РАН и на сайте <http://chemi-ksc.ru>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.284.02.



Прохорова Т.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

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

Задачи исследования:

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

2. Применить ИК-спектроскопию поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп для разработки и сопровождения оптимальных технологических подходов к получению высокосовершенных монокристаллов ниобата лития, номинально чистых и легированных;

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

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

В качестве объектов исследования были использованы следующие монокристаллы ниобата лития:

1. Номинально чистые стехиометрические ($R = 1$ в шихте) монокристаллы LiNbO_3 , выращенные из расплава с 58.6 мол. % Li_2O ($\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$) и по технологии HTTSSG (high temperature top speed solution growth) из расплава конгруэнтного состава ($R = 0.946$ в шихте) с добавлением 4.5 и 6.0 мас. % флюса $\text{K}_2\text{O LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (4.5 мас.%) и $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (6.0 мас.%) ;

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

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

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

5. «Конгруэнтные» ($R = 0.946$ в шихте) монокристаллы двойного легирования «нефоторефрактивными» (Mg) и «фоторефрактивными» (Fe) катионами $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5.05)\text{:Fe}(0.009 \text{ мол. \%})$, выращенные из шихты, синтезированной с использованием технологии гомогенного легирования магнием и железом Nb_2O_5 ;

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

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

Научная новизна работы:

1. Впервые метод ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний ОН-групп применен для контроля стехиометрии и состояния дефектности близких к стехиометрическому составу кристаллов LiNbO_3 , полученных по разным отечественным технологиям; показано, что по состоянию

дефектной структуры, обусловленной наличием водородных связей в кристалле, близкие к стехиометрическому составу кристаллы LiNbO_3 стех.(6.0 мас.%), исследованные в данной работе, уступают зарубежным аналогам;

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

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

4. Впервые выполнен анализ особенностей вхождения легирующих катионов Mg и Fe в структуру кристалла двойного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5.05 \text{ мол. \% MgO})\text{:Fe}(0.009 \text{ мол. \% Fe}_2\text{O}_3)$, выращенного из шихты, синтезированной с использованием гомогенно легированного прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Fe}$, а также в структуру кристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Y}(0.24)\text{:Mg}(0.63 \text{ мас.\%})$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}(0.25)\text{:Mg}(0.75 \text{ мас.\%})$, полученных по технологии прямого легирования расплава;

5. Впервые показано, что технология гомогенного легирования пентаоксида ниобия Nb_2O_5 , разработанная с применением органических растворителей, позволяет получить кристаллы с более высокой концентрацией OH-групп по сравнению с технологией прямого легирования расплава.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Выполнено сопоставление технологии кристаллов LiNbO_3 прямого легирования и технологии, использующей легированную шихту, синтезированную с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Me}$ ($\text{Me} = \text{Mg, Zn}$) (метод гомогенного легирования). Показано, что технология гомогенного легирования с использованием органических растворителей приводит к снижению оптической однородности кристалла.

2. Выявлено влияние легирующих примесей Mg, Zn, Fe, Gd, Y на концентрацию OH-групп, вид комплексных дефектов (обусловленных наличием водородных связей) и особенности их локализации в структуре кристаллов LiNbO_3 , полученных по

технологии прямого легирования расплава и по технологии гомогенного легирования, использующей прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zn}$).

3. Сформулирован точный спектроскопический критерий соответствия кристаллов ниобата лития высокосоввершенным кристаллам стехиометрического состава. В ИК-спектрах поглощения высокосоввершенных кристаллов, близких к стехиометрическому составу, существует только одна позиция для атома водорода, и в области валентных колебаний OH^- -групп должна наблюдаться только одна узкая линия ($S = 3.0 \text{ см}^{-1}$) с частотой 3466 см^{-1} . При этом в спектре КРС должна отсутствовать линия с частотой 120 см^{-1} , соответствующая двухчастичным состояниям акустических фононов $A_1(\text{TO})$ типа симметрии с суммарным волновым вектором, равным нулю.

4. Результаты работы используются в учебном процессе при чтении курсов лекций «Технология неорганических веществ» и «Фундаментальные научные основы технологии монокристаллических и керамических материалов электронной техники» в Апатитском филиале «Мурманского технического университета» при подготовке магистров по специальности «Химия».

Основные положения, выносимые в защиту

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

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

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

характеризуются повышенной композиционной неоднородностью и проводимостью вследствие более высокой концентрации ОН-групп.

4. При двойном легировании конгруэнтного кристалла LiNbO_3 высокими концентрациями нефоторефрактивных катионов магния (близких к концентрационному порогу при 5.5 мол.% MgO) и малыми концентрациями фоторефрактивных катионов железа происходит уменьшение концентрации ОН-групп и коэффициента вхождения катионов железа в кристаллическую решетку, а также уменьшение вследствие этого эффекта фоторефракции по сравнению с кристаллом, легированным только магнием. При этом сильно легированные кристаллы, полученные по технологии гомогенного легирования, более композиционно однородны, чем кристаллы, полученные по технологии прямого легирования расплава.

Методы исследования

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

Достоверность полученных результатов

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

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

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

превращений», пункту 6 области исследований «Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами».

Апробация работы

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

Личный вклад автора

Основные материалы диссертации, обработка и интерпретация ИК-спектров поглощения сделаны самим автором. Эксперименты по КРС, ФИРС, лазерной коноскопии, оптической спектроскопии, анализ результатов, полученных этими методами, их обобщение и интерпретация, теоретические исследования и моделирование выполнены в тесном сотрудничестве с научным руководителем и сотрудниками лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН. Самостоятельно и впервые выполнены анализ и интерпретация комплексных

дефектов, обусловленных присутствием ОН-групп в структуре кристаллов ниобата лития разного состава и генезиса, выращенных по технологиям ИХТРЭМС КНЦ РАН. Технологии шихты и кристаллов, в разработке которых принимала участие автор, опубликованы в работах [7, 18,19].

Публикации. Результаты исследований представлены в 19 статьях [1–19]. В журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, опубликованы работы [1–17]. В журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных положений кандидатских и докторских диссертаций, опубликованы работы [1–11,16,17]. Тезисы докладов не включены в число перечисленных публикаций. Подана заявка на изобретение.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, определены цели и задачи, дана характеристика объектов исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость, основные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, личном вкладе автора.

Первая глава является обзорной. В разделах 1.1–1.5 проанализированы фазовые диаграммы двойной ($\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$) и тройных ($\text{Li}_2\text{O} - \text{MeO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{K}$)) систем, описаны особенности строения и состояния дефектной (вторичной) структуры кристалла LiNbO_3 как кислородно-октаэдрической фазы переменного состава. В разделе 1.6 выполнен анализ существующих в настоящее время методов синтеза шихты, легирования шихты ниобата лития. Большое внимание при этом уделено анализу химических взаимодействий при твердофазном синтезе шихты ниобата лития. Раздел 1.7 посвящен описанию способов выращивания номинально чистых с разным отношением Li/Nb (включая стехиометрический состав, $R = \text{Li/Nb} = 1$) и легированных монокристаллов LiNbO_3 методом Чохральского. Показано, что особенности вторичной структуры кристалла LiNbO_3 и его физические характеристики можно эффективно регулировать как прямым легированием кристалла катионами металлов (Zn, Mg и др.), так и путем изменения свойств расплава не входящими в структуру кристалла неметаллическими элементами с малыми ионными радиусами (B) и щелочными металлами с большими ионными радиусами ($\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Показано, что важной особенностью, влияющей на совершенство структуры и качество физических характеристик кристаллов LiNbO_3 , выращенных в воздушной атмосфере, является наличие в их структуре

гидроксильных ОН-групп. Атом водорода, связанный в структуре кристалла с атомом кислорода водородной связью, очень чувствителен к малейшим изменениям кристаллического поля. По этой причине ИК-спектроскопия поглощения в области валентных колебаний водородной связи, особенно в комплексе с другими методами исследования, может быть очень чувствительным и информативным методом исследования состояния дефектности высокосовершенных кристаллов LiNbO_3 .

Вторая глава посвящена описанию особенностей приготовления объектов для исследований, их основных характеристик и методик исследования. Для выращивания номинально чистых монокристаллов использовалась оригинальная гранулированная шихта ниобата лития (ТУ 0.027.039), технология которой разработана в ИХТРЭМС КНЦ РАН (подраздел 2.1.1). В подразделах 2.1.2–2.1.3 приведено описание технологических схем получения высокочистых прекурсоров $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mg:Fe}$) методом гомогенного легирования, полученных с использованием органических растворителей.

Разделы 2.5–2.9 посвящены описанию экспериментальных установок для исследований особенностей дефектной структуры и композиционной однородности кристаллов LiNbO_3 разного состава и генезиса с использованием комплекса методов: ИК-спектроскопии поглощения, спектроскопии КРС, лазерной коноскопии в широкоапертурных пучках лазерного излучения, ФИРС, оптической спектроскопии.

В третьей главе представлены результаты исследований особенностей вторичной структуры номинально чистых кристаллов LiNbO_3 , состав которых близок к стехиометрическому, выращенных двумя способами: из расплава с 58.6 мол. % Li_2O ($\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$) и по технологии НТТSSG из конгруэнтного расплава с добавлением 4.5 и 6.0 мас.% щелочного флюса K_2O . В разделе 3.1 исследованы возможные комплексные дефекты (V_{Li})–ОН, Nb_{Li} –ОН, обусловленные наличием водородных связей, в конгруэнтных и стехиометрических кристаллах и проявление этих комплексов в спектре ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН-групп. Раздел 3.2 посвящен определению стехиометрии кристаллов LiNbO_3 , полученных по разным технологиям. На рис. 1 приведены фрагменты спектров КРС номинально чистых кристаллов с разным отношением Li/Nb в области частот $100\text{--}160\text{ см}^{-1}$ и спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН-групп. Согласно данным КРС [3] интенсивность линии с частотой 120 см^{-1} должна быть равна нулю в спектре строго стехиометрического кристалла ($R = \text{Li}/\text{Nb} = 1$). Из рис. 1 видно, что интенсивность линии с частотой 120 см^{-1} равна нулю в спектре КРС кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ и близка к нулю в спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(6.0\text{ мас.}\% \text{ K}_2\text{O})$.

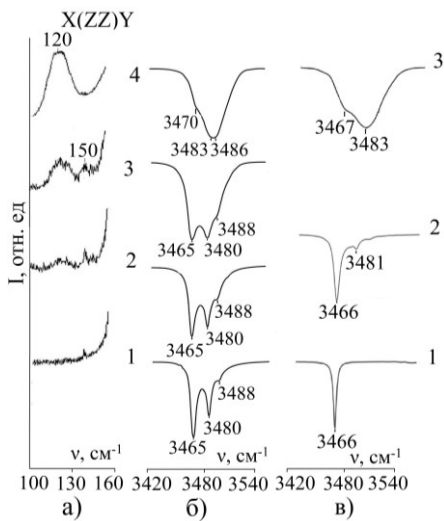


Рис. 1 — Спектры КРС ($T = 293\text{ K}$) в области двухчастичных состояний акустических фононов $A_1(TO)$ типа симметрии с суммарным волновым вектором, равным нулю (а), и ИК-спектры поглощения в области валентных колебаний OH -групп кристаллов (б):

- 1 — $LiNbO_{3\text{стех.}}$;
 2 — $LiNbO_{3\text{стех.}}(6.0\text{ мас. \% } K_2O)$;
 3 — $LiNbO_{3\text{стех.}}(4.5\text{ мас. \% } K_2O)$;
 4 — $LiNbO_{3\text{конгр.}}(48.6\text{ мол. \% } Li_2O)$.
 ИК-спектры поглощения кристаллов, выращенных способом $HTTSSG$ с использованием флюса K_2O (в)[4]:
 1 — $LiNbO_{3\text{стех.}}(12.1\text{ мас. \% } K_2O)$;
 2 — $LiNbO_{3\text{стех.}}(9.35\text{ мас. \% } K_2O)$;
 3 — $LiNbO_{3\text{конгр.}}(48.7\text{ мол. \% } Li_2O)$

В спектре кристалла $LiNbO_{3\text{конгр.}}$ интенсивность этой линии максимальна. Из вида спектров КРС и ИК-спектров поглощения следует, что добавление щелочного флюса $\sim 6.0\text{ мас. \% } K_2O$ в расплав конгруэнтного состава позволяет получать близкие по составу к стехиометрическим кристаллы $LiNbO_{3\text{стех.}}:K_2O$ со сложной структурой комплексных дефектов, содержащих OH -группы, близкой к структуре подобных дефектов в стехиометрических кристаллах $LiNbO_{3\text{стех.}}$, выращенных из расплава, содержащего $\sim 58.6\text{ мол. \% } Li_2O$. Такое совпадение не является случайным. Действительно, если учесть, что $\sim 6.0\text{ мас. \% } K_2O$ составляют $\sim 9.3\text{ мол. \% } K_2O$, то получается, что общее количество щелочного компонента в расплаве составляет $\sim 48.6\text{ мол. \% } Li_2O + 9.3\text{ мол. \% } K_2O \approx 58\text{ мол. \%}$, то есть оно близко к доле щелочного компонента ($58.6\text{ мол. \% } Li_2O$) при выращивании кристаллов $LiNbO_{3\text{стех.}}$ из двухкомпонентного расплава $Li_2O-Nb_2O_5$. Этот факт в значительной степени определяет химическую природу и структуру расплавов, из которых вырастают близкие по составу к стехиометрическому кристаллы $LiNbO_{3\text{стех.}}$ и $LiNbO_{3\text{стех.}}(6.0\text{ мас. \% } K_2O)$. Полученные результаты позволили сформулировать спектроскопический критерий соответствия структуры кристалла $LiNbO_3$ структуре стехиометрического состава высокой степени совершенства (см. раздел «Основные выводы», выводы 1 и 2).

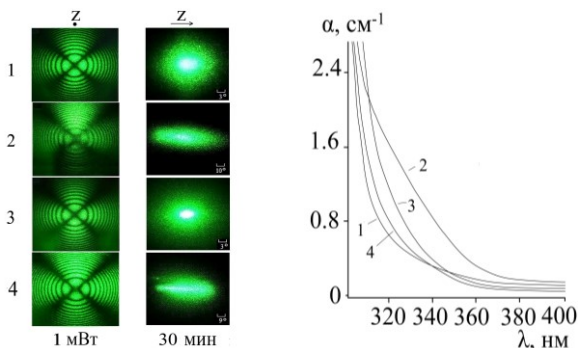


Рис. 2 — Коноскопические картины ($\lambda_0 = 632.8$ нм, $P = 1$ мВт), картины ФИРС ($\lambda_0 = 532.0$ нм, $P = 160$ мВт) и спектры оптического поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$ (1), $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (2), $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(4.5 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ (3), $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ (4). $T = 293$ К

Данные ИК-спектроскопии о высоком оптическом качестве и низком эффекте фоторефракции кристаллов подтверждены методами оптической спектроскопии, лазерной коноскопии и ФИРС (раздел 3.3). В частности, из рис. 2 видно, что для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(6 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ спектр вблизи края фундаментального поглощения близок к спектру конгруэнтного кристалла, что подтверждает его высокую композиционную однородность. В то же время для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ спектр оптического поглощения существенно сдвинут в длинноволновую область вследствие неоднородности показателя преломления вдоль оси роста. Для всех кристаллов наблюдаются коноскопические картины, характерные для одноосного кристалла высокого оптического качества. При этом для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(6 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ коноскопическая картина деформирована гораздо менее существенно, чем для кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(4.5 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$, что свидетельствует о его более высокой композиционной однородности, близкой к композиционной однородности кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$. Необходимо отметить, что для кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(4.5 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ спекл-структура картины ФИРС не раскрывается даже после 30 минут облучения лазерным излучением большой мощности (160 мВт) (рис. 2). Наблюдается только круговое рассеяние на статических дефектах, что свидетельствует о малости эффекта фоторефракции при данной интенсивности накачки. В то же время для кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}(6 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ наблюдается раскрытие спекл-структуры индикатрисы ФИРС. Угол раскрытия спекл-структуры составляет ~ 46 и 56° соответственно (рис. 2).

В четвертой главе представлены результаты исследований влияния технологий легирования на комплексные дефекты, обусловленные наличием ОН-групп, композиционную однородность и оптические свойства кристаллов LiNbO_3 , легированных магнием в диапазоне концентраций (0.19–5.91 мол. % MgO), захватывающем два концентрационных порога — при 3.0 и 5.5 мол. % MgO . В кристаллах с увеличением концентрации Mg обнаружены перестройки в дефектной

структуре и связанные с ними оптические аномалии, носящие пороговый характер (разделы 4.1–4.3). Из рис. 3, а видно, что увеличение концентрации магния в кристалле приводит к скачкообразному смещению края фундаментального оптического поглощения в коротковолновую область. Причем максимумы смещения наблюдаются при концентрациях ≈ 1.6 мол.% MgO и ≈ 5.5 мол.% MgO. Таким образом, первый максимум не совпадает со значением первого концентрационного порога при ≈ 3.0 мол.% MgO.

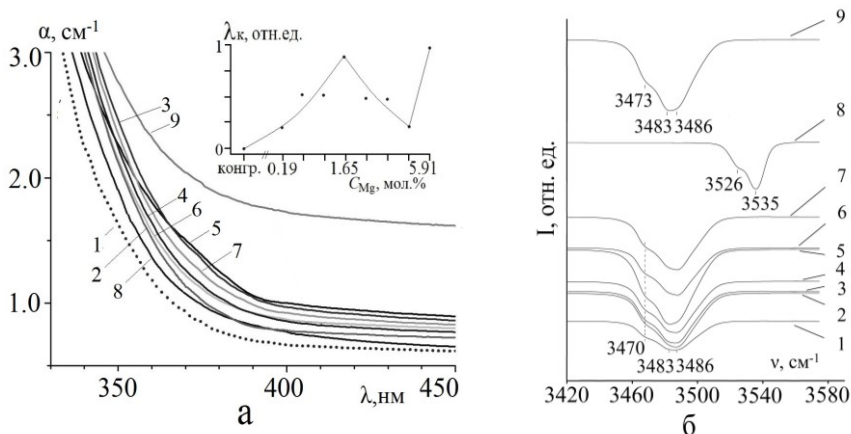


Рис. 3 — Спектры оптического поглощения (а) и спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН-групп монокристаллов LiNbO_3 (б): 1 — $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$; 2 — $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(0.19 \text{ мол.\% MgO})$; 3 — $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(0.48)$; 4 — $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(1.53)$; 5 — $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(1.65)$; 6 — $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(2.13)$; 7 — $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(3.02)$; 8 — $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5.29)$; 9 — $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5.91)$. На вставке приведена зависимость края фундаментального оптического поглощения от концентрации магния

Обнаруженные пороговые аномалии могут быть обусловлены тем, что при концентрациях ниже первого порога магний вытесняет дефекты Nb_{Li} , формируя дефекты Mg_{Li} . При этом количество атомов водорода, связанного с атомом кислорода водородной связью, не увеличивается вблизи дефектов Mg_{Li} , поскольку при малых концентрациях катионы Mg существенно не влияют на присоединение атомов водорода, так как они являются положительно заряженными дефектами по отношению к кристаллической решетке, не способными притягивать атомы водорода. При этом не происходит изменения квазиупругих постоянных ОН-связей и соответствующие частоты валентных колебаний ОН-групп не изменяются. Это

подтверждается видом ИК-спектра поглощения: полосы поглощения с частотами 3470, 3483, 3486 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям OH^- -групп в комплексном дефекте $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$, не изменяют своего положения (рис. 3, б).

Ситуация кардинально изменяется при концентрациях магния в кристалле вблизи второго концентрационного порога (при ≈ 5.5 мол.% MgO). Наблюдается скачкообразное смещение края поглощения в длинноволновую область (рис. 3, а), что указывает на возрастание оптической неоднородности кристалла. При этом в спектре ИК-поглощения наблюдается обусловленный перестройкой системы водородных связей существенный ($\approx 50 \text{ см}^{-1}$) сдвиг всех частот в высокочастотную область и появление полос поглощения с частотами 3526 и 3535 см^{-1} , которым соответствуют комплексные дефекты $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{-Mg}_{\text{Nb}}\text{-OH}$ (рис. 3, б). Однако для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5.91 \text{ мол. \% MgO})$ ИК-спектр поглощения практически идентичен спектру кристаллов с концентрацией магния ниже первого порога (рис. 3, б, кривая 9). Показано, что такое поведение спектра обусловлено тем, что в сильно легированных кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ при значениях Mg выше второго концентрационного порога возможно формирование дефектов включения в виде примесных кристаллических фаз других ниобатов магния, например фазы $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$.

Кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ некоторых составов были получены как методом прямого легирования кристалла, так и из шихты, полученной методом гомогенного легирования Nb_2O_5 (раздел 4.2). В кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5.38 \text{ мол.\% MgO})$, полученном методом гомогенного легирования Nb_2O_5 , отсутствуют микро- и макродефекты как для X-, так и для Z-срезов, характерные для кристаллов, полученных методом прямого легирования расплава. При этом в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5.38 \text{ мол.\% MgO})$ концентрация OH^- -групп ($2.96 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) выше, чем в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5.26 \text{ мол.\% MgO})$ ($2.76 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$).

Обнаруженные отличия в особенностях вторичной структуры близких по составу кристаллов, полученных по разным технологиям, могут быть обусловлены следующим. При синтезе прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg}$ в качестве экстрагента были использованы органические вещества (диметилами́ды карбоновых кислот фракции $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$), которые должны были бы разложиться в процессе прокалики при высокой температуре гидроксидного осадка ниобия, а также при последующем твердофазном синтезе шихты $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$. Однако ковалентный характер связи, присущий органическим соединениям, не приводит к полному разрушению их молекул на атомы при высоких температурах. Присутствующая в расплаве в незначительных количествах органика может приводить к определенной «полимеризации» и увеличению вязкости расплава с одновременным заметным изменением состава и размера химически активных комплексов в расплаве, определяющих особенности вторичной структуры кристаллов. Как следствие, может произойти увеличение концентрации магния в расплаве и, соответственно,

увеличение коэффициента его распределения в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (5.38 мол.% MgO).

В пятой главе приведены результаты исследования влияния особенностей технологии легирования на комплексные дефекты, обусловленные наличием водородных связей, композиционную однородность и оптические свойства серии кристаллов LiNbO_3 , легированных цинком. В разделах 5.1–5.3 представлены результаты для монокристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (2.12 мас.%), выращенного из шихты, полученной с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zn}$, а также для близких по составу монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (2.02), $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (2.05) и $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (2.12 мас.%), полученных методом прямого легирования расплава. Показано, что все монокристаллы имеют высокую однородность распределения легирующей примеси Zn вдоль оси роста. Данные ФИРС свидетельствуют о низком эффекте фоторефракции для всех исследованных кристаллов, близком к эффекту в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{контр.}}$. Однако, согласно данным лазерной коноскопии, применение прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zn}$ (2.83 мас.%) для синтеза шихты приводит к ухудшению оптического качества кристаллов по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{контр.}}$. При этом кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (2.12 мас.%, гомогенного легирования) характеризуется более высоким эффектом фоторефракции, чем кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{контр.}}$. Методом ИК-спектроскопии установлено, что концентрация легирующей примеси 2.12 мас.% Zn не приводит к образованию новых комплексных дефектов (помимо дефектов, присущих кристаллу $\text{LiNbO}_{3\text{контр.}}$) (рис. 4). Однако при использовании гомогенно легированного прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zn}$ происходит упорядочение литиевой подрешетки кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (2.12 мас.%), что необычно для этой области концентраций примеси. Выполненные расчеты концентрации OH-групп показывают, что в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (2.02), $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (2.05 мас.%), полученных методом прямого легирования расплава, наблюдается меньшая концентрация OH-групп ($3.31 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $3.34 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), чем в гомогенно легированном кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (2.12 мас. %) ($3.51 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), что, возможно, связано с применением органических растворителей при синтезе прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zn}$.

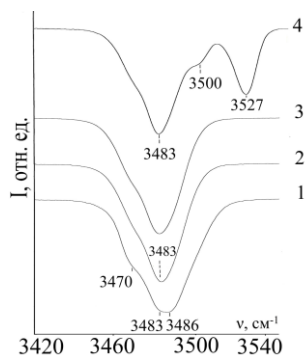


Рис. 4 — Спектры ИК-поглощения монокристаллов ниобата лития в области валентных колебаний OH-групп: $\text{LiNbO}_{3\text{контр.}}$ (1); $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (2.12 мас.%) гомогенного легирования (2); прямого легирования: $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (2.02) (3); $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (2.05) (4)

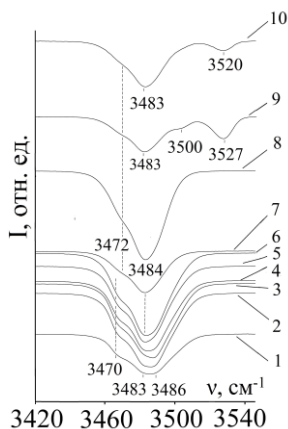


Рис. 5 — Спектры ИК-поглощения кристаллов: LiNbO_3 (1); $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(0.04)$ (2); $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(0.07)$ (3); $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(1.19)$ (4); $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(1.40)$ (5); $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(2.01)$ (6); $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(4.46)$ (7); $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(4.54)$ (8); $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(4.68)$ (9); $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(6.5 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$ (10)

В разделе 5.4 представлены результаты исследований методом ИК-спектроскопии поглощения пороговых эффектов в серии кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(0.04\div 6.5 \text{ мол. \% ZnO})$. В кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ присутствуют два концентрационных порога — ≈ 5.3 и $\approx 6.76 \text{ мол. \% ZnO}$ в расплаве. Обнаружено, что в спектрах ИК-поглощения кристаллов, выращенных из расплавов с содержанием ZnO ниже основного концентрационного порога ($\sim 6.76 \text{ мол. \% ZnO}$ в расплаве), проявляются полосы поглощения с частотами $\sim 3470, 3483, 3486 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о разных позициях OH -групп в кристалле и о разных значениях квазиупругих постоянных связей O-H в вакантных октаэдрах и в октаэдрах, занятых основными ($\text{Li}^+, \text{Nb}^{5+}$) катионами и легирующими катионами цинка. При концентрациях Zn выше основного концентрационного порога спектр характеризуется только двумя полосами поглощения с частотами 3500 и 3527 см^{-1} (рис. 5).

Таким образом, по виду ИК-спектров поглощения в области валентных колебаний водородной связи исследованные кристаллы отчетливо подразделяются на две группы, что подтверждает выводы работы [5] о наличии нескольких основных участков на концентрационной зависимости эффективного коэффициента распределения $K_{\text{эфф}}$. Показано, что обнаруженные эффекты скачкообразного поведения спектров и $K_{\text{эфф}}$ обусловлены скачкообразным изменением механизмов вхождения катионов Zn в структуру кристалла и характера комплексных дефектов $\text{V}_{\text{Li}}-\text{OH}$, $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{OH}$ и $\text{Zn}_{\text{Nb}}-\text{OH}$.

Шестая глава посвящена исследованиям влияния легирующих примесей на формирование комплексных дефектов, обусловленных наличием водородных связей, в кристалле двойного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Mg(5.05):Fe(0.009 мол.\%)}$ (разделы 6.1–6.3), полученного по технологии гомогенного легирования Nb_2O_5 , а также в кристаллах двойного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Y(0.24):Mg(0.63 мас.\%)}$, $\text{LiNbO}_3\text{:Gd(0.25):Mg(0.75 мас.\%)}$, полученных по технологии прямого легирования расплава (раздел 6.4).

Особенности дефектной структуры кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg(5.05):Fe(0.009 мол.\%)}$ представлены на рис. 6. Присутствие в кристалле одновременно «нефоторефрактивных» и «фоторефрактивных» катионов существенно изменяет упорядочение структурных единиц катионной подрешетки, характерное для номинально чистого кристалла, регулирует концентрацию дефектов Nb_{Li} , являющихся наиболее глубокими электронными ловушками в чистом кристалле, и приводит к образованию дефектных комплексов $\text{Fe}_{\text{Nb}}\text{—OH—Mg}_{\text{Li}}$, $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{—Mg}_{\text{Nb}}\text{—OH}$ и др., обусловленных наличием водородных связей. Показано, что при образовании этих комплексных дефектов происходит расширение кислородных октаэдров структуры вдоль кристаллографической оси **a** и сужение вдоль полярной оси **c**. Образование комплексных дефектов с железом при одинаковой концентрации основного легирующего элемента Mg может привести к более низкому значению основного концентрационного порога в кристаллах двойного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Mg(5.05):Fe(0.009 мол.\%)}$ по сравнению с кристаллом одинарного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$.

Однако понижение второго концентрационного порога в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg(5.05):Fe(0.009 мол.\%)}$ может быть и за счет использования технологии гомогенного легирования. В связи с этим нами были исследованы окислительно-восстановительные реакции, определяющие механизмы образования комплексных дефектов в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg(5.05):Fe(0.009 мол.\%)}$ (раздел 6.2.). Показано, что

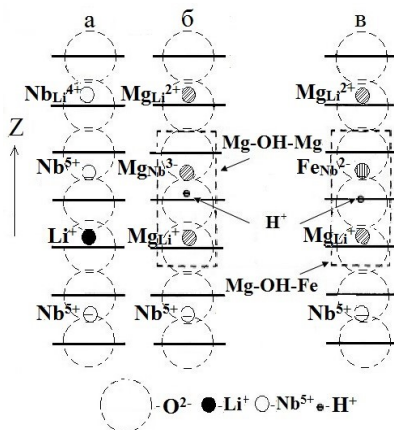


Рис. 6— Дефектная структура кристалла LiNbO_3 (а), дефектная структура кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg(5.05):Fe(0.009 мол.\%)}$ (б, в)

существование катионов Fe в кристалле возможно только в комплексе с OH-группами. Это может быть обусловлено некоторыми особенностями технологии кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5.05)\text{:Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$, влияющими на состояние его дефектной структуры. При выращивании монокристалла вводили только Mg, легирующая добавка Fe специально не вводилась в Nb_2O_5 . Причиной этого является то, что для получения ниобиевого резектракта Nb-содержащее сырье перерабатывали по фторидно-солянокислотной технологии и в качестве экстрагента использовали органические растворители — диметиламиды карбоновых кислот фракции $\text{C}_{10}\text{--C}_{13}$, которые хорошо экстрагируют железо. Таким образом, примесь Fe уже присутствовала в резектракте, причем на ионно-молекулярном уровне, в виде комплексов. Введение примеси магния путем растворения MgO в резектракте позволяет гомогенизировать полученную систему. Присутствие органических комплексов железа играет важную роль в конкуренции позиций между основными и легирующими катионами при росте кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5.05)\text{:Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$. Анализ вхождения легирующих катионов магния и железа показывает существование определенной последовательности локализации в структуре каждого легирующего катиона. При этом при изменении концентрации Mg происходит изменение коэффициента распределения каждой легирующей добавки. Кроме того, катионы Fe^{3+} и Mg^{2+} в выращенном кристалле существуют в комплексе с OH-группами. При увеличении концентрации катионов Fe^{3+} в расплаве все больше OH-ионов будет расходоваться на образование комплексного дефекта $\text{Fe}_{\text{Nb}}\text{--OH--Mg}_{\text{Li}}$, которому соответствует полоса поглощения в спектрах ИК-поглощения 3506 см^{-1} (рис. 7). Показано, что наличие в спектре полосы поглощения с частотой 3506 см^{-1} обусловлено появлением комплексного дефекта $\text{Fe}_{\text{Nb}}\text{--OH--Mg}_{\text{Li}}$, а наличие полос поглощения с частотами 3526 и 3535 см^{-1} — комплексного дефекта $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{--Mg}_{\text{Nb}}\text{--OH}$ (рис. 7).

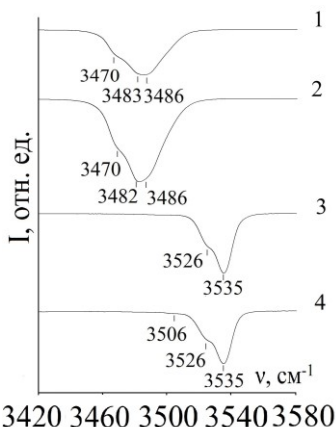


Рис. 7 — Спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH- групп монокристаллов:
 1 — LiNbO_3 _{конгр.};
 2 — $\text{LiNbO}_3\text{:Y}(0.24)\text{:Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$;
 3 — $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}(0.25)\text{:Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$;
 4 — $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5.05)\text{:Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$. $T = 293 \text{ K}$

Раздел 6.4 посвящен анализу комплексных дефектов к структуре кристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$, полученных по технологии прямого легирования расплава. В кристаллах двойного легирования двух- и трехвалентными катионами при концентрациях Mg выше второго «порогового» значения большая часть легирующих трехвалентных катионов занимает не вполне определенные, а случайные позиции в кристаллической решетке. Причем трехвалентные катионы даже частично не замещают точечные дефекты Nb_{Li} и V_{Li} и катионы Nb, находящиеся в основных позициях идеальной структуры. Трехвалентные легирующие добавки в дефектном комплексе Mg-OH-Me^{3+} (Me^{3+} — легирующий трехвалентный металл) замещают либо позиции лития, либо позиции ниобия.

Необходимо отметить, что в различие частот в спектрах (рис. 7) может вносить вклад также различие ионных радиусов и атомного веса легирующих добавок. В частности, ион Gd, обладающий большим ионным радиусом по сравнению с ионом Y, при встраивании в кристаллическую решетку способен более существенно деформировать кислородный октаэдр. При этом увеличение расстояний O–O приведет к увеличению частоты валентных колебаний OH-групп.

Раздел 6.5 посвящен исследованиям оптических свойств и композиционной однородности кристаллов двойного легирования методами лазерной коноскопии и фотоиндуцированного рассеяния света. Для этих кристаллов обнаружены заметные искажения в коноскопических картинах (проявление двуосности) и показано, что кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$ характеризуется большим эффектом фоторефракции, чем кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$. При этом для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$ наблюдается аномально быстрое (менее секунды) раскрытие спекл-структуры индикатрисы ФИРС.

Основные выводы

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

2. Показано, что по совершенству подрешетки атомов водорода, связанных с атомами кислорода водородной связью, «стехиометрические» кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (6.0 мас.% K_2O), исследованные в данной работе, уступают западным аналогам. В структуре «стехиометрических» кристаллов, полученных зарубежными авторами [4], существует только одна позиция, которую мог бы занять атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью. Данной позиции в ИК-спектре соответствует полоса с частотой 3466 см^{-1} . Кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (6.0

мас. % K_2O) имеют три позиции для локализации атомов водорода, связанного с атомом кислорода водородной связью. Этим позициям в ИК-спектре поглощения соответствуют три полосы с частотами 3465, 3480 и 3488 cm^{-1} .

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

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

5. Проведен анализ особенностей вхождения легирующих катионов Mg и Fe в структуру кристалла двойного легирования $LiNbO_3:Mg(5.05 \text{ мол. \%}):Fe(0.009 \text{ мол. \%})$, выращенного из шихты, синтезированной с применением прекурсора $Nb_2O_5:Mg:Fe$. Установлено, что коэффициент вхождения катионов Fe уменьшается вследствие присутствия в кристалле катионов Mg. В то же время даже незначительное содержание катионов Fe в кристалле вызывает изменение параметров элементарной ячейки кристалла $LiNbO_3:Mg:Fe$ и поляризуемости кислородных октаэдров, что приводит к изменению оптических свойств кристалла.

6. Показано, что изменения в ИК-спектре поглощения в области валентных колебаний OH-групп кристаллов $LiNbO_3:Me$ ($Me = Zn, Mg$) обусловлены образованием комплексных дефектов $Me_{Li}-OH$, $Me_{Li}-Me_{Nb}-OH$. Точечные дефекты Me_{Li} и Me_{Nb} в позициях катионов Li^+ и Nb^{5+} идеальной стехиометрической структуры формируют самокомпенсирующуюся пару $Me_{Li}-Me_{Nb}$, которая имеет большую силу притяжения для атомов водорода, связанных с атомами кислорода водородной связью, что и приводит к формированию комплексного дефекта $Me_{Li}-Me_{Nb}-OH$. Полученные данные свидетельствуют об изменении при прохождении концентрационных порогов характера комплексообразования OH-групп с точечными дефектами катионной подрешетки. Анализ механизмов образования комплексных дефектов в кристалле двойного легирования $LiNbO_3:Mg(5.05 \text{ мол. \%}):Fe(0.009 \text{ мол. \%})$ показал появление комплексных дефектов: $(Fe_{Nb})-OH-(Mg_{Li})$, $(Mg_{Li})-(Mg_{Nb})-OH$.

Цитируемая литература

1. Пат. 2502672 Российская Федерация, МПК С 01 G 33/00, С 01 D 15/00 (2006.01). Способ получения шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов / Палатников М.Н., Маслобоева С.М., Арутюнян Л.Г., Кравченко О. Э., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Ефремов И.Н., Калинин В.Т.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. — № 2012129111/05; заявл. 10.07.2012; опубл. 27.12.2013, Бюл. № 36.
2. Маслобоева С.М., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г., Чуфырев П.Г. Синтез и исследование строения оксида ниобия(V), легированного катионами Mg^{2+} и Gd^{3+} // ЖНХ. — 2011. — Т.56. — № 8. — С.1264-1268
3. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин // М.: Наука, 2003. — 255 с.
4. Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfavi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravec G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgar K. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate // Appl. Phys. Rev. — 2015. — V. 2. — P. 040601-040628.
5. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития: монография / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова – Апатиты: КНЦ РАН, 2017. — 241 с.

Список основных статей по теме диссертации в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus

1. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., **Бобрева Л.А.**, Новикова Н.Н. Проявление структурных особенностей кристаллов $LiNbO_3:Zn$ и $LiNbO_3:Mg$ в спектре ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН-групп // Неорганические материалы. — 2017. — Т. 53. — № 7. — С. 727-731.
2. Сидоров Н.В., **Бобрева Л.А.**, Теплякова Н.А., Палатников М.Н. Комплексные дефекты и оптические свойства кристаллов ниобата лития двойного легирования // Неорганические материалы. — 2018. — Т. 54. — № 10. — С. 1066-1070.
3. Сидоров Н.В., **Бобрева Л.А.**, Палатников М.Н., Новикова Н.Н. Механизмы образования комплексных дефектов в кристалле двойного легирования $LiNbO_3:Mg(5.05):Fe(0.009 \text{ мол.}\%)$ // Неорганические материалы. — 2019. — Т.55. — № 4. — С. 400-404.
4. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., **Бобрева Л.А.**, Климин С.А. Комплексные дефекты в стехиометрических кристаллах ниобата лития, полученных по разным технологиям // Неорганические материалы. — 2019. — Т. 55. — № 4. — С. 395-399.

5. Сидоров Н.В., **Бобрева Л.А.**, Теплякова Н.А., Палатников М.Н., Макарова О.В. Сравнительные исследования тонких особенностей структуры и композиционной однородности монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (~ 5.3 мол.% MgO), выращенных из шихты различного генезиса // Неорганические материалы – 2019 – Т. 55. – № 11. – С. 1197-1203.
6. Сидоров Н.В., **Бобрева Л.А.**, Палатников М.Н., Макарова О. В. Дефектная структура кристаллов LiNbO_3 , легированных цинком в широком диапазоне концентраций // Неорганические материалы – 2019. – Т.55. – №7. – С. 744-749.
7. Сидоров Н.В., **Бобрева Л.А.**, Маслобоева С. М., Теплякова Н. А., Палатников М. Н., Новикова Н. Н. Синтез гомогенно легированной цинком шихты ниобата лития и сравнительные исследования кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ различного генезиса // Перспективные материалы. – 2019. – № 2. – С. 68-78.
8. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., **Бобрева Л.А.**, Палатников М.Н. Оптические свойства и дефекты кристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5.04)\text{:Fe}(0.009)$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(4.34)\text{:Fe}(0.02)$ мол. %) // Журнал структурной химии. – 2019. – Т. 60. – № 11. – С. 1837-1845.
9. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., **Бобрева Л.А.** Композиционная однородность и оптические свойства стехиометрических кристаллов ниобата лития различного генезиса // Журнал структурной химии. – 2019. – Т. 60. – № 9. – С. 1434-1444.
10. Сидоров Н.В., **Бобрева Л.А.**, Палатников М.Н. Концентрационные зависимости спектров ИК поглощения в области валентных колебаний ОН-групп конгруэнтных кристаллов ниобата лития, легированных цинком и магнием // Оптика и спектроскопия. – 2017. – Т. 123. – № 2. – С. 246-252.
11. Сидоров Н.В., **Бобрева Л.А.**, Теплякова Н.А., Палатников М.Н., Макарова О.В. Оптические аномалии в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ // Оптика и спектроскопия. – 2019. – Т.127. – №3. – С. 460-467.
12. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Палатников М.Н., **Бобрева Л.А.** Исследование структурных перестроек водородных связей в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ вблизи пороговой концентрации магния / Журнал прикладной спектроскопии. – 2017. – Т. 84. – № 4. – С. 521-526.
13. Сидоров Н.В., **Бобрева Л.А.**, Теплякова Н.А., Палатников М.Н. Оптические свойства и дефекты конгруэнтных кристаллов ниобата лития двойного легирования // Журнал прикладной спектроскопии. – 2018. – Т. 85. – № 5. – С. 843-849.
14. Сидоров Н.В., **Бобрева Л.А.**, Палатников М.Н. Комплексные дефекты в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ и их проявление в ИК-спектре поглощения в области валентных колебаний ОН-групп // Журнал прикладной спектроскопии – 2019. – Т. 86. – № 4. – С. 510-516.
15. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., **Бобрева Л.А.**, Макарова О.В., Палатников М.Н. Особенности дефектной структуры и оптические свойства кристалла

- $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5.05)\text{:Fe}(0.009 \text{ мол.\%})$ // Журнал прикладной спектроскопии. – 2020. – Т. 87. – № 3. – С. 418-425.
16. **Бобрева Л.А.**, Маслобоева С.М Сидоров Н.В., Палатников М.Н. Получение и исследование структурных особенностей кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (2.12 мас. %) // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – № 10. – С. 124-132.
 17. **Бобрева Л.А.**, Маслобоева С.М, Сидоров Н.В., Палатников М.Н. Влияние легирующих примесей Mg и Fe на концентрацию в кристалле ниобата лития комплексных дефектов, связанных с OH-группами //Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – № 11. – С. 97-107.
 18. **Бобрева Л.А.**, Маслобоева С.М. Получение твердых прекурсоров $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Fe}$ для синтеза гомогенно легированной шихты ниобата лития // Труды Кольского научного центра РАН. – 2017. – Т. 5. – № 8. – С. 34-39.
 19. Influence of dopants on the peculiarities of forming of complex defects in a homogeneously doped crystal $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5.05 \text{ mol.\%})\text{:Fe}(0.009 \text{ mol.\%})$ // N. V. Sidorov, **L.A. Bobreva**, S.M. Masloboeva, M.N. Palatnikov // Proceedings of the 2018 International Conference on Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications / eds. I.A.Parinov, Shun-Hsyung, Kim – New York: Nova Science Publishers, 2019. Chapt. 14. – P.111-119.
 20. Заявка 2020125423 Российская Федерация, МПК G 01 N 21/35, 21/31, G 01 J 3/28 (2006.01). Способ оценки стехиометрии монокристалла ниобата лития / **Бобрева Л.А.**, Сидоров Н.В., Палатников М.Н.; Федер. гос. бюджетное учреждение науки Федер. исследоват. центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). - № 2020125423/28; заявл. 22.07.2020.

Автореферат

БОБРЕВА Любовь Александровна

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

Технический редактор В.Ю. Жиганов

Подписано к печати 25.12.2020. Формат бумаги 60х84 1/16.

Усл. печ. л. 1,1. Заказ № 8. Тираж 120 экз.

ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН

184209, г. Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14