

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Апатиты – 2022

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
лаборатории материалов электронной техники
ИХТРЭМС КНЦ РАН

Официальные оппоненты: **Строганова Елена Валерьевна,**
доктор физико-математических наук, доцент, профессор,
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Кубанский
государственный университет» (ФГБОУ ВО «КубГУ»)

Шлыков Сергей Александрович,
доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой
физической и коллоидной химии, Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Ивановский государственный химико-
технологический университет» (ФГБОУ ВО «ИГХТУ»)

Ведущая организация: ООО «Научно-Производственная Компания "Оптолинк"»
(Москва, Зеленоград)

Защита состоится «21» июня 2022 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.1.226.01 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 «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Прохорова Татьяна Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 (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 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 Zn^{2+} и Mg^{2+} с концентрацией, близкой к пороговому значению и выше его, имеют существенные преимущества для разработки материалов для преобразования оптического излучения по сравнению с конгруэнтным кристаллом ввиду наличия у них гораздо более низкого коэрцитивного поля (≈ 2.3 и ≈ 23 кВ/см, соответственно). Причем катионы Zn^{2+} , по сравнению с катионами Mg^{2+} , оказывают более плавное регулирующее воздействие на состояние дефектной структуры и физические характеристики кристалла LiNbO_3 .

Несмотря на то, что монокристаллы 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 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 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 LiNbO_3 для приложений в оптике, заключающийся в использовании в технологии шихты и монокристаллов оксидов химически активных неметаллических элементов (в частности, V_2O_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 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 [1].

Неметаллические катионы бора, обладающие гораздо меньшим ионными радиусом, чем катионы металлов, и отличными от металлов механизмами химической связи, неспособны локализоваться в октаэдрических пустотах O_6 структуры, как кислородно-октаэдрической пятиокиси ниобия Nb_2O_5 (прекурсор для шихты ниобата лития), так и кристалла $LiNbO_3$. По этой причине в литературе не проводились исследования влияния элемента бора на структуру и физические характеристики монокристаллов $LiNbO_3$. Однако есть немногочисленные работы, посвящённые изучению особенностей расплава системы $Li_2O-Nb_2O_5-B_2O_3$ [2], а также исследованиям физико-химических свойств двойных фазовых систем $Li_2O-Nb_2O_5$ и $Li_2O-B_2O_3$ [3, 4]. 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 O_4 структуры кристалла $LiNbO_3$, оказывая влияние на длины связей $\langle O-O \rangle$ и $\langle Me-O \rangle$ ($Me - Li, Nb$, легирующий элемент) и изменяя геометрию кислородно-октаэдрических кластеров 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 $LiNbO_3:Zn$ и $LiNbO_3:B$.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Изучить физико-химические особенности системы $Li_2O-Nb_2O_5-ZnO$ и структурные особенности монокристаллов $LiNbO_3$, легированных цинком в широком диапазоне концентраций (0.04-5.84 мол. % ZnO в кристалле). Получить информацию о структурных особенностях и оптических свойствах кристаллов $LiNbO_3:Zn$ во взаимосвязи с особенностями системы $Li_2O-Nb_2O_5-ZnO$, 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 $LiNbO_3:Zn$.

2. Изучить, используя литературные данные, физико-химические особенности системы $Li_2O-Nb_2O_5-B_2O_3$ и обобщить многофакторное воздействие химически активного неметаллического элемента бора на систему кристалл-расплав.

3. Исследовать особенности локализации катионов бора в структуре кристаллов $LiNbO_3:B$ (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 $LiNbO_3$, применить модельные расчеты для определения особенностей внедрения катионов бора в структуру кристалла ниобата лития. Выяснить влияние катионов бора на геометрию кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 , ответственных за сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства кристалла.

4. Выполнить сравнительные исследования структуры, уделив особое внимание состоянию её дефектности, монокристаллов $LiNbO_3:B$, полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования оксидом бора (B_2O_3) и борной кислотой (H_3BO_3), а также монокристалла $LiNbO_3:B$, полученного по технологии гомогенного легирования с использованием прекурсора $Nb_2O_5:B$.

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. % 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. % ZnO в кристалле) была получена из шихты, содержащей заданную концентрацию 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^{II}, 5.19^{III} и 5.84 мол. % 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 (ZnO) в тигель.

2. Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, выращенные из расплава конгруэнтного состава с применением флюса B_2O_3 . При этом кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.55, 0.69 и 0.83 мол. % B_2O_3 в шихте) были получены по технологии прямого твёрдофазного легирования оксидом бора (B_2O_3). Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.547 и 1.24 мол. % B_2O_3 в шихте) были получены по технологии прямого твёрдофазного легирования борной кислотой (H_3BO_3). Кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.02 мол. % B_2O_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. % Li_2O ; номинально чистый монокристалл $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (5.5 мас. % K_2O , $R\approx 1$) 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 K_2O ; 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. Подтверждено, что с повышением концентрации цинка в кристалле LiNbO_3 уменьшается концентрация структурных дефектов Nb_{Li} (глубоких ловушек электронов, ответственных за эффект фоторефракции). При этом кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.95 и 4.54 мол. % ZnO в кристалле), полученные по технологии прямого легирования расплава и по технологии выращивания кристаллов из одного тигля, отличаются практически полным отсутствием дефектов Nb_{Li} .

2. Для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ установлена концентрационная область максимальной композиционной однородности и упорядочения структурных единиц (0.07-1.19 мол. % ZnO в кристалле), в которой порядок расположения катионов вдоль полярной оси промежуточный между порядком в стехиометрическом и конгруэнтном кристаллах.

3. Впервые установлено, что количество изломов в концентрационном поведении ширины некоторых линий спектров КРС (пять изломов при 1.39, 3.43, 3.95, 5.19^{II} и 5.19^{III} мол. % ZnO в кристалле) существенно превышает количество порогов (два порога при 3.95 и 5.19^{II} мол. % 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^{III} мол. % ZnO в кристалле.

4. 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. %).

5. 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 октаэдров. 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.

6. Установлено, что монокристалл $LiNbO_3:B(1.24$ мол. % B_2O_3 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 $LiNbO_3:B(0.55, 0.69$ и 0.83 мол. % B_2O_3 в шихте), полученными по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора. Впервые показано, что кристаллы $LiNbO_3:B(0.55, 0.69, 0.83$ и 1.24 мол. % B_2O_3 в шихте) отличаются более низким эффектом фоторефракции, по сравнению с кристаллом $LiNbO_{3стех}$, и более близким к таковому для кристалла $LiNbO_{3конг}$.

7. На основе данных полнопрофильного рентгеноструктурного анализа кристаллов $LiNbO_3:B(0.02$ и 0.547 мол. % B_2O_3 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 $LiNbO_{3стех}(5.5$ мас. % K_2O), полученного по технологии HTTSSG, чем технология прямого твёрдофазного легирования борной кислотой.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Впервые обнаружены слабовыраженные концентрационные пороги в кристаллах $LiNbO_3:Zn$, полученных по технологии прямого легирования расплава, при 1.39, 3.43 и 5.19^{III} мол. % 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 $LiNbO_3:Zn$.

2. Предложен новый способ легирования монокристаллов $LiNbO_3$ путём внедрения следовых количеств ($\sim 4 \cdot 10^{-4}$ мол. %) неметаллического элемента бора в тетраэдрические O_4 пустоты кристалла. До этого легирование монокристаллов $LiNbO_3$ осуществлялось только путём внедрения катионов металлов в октаэдрические O_6 пустоты кристалла. Способ позволяет получать монокристаллы $LiNbO_3:B$, 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. Зарегистрирована заявка на патент.

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

4. Показано, что технология с использованием химически активного элемента бора, среди других технологий, является наиболее оптимальной с точки зрения временных и материальных затрат для получения оптически совершенных композиционно однородных крупногабаритных близких к стехиометрическому составу монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ 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 ряду кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\text{--}5.84 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$, кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.07 \text{ и } 1.19 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$, полученные по технологии прямого легирования расплава, имеют наиболее высокие композиционную однородность и упорядочение структурных единиц катионной подрешётки. Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(\approx 4.0\text{--}5.0 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$, полученные по технологии прямого легирования расплава методом выращивания кристаллов из одного тигля, отличаются высокой композиционной и оптической однородностью. При этом кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(3.95 \text{ и } 4.54 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$ отличаются отсутствием дефектов Nb_{Li} , являющихся глубокими ловушками электронов, ответственными за эффект фоторефракции. В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, помимо известных из литературных данных концентрационных порогов при 3.95 и 5.19^{II} мол. % ZnO, впервые обнаружены ещё три слабовыраженных порога при 1.39, 3.43 и 5.19^{III} мол. % ZnO в кристалле.

2. Химически активный флюс B_2O_3 оказывает многоэтапное и комплексное влияние на структурирование расплава системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ 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 B_2O_3 способствует выравниванию коэффициентов распределения лития (K_{Li}) и ниобия (K_{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. 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 $[\text{BO}_3]^{3-}$ в гранях тетраэдрических пустот O_4 , 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 $\langle \text{O}-\text{O} \rangle$ и $\langle \text{Me}-\text{O} \rangle$ кислородно-октаэдрических кластеров 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 MeO_6 , определяющих нелинейно-оптические свойства кристалла. Снижение концентрации дефектов Nb_{Li} в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, как минимум, на количество катионов 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 B_2O_3 является аналогом метода получения близких по составу к стехиометрическим монокристаллов с использованием флюса K_2O (технология НТТSSG). Применение флюса B_2O_3 позволяет повышать стехиометрию и получать крупногабаритные кристаллы, обладающие повышенным сопротивлением повреждению лазерным излучением и пониженной концентрацией структурных дефектов Nb_{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 [5, 6], а также опубликованных в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах технологий синтеза шихты и монокристаллов ниобата лития (обзор дан в [1]), 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 № 2 формулы специальности 2.6.7 («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 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); XV-я конференция по фундаментальным проблемам оптики 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).

Связь работы с государственными программами и НИР

Работа выполнена в рамках темы НИОКТР АААА-А18-118022190125-2 (2018-2020 гг.) и 121072300166-7 (2021 г.), а также при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 18-03-00231 и № 19-33-90025 «Аспиранты»).

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 B^{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 [A1-A24]. В изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, опубликованы работы [A1-A6, A8-A16]. В изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов кандидатских и докторских диссертаций, опубликованы работы [A1, A3-A16]. Многочисленные тезисы докладов и материалы конференций в число перечисленных работ не включены. Зарегистрирована заявка на патент [A24].

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 207 страницах, включая 47 рисунков, 14 таблиц, 270 литературных источников и 4 приложения, включающих в себя 16 рисунков и 6 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе выполнен литературный обзор. В разделах 1.1-1.3 рассмотрены существующие, а также разработанные в ИХТРЭМС КНЦ РАН [1, 5, 6], технологии прекурсоров и гранулированной шихты номинально чистых и легированных металлическими (Mg, Zn и др.) и неметаллическим (B) элементами монокристаллов ниобата лития. В разделе 1.4 рассмотрена тройная фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ и выполнен анализ технологии НТТSSG получения кристаллов ниобата лития стехиометрического и близкого к нему составов. В разделах 1.5-1.7 проанализированы двойные ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$) и тройные ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$) фазовые диаграммы. Состав и особенности строения расплава ниобата лития представлены в разделе 1.8. Показано, что бор оказывает многофакторное воздействие на структуру расплава, его физико-химические свойства и, как следствие, на структуру и практически значимые физические характеристики кристалла ниобата лития. Проанализированы возможности создания и потенциальные преимущества (по сравнению с технологиями легирования металлами) технологии легирования кристалла неметаллическим элементом бором. Раздел 1.9 посвящён особенностям дефектной структуры кристалла ниобата лития как кислородно-октаэдрической фазы переменного состава. В разделе 1.10 описаны вакансионные модели точечных дефектов катионной подрешётки кристалла ниобата лития, дефекты микро-, мезо- и макроуровней в кристаллах разного состава, в том числе в кристаллах, выращенных с применением химически активного флюса B_2O_3 . В разделе 1.11 рассмотрены особенности порогового вхождения легирующих катионов металлов в кислородно-октаэдрическую структуру кристалла ниобата лития и их влияние на упорядочение структурных единиц катионной подрешётки кристалла.

Некоторые результаты дискуссионного характера, обсуждаемые в первой главе, опубликованы в работах [A1, A5, A15, A16, A18-A23].

Во второй главе описаны технологии получения монокристаллических объектов для исследований и методы их исследований. Раздел 2.1 посвящён описанию синтеза шихты для выращивания кристаллов LiNbO_3 _{стех}, LiNbO_3 _{конг}, а также кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-5.84 мол. % ZnO в кристалле) и $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.02-1.24 мол. % B_2O_3 в шихте). Приведена технологическая схема получения борсодержащей шихты методом гомогенного легирования, рис. 1. Особенности выращивания кристаллов LiNbO_3 _{стех}, LiNbO_3 _{конг} и легированных кристаллов в зависимости от типа легирующей примеси и её концентрации приведены в разделе 2.2. Описание подготовки выращенных кристаллов ниобата лития разного состава для исследований приведено в разделе 2.3. Раздел 2.4 посвящён описанию аппаратуры и комплекса методов исследования композиционной однородности, особенностей структуры и оптических свойств монокристаллов ниобата лития разного состава и генезиса: спектроскопии КРС, ИК-спектроскопии поглощения, лазерной коноскопии, ФИРС, оптической спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Здесь же приведено описание методики определения фотоэлектрических полей (фотогальванического и диффузионного) по параметрам индикатрисы ФИРС.

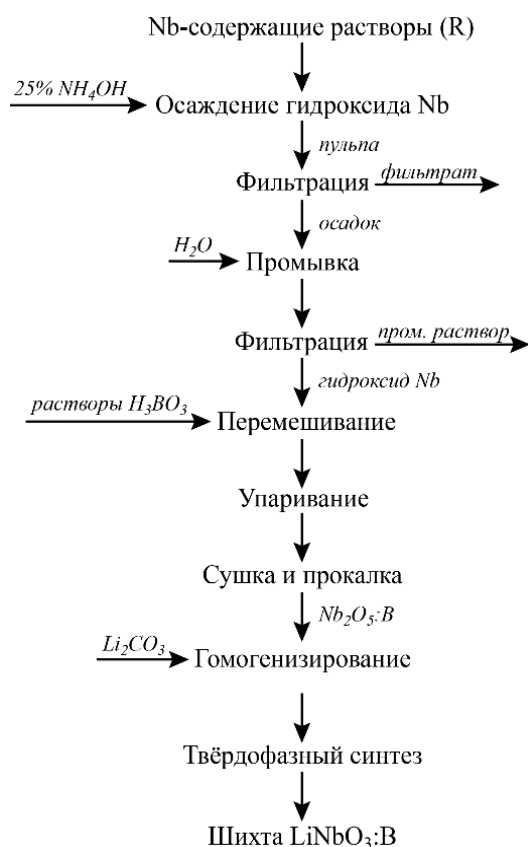


Рис. 1 – Технологическая схема получения твердого прекурсора Nb₂O₅:B(0.0042 мас. % B) и шихты LiNbO₃:B(0.02 мол. % B₂O₃ в шихте) [7]

проявления концентрационных порогов в кристаллах LiNbO₃:Zn(0.04-5.84 мол. % ZnO в кристалле). Обнаруженный минимум в диапазоне (0.07-1.19 мол. % ZnO в кристалле) в концентрационном поведении ширин линий с частотами 254 и 274 см⁻¹, соответствующих полностью симметричным A₁(TO) колебаниям катионов Nb и Li вдоль полярной оси, однозначно свидетельствует о существовании области повышенного упорядочения основных, примесных катионов и вакансий вдоль полярной оси (рис. 2).

Показано, что аномальное и скачкообразное вблизи концентрационных порогов при 5.38 и 6.76 мол. % ZnO в расплаве изменение ширин линий в спектрах КРС с частотами 630(A₁(TO)) и 876 см⁻¹ (A₁(LO)), отвечающих, соответственно, колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров структуры A₁(TO)-типа симметрии и валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода A₁(LO)-типа симметрии (рис. 2), обусловлено изменением механизма вхождения легирующих катионов Zn в катионную подрешётку кристалла. При этом обнаруженное нами количество изломов в концентрационном поведении ширин этих линий (пять изломов [A3], рис. 2) существенно превышает количество порогов (3.95 и 5.19^{II} мол. % ZnO в кристалле), известных из литературных данных [8]. Это свидетельствует о том, что в кристаллах LiNbO₃:Zn существуют ещё три слабовыраженных порога: 1.39, 3.43 и 5.19^{III} мол. % ZnO в кристалле, рис. 2. Методами спектроскопии КРС (рис. 2) и РСА [9] показано, что структура кристаллов LiNbO₃:Zn, полученных по технологии прямого легирования расплава, в области концентраций ~3.95-4.54 мол. % ZnO в кристалле, характеризуется отсутствием (как и в кристалле LiNbO₃стех) точечных дефектов Nb_{Li}, являющихся наиболее глубокими электронными ловушками. Однако кристалл LiNbO₃стех является менее совершенным: он

Третья глава посвящена описанию исследований особенностей формирования дефектной структуры и оптических свойств серии кристаллов LiNbO₃:Zn(0.04-5.84 мол. % ZnO в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава. В разделе 3.1 представлены результаты анализа композиционной однородности и оценочного эффективного коэффициента распределения (K_{эф}) кристаллов LiNbO₃:Zn(3.43-5.84 мол. % ZnO в кристалле), полученных методом прямого легирования расплава по технологии выращивания из одного тигля. Согласно данным работ [8, A3], концентрационная зависимость K_{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. При этом, несмотря на существенно отличный от единицы K_{эф} на участке II, кристаллы LiNbO₃:Zn, выращенные из расплавов, соответствующих I и II концентрационным участкам (до 6.76 мол. % ZnO в расплаве), отличаются высокой композиционной однородностью по сравнению с кристаллами, выращенными из расплавов, соответствующих III концентрационному участку. В разделе 3.2 описаны исследования методом спектроскопии КРС особенностей упорядочения структурных единиц и эффектов

характеризуется существенно более высоким эффектом фоторефракции и более низкой композиционной однородностью, чем кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.95-4.54 мол. % ZnO в кристалле).

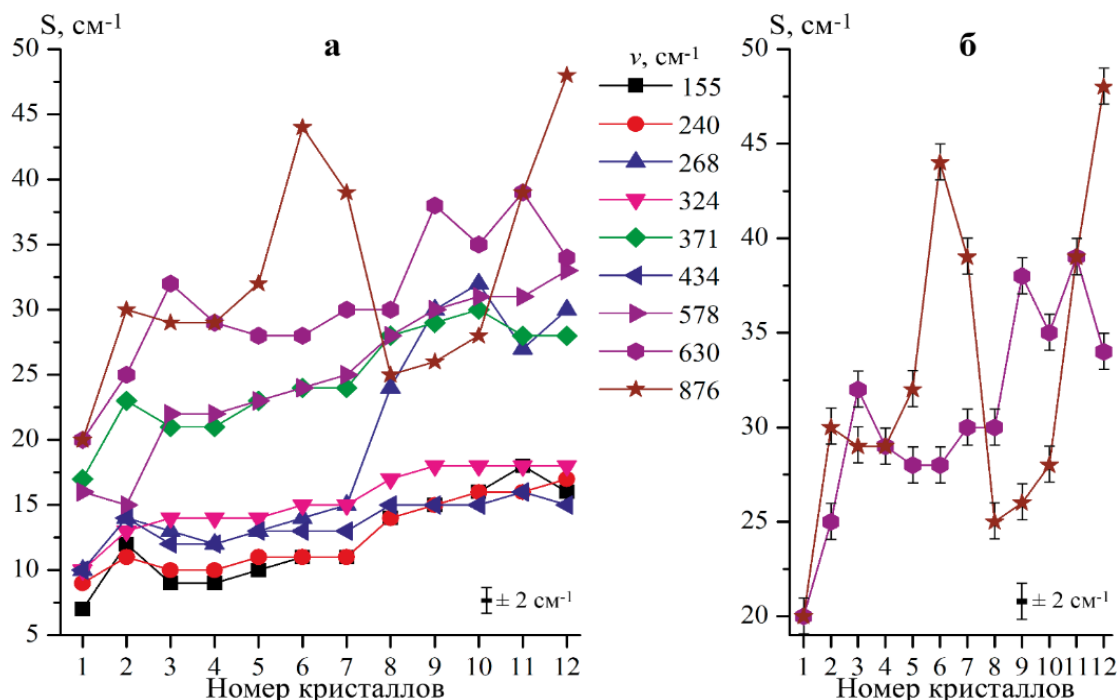


Рис. 2 – Концентрационные зависимости ширины (S , cm^{-1}) некоторых линий (а) и линий с частотами 630 и 876 cm^{-1} (б), соответственно, в спектрах КРС кристаллов LiNbO_3 стех(1), LiNbO_3 конг(2) и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04(3), 0.07(4), 1.19(5), 1.39(6), 2.01(7), 3.43(8), 3.95(9), 5.19^{II}(10), 5.19^{III}(11) и 5.84(12) мол. % ZnO в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава, в геометрии рассеяния $Y(ZX)Y$

Результаты исследований оптического качества и эффекта фоторефракции в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-5.84 мол. % ZnO в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава, методами лазерной коноскопии и ФИРС приведены в разделах 3.3 и 3.4. В разделе 3.5 представлены рассчитанные по параметрам индикатрисы ФИРС величины фотовольтаического (E_{PV}) и диффузионного (E_{D}) полей, а также значения ширины запрещённой зоны и края оптического пропускания кристаллов LiNbO_3 стех, LiNbO_3 конг и кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-2.01 мол. % ZnO в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава. Показано, что вне зависимости от длины волны возбуждающего лазерного излучения наибольший вклад в раскрытие индикатрисы ФИРС и, соответственно, в эффект фоторефракции для монокристалла LiNbO_3 стех вносит диффузионный, а для кристаллов LiNbO_3 конг и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-2.01 мол. % ZnO в кристалле) – фотовольтаический механизм. При этом кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.01 мол. % ZnO в кристалле) обладает наименьшим угловым распределением интенсивности рассеянного излучения (минимальным эффектом фоторефракции).

Результаты исследований, представленные в третьей главе, опубликованы в работах [A1, A3, A4, A17].

В четвёртой главе описаны исследования влияния технологий легирования на композиционную однородность, оптические свойства и состояние дефектности структуры двух серий монокристаллов: $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.55, 0.69 и 0.83 мол. % B_2O_3 в шихте) и $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.547 и 1.24 мол. % B_2O_3 в шихте), полученных, соответственно, по технологии прямого твёрдофазного легирования оксидом бора и борной кислотой, и монокристалла

$\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.02 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$, полученного по технологии гомогенного легирования с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$. В разделе 4.1 приведены расчёты концентрации Li_2O в кристаллах LiNbO_3 конг и $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.83 \text{ и } 1.24 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$. Показано, что вне зависимости от выбранной технологии легирования и химического состава легирующего компонента (B_2O_3 , H_3BO_3) наблюдается увеличение содержания Li_2O в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.83 \text{ и } 1.24 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ по сравнению с кристаллом конгруэнтного состава: ≈ 49.83 , 49.86 и 48.59 мол. % Li_2O в кристалле, соответственно. Это свидетельствует о том, что по содержанию щелочного компонента кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ приближаются к кристаллу стехиометрического состава.

В разделе 4.2 представлены результаты исследований методом спектроскопии КРС серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55\text{-}1.24 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ особенностей упорядочения структурных единиц катионной подрешётки и искажений кислородно-октаэдрических кластеров NbO_6 , определяющих нелинейно-оптические и сегнетоэлектрические свойства кристалла. Установлено, что для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55\text{-}0.83 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$, полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования оксидом бора, характерно сильное уширение при увеличении концентрации бора в шихте линий с частотами 576 и 630 см^{-1} , отвечающих, соответственно, дважды вырожденным ($E(\text{TO})$) и полносимметричным ($A_1(\text{TO})$) колебаниям атомов кислорода кислородно-октаэдрических кластеров NbO_6 , и уменьшение ширины линии с частотой 880 см^{-1} , соответствующей валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода ($A_1(\text{LO})$), рис. 3. Этот факт свидетельствует о «возмущении» кластеров NbO_6 в структуре кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55\text{-}0.83 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ по сравнению с кластерами кристалла конгруэнтного состава. Однако для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}(1.24 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$, полученного по технологии прямого твёрдофазного легирования борной кислотой, наблюдается противоположная ситуация: ширины линий с частотами 576 и 630 см^{-1} уменьшаются, а ширина линии с частотой 876 см^{-1} , наоборот, увеличивается (рис. 3). Таким образом, применение метода прямого твёрдофазного легирования борной кислотой позволяет получать более упорядоченные кристаллы по сравнению с технологией легирования оксидом бора. Но во всех случаях следовые количества бора заметно искажают анионный каркас кристалла.

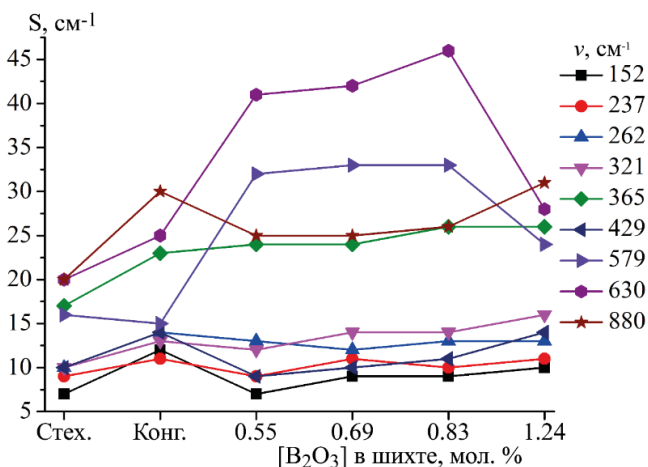


Рис. 3 – Концентрационные зависимости ширины (S , см^{-1}) некоторых линий в спектрах КРС кристаллов LiNbO_3 стех, LiNbO_3 конг и $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора (0.55 , 0.69 и 0.83 мол. % B_2O_3 в шихте) и борной кислотой (1.24 мол. % B_2O_3 в шихте)

Определению края фундаментального поглощения и ширины запрещённой зоны кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55 \text{ и } 0.83 \text{ мол. \% } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$ посвящён раздел 4.3. Показано, что край поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ имеет более крутой подъем (близкий к подъёму для кристалла LiNbO_3 конг) по сравнению с краем поглощения кристалла LiNbO_3 стех, что указывает на большую композиционную однородность кристаллов, выращенных из борсодержащей шихты, по сравнению с кристаллом LiNbO_3 стех. Из спектров поглощения была рассчитана ширина запрещённой зоны для кристаллов LiNbO_3 стех, LiNbO_3 конг и $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55 \text{ и } 0.83 \text{ мол.}$

% B_2O_3 в шихте) – 3.38, 3.78, 3.38 и 3.37 эВ, соответственно. Расчёты показали, что ширина запрещенной зоны в кристаллах $LiNbO_3:B$ меньше ширины зоны в конгруэнтном кристалле. Это свидетельствует о большем количестве энергетических уровней в запрещенной зоне кристаллов $LiNbO_3:B$, о более высокой проводимости кристаллов $LiNbO_3:B$ и меньшем эффекте фоторефракции, по сравнению с таковыми для конгруэнтного кристалла.

В разделе 4.4 приведены подробные результаты исследований композиционной однородности и эффекта фоторефракции кристаллов $LiNbO_3:B$ (0.55-1.24 мол. % B_2O_3 в шихте) методами лазерной коноскопии и ФИРС. Сравнительный коноскопический анализ кристаллов при использовании лазерного излучения мощностью 1 и 90 мВт, а также исследования ФИРС (160 мВт) позволяют сделать вывод о том, что композиционная однородность кристаллов $LiNbO_3:B$, полученных по разным технологиям, сравнима с таковой для кристалла $LiNbO_{3конг}$ и значительно выше композиционной однородности кристалла $LiNbO_{3стех}$, рис. 4.

В разделе 4.5 приведены исследования фотовольтаического (E_{PV}) и диффузионного электрических полей 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. Установлено, что в кристалле $LiNbO_{3стех}$ сильнее, чем в кристаллах $LiNbO_{3конг}$, $LiNbO_3:B$ (0.55 и 0.83 мол. % B_2O_3 в шихте) и в кристаллах $LiNbO_3:Zn$ (0.04-2.01 мол. % ZnO в кристалле), проявляется диффузионный (E_D) механизм переноса заряда, что характерно для кристаллов с большим количеством мелких ловушек электронов. Полученные результаты свидетельствуют также и о том, что, при увеличении содержания бора в шихте (расплаве), в кристаллах $LiNbO_3:B$ происходит снижение концентрации точечных дефектов Nb_{Li} , очевидно, по причине связывания избыточного в расплаве конгруэнтного состава ниобия вследствие образования устойчивых ковалентных связей между бор- и ниобийсодержащими полианионами. По этой причине концентрация дефектов Nb_{Li} в кристаллах $LiNbO_3:B$ существенно ниже, чем в конгруэнтном кристалле. Стоит отметить, что кристаллы $LiNbO_3:B$ обладают также более высокой композиционной однородностью и гораздо меньшим эффектом фоторефракции, чем кристалл стехиометрического состава.

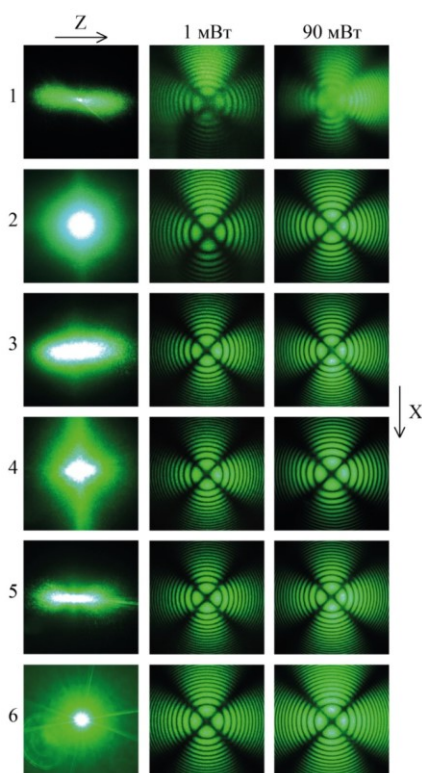


Рис. 4 – Картины ФИРС и коноскопические картины кристаллов $LiNbO_{3стех}$ (1), $LiNbO_{3конг}$ (2) и $LiNbO_3:B$, полученных методом прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора (0.55(3), 0.69(4) и 0.83(5) мол. % B_2O_3 в шихте) и борной кислотой (1.24(6) мол. % B_2O_3 в шихте). Направление полярной оси Z в экспериментах по ФИРС указано вверху. На коноскопических картинах ось Z направлена перпендикулярно плоскости рисунка и смотрит на нас

В разделе 4.6 представлены результаты сравнительных исследований методом ИК-спектроскопии поглощения комплексных дефектов, обусловленных наличием водородных связей, в кристаллах LiNbO_3 _{стех}, LiNbO_3 _{конг} и кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0.55-0.83 мол. % B_2O_3 в шихте), полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования оксидом бора. Установлено, что ширины всех линий в ИК-спектрах поглощения в области валентных колебаний ОН-групп кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ меньше, чем в спектре кристалла LiNbO_3 _{конг}, за исключением линии с частотой 3485 см^{-1} , что в целом свидетельствует о большем упорядочении в расположении ОН-групп в структуре кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ по сравнению с кристаллом LiNbO_3 _{конг}. Нами были рассчитаны отношение Li/Nb и концентрация собственных дефектов (Nb_{Li} и V_{Li}) в исследуемых кристаллах, табл. 1. Согласно полученным данным, для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ отношение Li/Nb и концентрация дефектов (Nb_{Li} и V_{Li}) принимают промежуточные значения между значениями этих величин для кристаллов LiNbO_3 _{стех} и LiNbO_3 _{конг}, табл. 1.

Таблица 1

Значения величины $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ и концентрация дефектов (Nb_{Li} и V_{Li} , мол. %) в кристаллах LiNbO_3 _{стех}, LiNbO_3 _{конг} и в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0.55, 0.69 и 0.83 мол. % B_2O_3 в шихте), полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора

LiNbO_3 _{стех}		LiNbO_3 _{конг}		$\text{LiNbO}_3\text{:B}$, мол. % B_2O_3 в шихте					
				0.55		0.69		0.83	
$R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]$									
1		0.942		0.967		0.977		0.970	
<i>Концентрация структурных дефектов</i>									
Nb_{Li}	V_{Li}	Nb_{Li}	V_{Li}	Nb_{Li}	V_{Li}	Nb_{Li}	V_{Li}	Nb_{Li}	V_{Li}
0	0	0.976	3.904	0.553	2.212	0.385	1.540	0.503	2.010

Концентрация ОН-групп для кристаллов LiNbO_3 _{стех}, LiNbO_3 _{конг} и кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0.55, 0.69 и 0.83 мол. % B_2O_3 в шихте) принимает значения: 1.6, 3.3, 6.4, 3.4 и $6.3 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$, соответственно. При этом минимальное значение как концентрации ОН-групп, так и дефектов Nb_{Li} и V_{Li} из серии кристаллов, легированных бором, характерно для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0.69 мол. % B_2O_3 в шихте), табл. 1. Поскольку дефекты Nb_{Li} и ОН-группы в кристалле отвечают за эффект фоторефракции, то кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0.69 мол. % B_2O_3 в шихте) обладает наименьшим эффектом фоторефракции, что хорошо согласуется с результатами исследований ФИРС и лазерной коноскопии (рис. 4).

В разделе 4.7 приведены расчёты изобарно-изотермического потенциала (ΔG_T , кДж/моль) образования боратов регламентируемых примесных металлов в расплаве системы $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$, подтверждающие ранее выдвинутую концепцию о способности бора, как химически активного элемента, обладающего высокой комплексообразующей способностью, связывать следовые количества примесных металлов (Al, Ca, Pb и др.) в расплаве, тем самым предотвращая их переход в структуру кристалла [A22, A23]. Образование боратов примесных металлов ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, CaB_2O_4 , CaB_4O_7 , $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, PbB_2O_4), согласно отрицательным значениям изобарно-изотермического потенциала ($\Delta G_T \ll 0$), оказывается потенциально возможным. Это позволяет утверждать, что связывание примесных металлов (Al, Ca, Pb) борпроизводными в расплаве конгруэнтного состава и предотвращение их перехода в структуру кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ осуществимо.

Раздел 4.8 посвящён описанию результатов модельных расчётов пространственного расположения следовых количеств катионов бора ($\sim 4 \cdot 10^{-4}$ мол. %) в структуре

кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$. В отличие от легирования ниобата лития металлами, которые встраиваются в кислородные октаэдры O_6 структуры кристалла, катионы бора, из-за малого ионного радиуса (0.15 \AA для $\text{B}^{3+}(\text{III})$, 0.25 \AA для $\text{B}^{3+}(\text{IV})$), не способны локализоваться в кислородных октаэдрах с образованием стабильных химических связей. Нами была рассчитана суммарная энергия кулоновского взаимодействия точечных зарядов кислородно-октаэдрической структуры ниобата лития (кластер структуры, состоящий из 2Li^+ , 2Nb^{5+} и 20O^{2-} , рис. 5) с катионом B^{3+} , рассматриваемым в sp^2 -гибридном состоянии в составе плоских треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$, локализованных в гранях вакантных тетраэдрических пустот, выполняющих роль «буфера», компенсирующего деформационные изменения кислородного каркаса структуры кристалла. Расчеты показывают, что катионы B^{3+} способны встраиваться в процессе роста кристалла в грани вакантных тетраэдрических пустот структуры кристалла в составе группы $[\text{BO}_3]^{3-}$ (в центры граней тетраэдрических пустот, общих с литиевыми либо вакантными октаэдрами, либо в кислородную плоскость O_3 , общую для смежных тетраэдров, рис. 6). Это приводит к снижению в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ концентрации дефектов Nb_{Li} и V_{Li} как минимум на количество катионов B^{3+} ($\sim 4 \cdot 10^{-4}$ мол. %), перешедших в структуру кристалла. При этом следовые количества бора заметно искажают анионный каркас структуры кристалла (рис. 3), что приводит к изменению длин связей $\langle \text{O}-\text{O} \rangle$ и $\langle \text{Me}-\text{O} \rangle$, влияющих на поляризуемость кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 и спонтанную поляризацию, определяющих нелинейно-оптические и сегнетоэлектрические свойства кристалла.

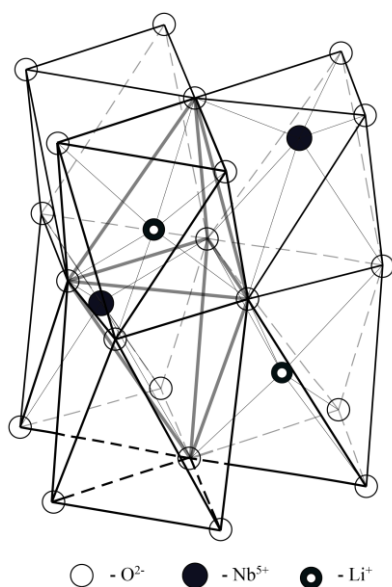


Рис. 5 – Фрагмент структуры кристалла LiNbO_3 , включающий два ниобиевых (Nb_1, Nb_2), два литиевых (Li_1, Li_2) и два вакантных (V_1, V_2) кислородных октаэдра O_6 . В центре структуры серым цветом выделены два вакантных кислородных тетраэдра O_4 [A15, A16]

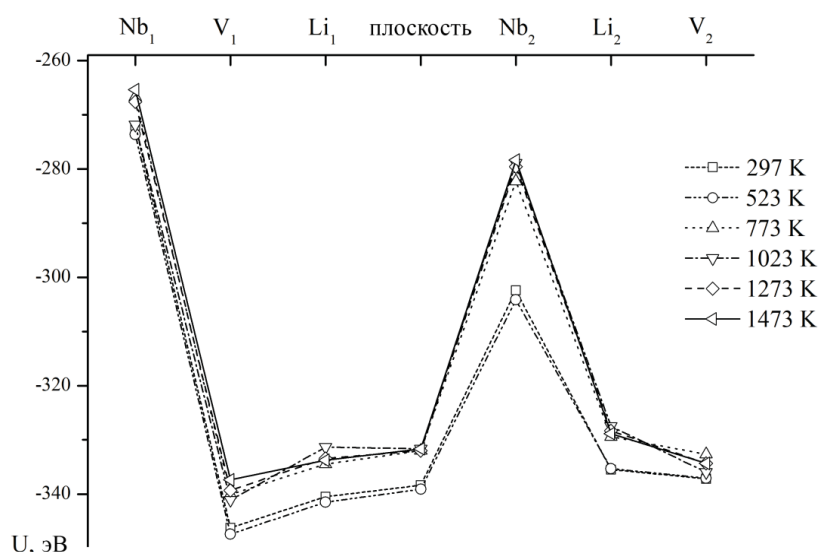


Рис. 6 – Суммарная энергия кулоновского взаимодействия точечных зарядов в кластере, состоящем из двух катионов Li^+ , двух катионов Nb^{5+} , одного катиона B^{3+} и двадцати анионов кислорода O^{2-} при постоянных параметрах a и c [A14-A16]. Пара $\text{Nb}_1-\text{B}^{3+}$ расположена в грани тетраэдра, граничащего с NbO_6 из первого слоя, пара V_1-B^{3+} расположена в грани тетраэдра, граничащего с вакантным октаэдром из первого слоя, и т.д.

Факт изменения длин связей $\langle O-O \rangle$ и $\langle Me-O \rangle$ подтверждается данными спектроскопии КРС и РСА. Из рис. 3 также видно, что ширина линии с частотой 880 см^{-1} в спектрах КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55\text{-}1.24\text{ мол. \% B}_2\text{O}_3$ в шихте) занимает промежуточное значение между ширинами этой линии в спектре кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (20 см^{-1}) и $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ (30 см^{-1}) – $25, 25, 26$ и 31 см^{-1} , соответственно. Таким образом, катионная подрешётка кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ оказывается более упорядоченной по сравнению с катионной подрешеткой кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$. Выравнивание коэффициентов распределения K_{Li} и K_{Nb} в процессе роста кристалла подтверждает приближение отношения Li/Nb к 1 в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, а наличие бора в кислородных тетраэдрах снижает вероятность образования структурных дефектов Nb_{Li} .

В разделе 4.9 приведены результаты полнопрофильного рентгеноструктурного анализа кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.02$ и $0.547\text{ мол. \% B}_2\text{O}_3$ в шихте), полученных по технологии гомогенного легирования прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$ и по технологии прямого твёрдофазного легирования борной кислотой. Результаты рентгеновских исследований подтверждают данные модельных расчётов и спектроскопии КРС о заметном отличии длин связей $\langle O-O \rangle$ и $\langle Me-O \rangle$ кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ и в номинально чистом кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, что косвенно подтверждает локализацию катионов бора в тетраэдрических пустотах O_4 структуры кристалла. Согласно полученным данным, структурой более совершенной и близкой к структуре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ($5.5\text{ мас. \% K}_2\text{O}$), полученного по технологии HTTSSG и выбранного в качестве объекта сравнения, обладает кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.02\text{ мол. \% B}_2\text{O}_3$ в шихте), полученный по технологии гомогенного легирования прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$, чем кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.547\text{ мол. \% B}_2\text{O}_3$ в шихте), полученный по технологии прямого твёрдофазного легирования борной кислотой, рис. 7. Анализ изменения длин связей $\langle Me-O \rangle$ и искажений кислородных октаэдров позволил также заключить, что метод гомогенного легирования позволяет получить кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, наиболее приближенные к кристаллу $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ($5.5\text{ мас. \% K}_2\text{O}$), чем кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, полученные методом прямого твёрдофазного легирования борной кислотой.

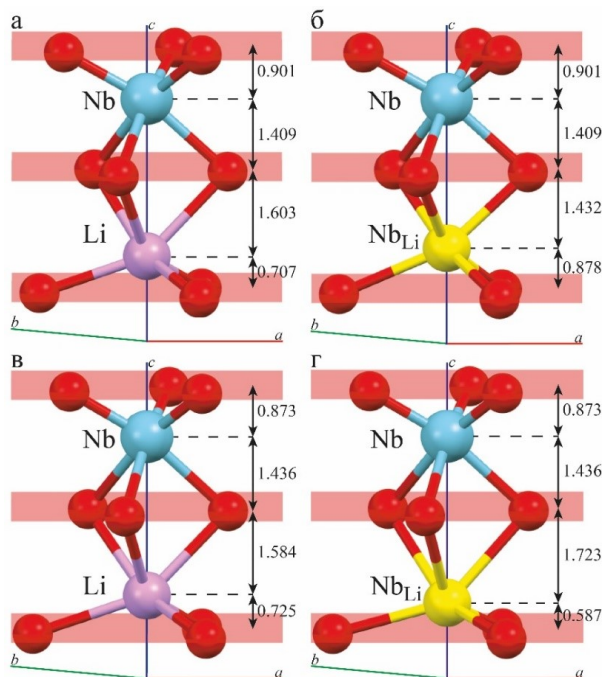


Рис. 7 – Расположение катионов в кислородно-октаэдрических кластерах MeO_6 относительно плоскостей кислорода в кристаллах: а, б – $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.02\text{ мол. \% B}_2\text{O}_3$ в шихте), полученном по технологии гомогенного легирования с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$; в, г – $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.547\text{ мол. \% B}_2\text{O}_3$ в шихте), полученном по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава борной кислотой

Результаты исследований, представленные в четвёртой главе, опубликованы в работах [A1, A2, A4-A23].

Основные выводы

1. С повышением концентрации Zn в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ наблюдается скачкообразное (пороговое) изменение порядка чередования основных (Li и Nb), легирующих (Zn) катионов и вакансий (V) вдоль полярной оси кристалла и скачкообразное анизотропное расширение (возмущение) вдоль полярной оси кислородно-октаэдрических кластеров NbO_6 (определяющих сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства кристалла) без изменения их симметрии. При этом обнаруженное нами количество изломов (5 изломов) в концентрационном поведении ширины линий в спектрах комбинационного рассеяния света существенно превышает количество концентрационных порогов (при 3.95 и 5.19^{II} мол. % 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^{III} мол. % ZnO в кристалле.

2. Установлено, что наиболее высокое упорядочение структурных единиц катионной подрешётки и наиболее высокая композиционная однородность в ряду исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ наблюдаются в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.07$ и 1.19 мол. % ZnO в кристалле), полученных по технологии прямого легирования расплава. Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(3.95$ и 4.54 мол. % ZnO в кристалле), полученные по технологии прямого легирования расплава с применением метода выращивания из одного тигля, характеризуются полным отсутствием дефектов Nb_{Li} . Увеличение концентрации цинка до 6.76 (основной концентрационный порог) мол. % ZnO в расплаве приводит к появлению дефектов Nb_{Li} в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$.

3. 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. % 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. % ZnO в кристалле) вне зависимости от длины волны возбуждающего излучения.

4. 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 B_2O_3 . Способ получения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ является аналогом метода легирования кристалла LiNbO_3 металлическими элементами HTTSSG (High Temperature Top Seeded Solution Growth). Комплексное влияние химически активного флюса B_2O_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 $\text{LiNbO}_3:\text{B}$.

5. Установлено, что химически активный элемент (B^{3+}) входит в структуру кристалла в следовых количествах ($\sim 4 \cdot 10^{-4}$ мол. % B_2O_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 O_6 , либо в кислородной плоскости

O₃, общей для смежных тетраэдров. Это приводит к снижению в кристаллах LiNbO₃:B концентрации дефектов Nb_{Li} и V_{Li} как минимум на количество катионов B³⁺ (~ 4·10⁻⁴ мол. %), перешедших в структуру кристалла. При этом следовые количества бора заметно изменяют длины связей <O-O> и <Me-O>, искажая тем самым анионный каркас структуры кристалла и изменяя поляризуемость кислородно-октаэдрических кластеров MeO₆ и спонтанную поляризацию, определяющих нелинейно-оптические и сегнетоэлектрические свойства кристалла.

6. Вакантные тетраэдры структуры кристалла LiNbO₃ выполняют роль «буфера», то есть выступают в качестве пустот, компенсирующих деформационные изменения кислородного каркаса структуры кристалла. В кристаллах LiNbO₃: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 см⁻¹ и увеличение интенсивности линии с частотой 878 см⁻¹. Повышение концентрации бора в кристаллах LiNbO₃: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.

7. Кристаллы LiNbO₃:B(0.55-1.24 мол. % B₂O₃), полученные по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава, обладают пониженной концентрацией структурных дефектов Nb_{Li}, по сравнению с конгруэнтным кристаллом (LiNbO₃конг), а по упорядочению структурных единиц катионной подрешётки приближаются к стехиометрическому кристаллу (LiNbO₃стех). Установлено, что применение метода прямого твёрдофазного легирования борной кислотой (H₃BO₃) в большей степени повышает сопротивление к повреждению лазерным излучением кристаллов LiNbO₃:B, по сравнению с легированием оксидом бора (B₂O₃).

8. Установлено, что величина диффузионного поля, отвечающего за диффузионный механизм переноса заряда, для кристаллов LiNbO₃:B(0.55 и 0.83 мол. % B₂O₃ в шихте), полученных методом прямого твёрдофазного легирования, зависит от концентрации бора в шихте. Ширина запрещенной зоны кристаллов LiNbO₃:B(0.55 и 0.83 мол. % B₂O₃ в шихте) соответствует значению ширины запрещенной зоны для кристалла LiNbO₃стех. При этом кристаллы LiNbO₃:B отличаются большей оптической однородностью по сравнению с кристаллом LiNbO₃стех. Показано, что расположение OH-групп в структуре кристаллов LiNbO₃:B более упорядочено, чем в кристалле LiNbO₃конг, и гораздо менее упорядочено, чем в высокосовершенных кристаллах стехиометрического состава, полученных методом НТТSSG.

9. На основе данных полнопрофильного рентгеноструктурного анализа кристаллов LiNbO₃:B(0.02 и 0.547 мол. % B₂O₃ в шихте) установлено, что кристалл LiNbO₃:B(0.02 мол. % B₂O₃ в шихте), полученный по технологии гомогенного легирования прекурсора Nb₂O₅:B, обладает структурой более совершенной и более близкой к структуре кристалла стехиометрического состава LiNbO₃стех(5.5 мас. % K₂O), полученного по технологии НТТSSG, чем кристалл LiNbO₃:B(0.547 мол. % B₂O₃ в шихте), полученный по технологии прямого твёрдофазного легирования борной кислотой. В кристалле LiNbO₃:B(0.02 мол. % B₂O₃ в шихте) изменения длин связей и искажения кислородных октаэдров, по сравнению с кристаллом LiNbO₃стех(5.5 мас. % K₂O), выражены слабее, чем в кристалле LiNbO₃:B(0.547 мол. % B₂O₃ в шихте).

Цитируемая литература

1. 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.

2. Can H., Shichao W., Ning Y. Subsolidus phase relations and the crystallization region of LiNbO_3 in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$ // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2010. — V. 502, I. 1. — P. 211–214.

3. Koh S., Uda S., Huang X. Partitioning of ionic species and crystallization electromotive force during the melt growth of LiNbO_3 and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // *Journal of Crystal Growth*. — 2007. — V. 306, I. 2. — P. 406–412.

4. 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.

5. 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.

6. Пат. 2576641 Российская Федерация, МПК С 30 В 29/30, С 01 G 33/00, С 01 D 15/00 (2006.01). Способ получения шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов / Маслобоева С. М., Арутюнян Л. Г., Палатников М. Н.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. — № 2015100319/05; заявл. 12.01.2015; опубл. 10.03.2016, Бюл. № 7.

7. Маслобоева С. М., Кадырова Г. И., Арутюнян Л. Г. Синтез и исследование фазового состава твердых прекурсоров $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{B})$ и шихты $\text{LiNbO}_3(\text{B})$ // *Журнал неорганической химии*. — 2016. — Т. 61, № 4. — С. 433–440.

8. Выращивание сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ / М. Н. Палатников, И. В. Бирюкова, О. В. Макарова, В. В. Ефремов, О. Э. Кравченко, В. И. Скиба, Н. В. Сидоров, И. Н. Ефремов // *Неорганические материалы*. — 2015. — Т. 51, № 4. — С. 428–432.

9. Особенности структуры и оптические свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ (3.43–5.84 мол. %) / Н. В. Сидоров, Н. А. Теплякова, А. А. Яничев, М. Н. Палатников, О. В. Макарова, Л. А. Алешина, А. В. Кадетова // *Неорганические материалы*. — 2017. — Т. 53, № 5. — С. 491–497.

Основные результаты опубликованы

В изданиях в базах данных Web of Science, Scopus и рекомендованных ВАК:

A1. Структурный беспорядок и оптические свойства конгруэнтных кристаллов ниобата лития, легированных цинком и бором / Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, А. А. Яничев, **Р. А. Титов**, Н. А. Теплякова // *Оптика и спектроскопия*. — 2016. — Т. 121, № 1. — С. 40–49.

A2. Структурный беспорядок кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ и его проявление в спектре комбинационного рассеяния света / Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, А. А. Яничев, **Р. А. Титов**, Н. А. Теплякова // *Журнал прикладной спектроскопии*. — 2016. — Т. 83, № 5. — С. 707–714.

A3. Особенности получения и строения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ в области концентрационного порога 6.76 мол. % ZnO / Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, А. А. Яничев, **Р. А. Титов**, О. В. Макарова // *Журнал технической физики*. — 2017. — Т. 87, № 3. — С. 394–400.

A4. Structure disorder and photorefractive properties of $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ and $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ 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. — Chapter 17. — P. 191–203.

A5. Физико-химические и оптические характеристики монокристаллов LiNbO_3 , легированных бором / М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, **Р. А. Титов**, Н. А. Теплякова, О. В. Макарова // Перспективные материалы. — 2018. — № 6. — С. 5–15.

A6. Особенности строения, физико-химические и оптические характеристики кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов, легированных бором / Н. В. Сидоров, Н. А., Теплякова **Р. А. Титов**, М. Н. Палатников // Журнал технической физики. — 2018. — Т. 88, № 12. — С. 1820–1828.

A7. Структурный беспорядок и оптические характеристики конгруэнтных кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов, легированных бором / Н. В. Сидоров, Н. А. Теплякова, **Р. А. Титов**, М. Н. Палатников // Сибирский физический журнал. — 2018. — Т. 13, № 2. — С. 70–79.

A8. Влияние бора на структурные особенности и фоторефрактивные свойства монокристаллов LiNbO_3 / Н. В. Сидоров, Н. А. Теплякова, **Р. А. Титов**, М. Н. Палатников // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. — 2019. — № 11. — С. 223–231.

A9. Optical properties and structure particularities of LiNbO_3 crystals grown from a boron-doped melt / N. V. Sidorov, M. N. Palatnikov, N. A. Teplyakova, **R. A. Titov**, K. Bormanis // Integrated Ferroelectrics. — 2019. — V. 196, № 1. — P. 39–42.

A10. 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. — Chapter 21. — P. 277–292.

A11. Фотоэлектрические поля и особенности вторичной структуры номинально чистых кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты, легированной бором / Н. В. Сидоров, Н. А. Теплякова, **Р. А. Титов**, М. Н. Палатников // Журнал технической физики. — 2020. — Т. 90, № 4. — С. 652–659.

A12. Structural features of nominally pure lithium niobate crystals grown from boron-doped charge / N. V. Sidorov, **R. A. Titov**, N. A. Teplyakova, M. N. Palatnikov, A. V. Syuy // Solid State Phenomena. — 2020. — V. 312. — P. 128–133.

A13. Моделирование структуры кристаллов LiNbO_3 , выращенных с применением флюса B_2O_3 / **Р. А. Титов**, В. М. Воскресенский, Н. В. Сидоров, Н. А. Теплякова, М. Н. Палатников // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. — 2020. — № 12. — С. 206–212.

A14. Особенности структуры и оптические свойства номинально чистых кристаллов LiNbO_3 , выращенных из шихты, содержащей B_2O_3 / **Р. А. Титов**, В. М. Воскресенский, Н. В. Сидоров, Н. А. Теплякова, М. Н. Палатников // Журнал технической физики. — 2021. — Т. 91, № 1. — С. 64–71.

A15. Особенности локализации катионов B^{3+} в структуре кристалла LiNbO_3 и их влияние на свойства кристалла / Н. В. Сидоров, **Р. А. Титов**, В. М. Воскресенский, М. Н. Палатников // Журнал структурной химии. — 2021. — Т. 62, № 2. — С. 235–243.

A16. Boron influence on defect structure and properties of lithium niobate crystals / N. V. Sidorov, N. A. Teplyakova, O. V. Makarova, M. N. Palatnikov, **R. A. Titov**, D. V. Manukovskaya, I. V. Birukova // Crystals. — 2021. — V. 11, I. 5. — P. 458 (1–37).

В других рецензируемых изданиях:

A17. **Титов Р. А.**, Яничев А. А., Ефремов И. Н. Исследование структурного беспорядка в монокристаллах ниобата лития, легированных Zn^{2+} и V^{3+} в широком диапазоне концентраций, методом комбинационного рассеяния света // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. — 2017. — Т. 5, № 8. — С. 205–212.

A18. Оптическая однородность и концентрационные перестройки структуры кристаллов $LiNbO_3:V$ / **Р. А. Титов**, Н. В. Сидоров, Н. А. Теплякова, А. А. Яничев, М. Н. Палатников // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. — 2018. — Т. 1, № 9. — С. 753–758.

A19. Влияние бора на выращивание монокристаллов ниобата лития / **Р. А. Титов**, Н. В. Сидоров, Н. А. Теплякова, М. Н. Палатников // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. — 2019. — Т. 1, № 10. — С. 375–383.

A20. Структурные особенности и оптические свойства номинально чистых кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты, легированной бором / **Р. А. Титов**, Н. В. Сидоров, Н. А. Теплякова, М. Н. Палатников, И. В. Бирюкова // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. — 2020. — Т. 3, № 11. — С. 189–195.

A21. Влияние следовых количеств бора на структурные дефекты кристалла ниобата лития / **Р. А. Титов**, Н. В. Сидоров, Н. А. Теплякова, М. Н. Палатников, И. В. Бирюкова // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. — 2020. — Т. 3, № 11. — С. 195–201.

A22. **Титов Р. А.** Влияние комплексообразующей способности катионов V^{3+} в составе флюса V_2O_5 на характеристики кристаллов $LiNbO_3:V$ // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. — 2021 — Т. 2, № 12. — С. 261–267.

A23. Новый способ повышения стехиометрии и структурного совершенства нелинейнооптического кристалла ниобата лития / **Р. А. Титов**, Н. В. Сидоров, Н. А. Теплякова, В. М. Воскресенский, И. В. Бирюкова, М. Н. Палатников // Вестник Кольского научного центра РАН. — 2021. — Т. 2, № 14. — С. 16–28.

A24. Заявка 2022107480 Российская Федерация, МПК С30В 29/30, 15/00, 15/02 (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; заявл. 21.03.2022.

Автореферат

ТИТОВ Роман Алексеевич

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

Технический редактор В. Ю. Жиганов

Подписано к печати 21.04.2022. Формат бумаги 60x84 1/16.

Усл. печ. л. 1,28. Заказ № 24. Тираж 120 экз.

ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН

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