

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Кубасов Илья Викторович

Закономерности формирования доменной структуры в монокристаллических пластинах ниобата лития
при сегнетоэлектрическом фазовом переходе

Шифр и наименование научной специальности
1.3.8 Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
к. ф.-м. н., доцент
Малинкович Михаил Давыдович

Оглавление

Введение.....	4
Актуальность темы и степень ее разработанности	4
Цель и задачи работы	6
Научная новизна работы.....	7
Теоретическая и практическая значимость работы.....	7
Методология и методы исследования	8
Положения, выносимые на защиту.....	8
Личный вклад автора.....	9
Степень достоверности и апробация результатов.....	9
Структура и объем работы.....	11
Благодарности.....	11
Глава 1. Структура и свойства кристаллов ниобата лития и танталата лития	12
§ 1. Структура и состав кристаллов ниобата лития и танталата лития	12
§ 2. Природа сегнетоэлектрических свойств и динамика фазового перехода	27
§ 3. Дефекты в монокристаллах	36
§ 4. Транспортные свойства кристаллов ниобата лития и танталата лития.....	58
§ 5. Способы определения состава кристаллов ниобата лития и танталата лития.....	75
Глава 2. Доменная структура, формирующаяся в кристаллах ниобата лития и танталата лития при сегнетоэлектрическом фазовом переходе	79
§ 6. Методы выявления и контроля доменной структуры.....	79
§ 7. Равновесная полидоменная структура кристаллов ниобата лития и танталата лития.....	85
§ 8. Использование градиентных силовых полей для формирования бидоменной структуры	89
§ 9. Формирование бидоменной структуры во внешнем электрическом поле.....	91
§ 10. Формирование бидоменной структуры в неоднородном тепловом поле	93
§ 11. Формирование бидоменной структуры в условиях градиента состава.....	95
§ 12. Формирование бидоменной структуры в условиях градиента концентрации примеси	100
§ 13. Модели, предложенные для объяснения формирования инверсных доменов	110
Глава 3. Доменная структура, формируемая в монокристаллах ниобата лития и танталата лития в условиях наличия объемных неоднородностей состава.....	118

§ 14. Статистический анализ доменной структуры по картинам селективного травления.....	118
§ 15. Формирование инверсных доменов при аут-диффузии оксида лития в газообразную фазу	123
§ 16. Стабилизация формирующейся при диффузионном отжиге доменной структуры.....	130
§ 17. Связь доменной структуры и градиента концентрации Li_2O в приповерхностной области.....	139
§ 18. Междоменная переходная область в бидоменных кристаллах LN и LT.....	151
§ 19 Модель формирования бидоменной структуры в условиях неоднородного распределения концентрации лития.....	164
Глава 4. Некоторые аспекты практического применения бидоменных кристаллов LN и LT	174
§ 20. Уравнения биморфа и выбор оптимального кристаллографического среза.....	174
§ 21. Применение бидоменных кристаллов	182
Заключение	193
Список сокращений и условных обозначений	195
Список цитируемой литературы.....	197
Список публикаций И. В. Кубасова по теме диссертации	228
Статьи в рецензируемых журналах.....	228
Тезисы конференций	229
Патенты	231

Введение

Актуальность темы и степень ее разработанности

Ниобат лития (LiNbO_3 , LN) и танталат лития (LiTaO_3 , LT) относятся к важнейшим и наиболее широко применяемым материалам когерентной и нелинейной оптики, а также акустики. Уникальное сочетание высоких нелинейнооптических и пьезоэлектрических (ПЭ) коэффициентов, оптической прозрачности в широком диапазоне длин волн, а также возможности направленной модификации сегнетоэлектрической доменной структуры определили важное место LN и LT в науке и технике [1, 2]. Ключевыми областями применения LN и LT являются электро- и акустооптика [3–5], голография [6, 7], генерация кратных гармоник лазерного излучения [8, 9], интегральная оптика [10, 11]. Высокие требования, предъявляемые к однородности и воспроизводимости характеристик, стали основой промышленной технологии выпуска высококачественных кристаллов, освоенной многими предприятиями мира.

Однако возможные направления использования LN и LT не ограничивается вышеперечисленными областями благодаря выраженным пьезо- и сегнетоэлектрическим свойствам. Одним из перспективных направлений использования кристаллов является создание на их основе электромеханических преобразователей для прецизионных сенсоров и актюаторов.

Поиск новых материалов для механоэлектрических пьезопреобразователей обусловлен тем, что широко используемые в настоящее время для этих целей материалы на основе перовскитных оксидных сегнетокерамик (например, титаната-цирконата свинца – $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, PZT), несмотря на высокие значения ПЭ модулей, обладают рядом недостатков, ограничивающих их применение в высокоточных сенсорах и актюаторах. Всем перовскитным сегнетокерамикам присущи значительный электромеханический гистерезис (до 20%), ползучесть (т. н. крип), а также эффект старения [12–17]. В большинстве своём, эти материалы демонстрируют существенную зависимость ПЭ свойств от температуры и невысокую точку Кюри, и, как следствие, узкий температурный интервал применимости в составе приборов [4]. Монокристаллические пьезоэлектрики, в отличие от сегнетокерамик, не имеют перечисленных недостатков, однако до недавнего времени они практически не рассматривались для применения в механоэлектрических преобразователях из-за недостаточно высоких (иногда на порядки меньших по сравнению с PZT) значений ПЭ модулей

Главным преимуществом LN и LT перед другими монокристаллическими пьезоэлектриками является возможность направленного воздействия на характеристики устройств путем управления сегнетоэлектрической доменной структурой кристаллов. Одним из наиболее ярких примеров использования доменной инженерии для создания электромеханических преобразователей на основе кристаллов является формирование в них т. н. бидоменной сегнетоэлектрической структуры (БС). Такой бидоменный кристалл (БК) содержит (в идеальном случае) два домена макроскопического размера,

разделенных протяженной междоменной границей, параллельной плоскости пластины (рисунок 1). Векторы спонтанной поляризации этих доменов направлены навстречу друг другу, образуя доменные стенки типа НН или ТТ или близкие к ним. Если кристаллографический срез пластины выбран таким образом, чтобы эффективный поперечный ПЭ модуль имел высокое значение, то при приложении электрического поля к БК за счет обратного пьезоэффекта один из доменов удлиняется, а другой укорачивается, что приводит к изгибу кристаллической пластины в целом. Таким образом, БК работает аналогично биморфному актюатору, имеющему последовательное (встречнополяризованное) соединение ПЭ пластин. Обратное также справедливо: изгиб БК приводит к индуцированию зарядов на поверхности вследствие прямого ПЭ эффекта. Поверхностные заряды могут быть зарегистрированы измерением тока, протекающего через внешнюю цепь при замыкании граней, или электрической разности потенциалов между гранями кристалла.

Возможность формирования БС не является уникальной (например, диффузия рубидия или бария позволяет формировать инверсные домены в титанилфосфате калия – КТР [18]), однако именно LN и LT вызывают наибольший интерес в связи с сочетанием удачным сочетанием высоких ПЭ свойств и температурной стабильности. Несмотря на то, что БС не является термодинамически равновесной при нормальных условиях из-за наличия заряженной доменной стенки большой площади, высокие коэрцитивные поля переключения и внутреннее экранирование делают БК стабильными вплоть до температуры Кюри (порядка 1140 °С у LN и 600 °С у LT). Это позволяет изготавливать на основе БК электромеханические преобразователи, способные работать в широком диапазоне температур без гистерезиса и крипа, что недостижимо при использовании сегнетокерамических материалов. Кроме того, малые потери на внутреннее трение вследствие монокристалличности дают возможность использовать БК в резонансных приложениях, где большое значение имеет добротность осциллятора. В режиме механического резонанса устройства на основе LN могут применяться при температурах свыше 550 °С, причем ограничения, накладываемые увеличением электропроводности при таких температурах, могут быть преодолены использованием резонансной частоты прибора, превышающей время релаксации зарядов [19].

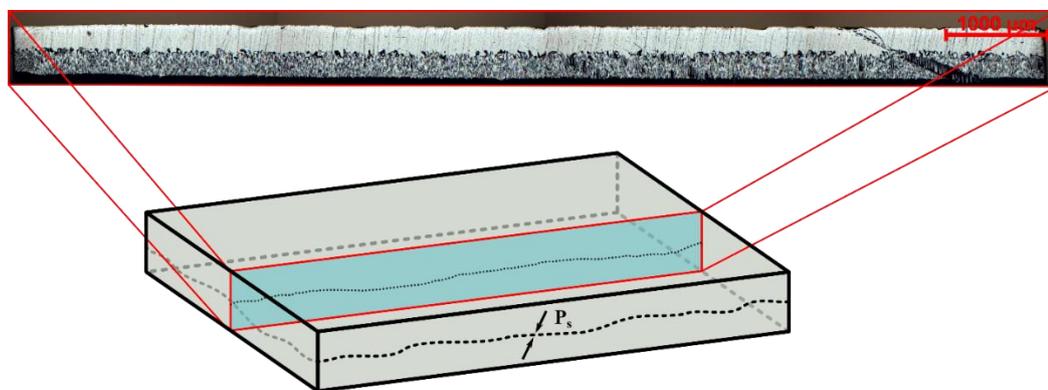


Рисунок 1 – Схематическое изображение бидоменной структуры (изображение протравленного шлифа воспроизведено из собственной работы [20])

Несмотря на то, что явление формирования инверсного домена при отжиге вблизи точки Кюри было открыто еще в 1970-х годах [21–23], все предложенные на настоящий момент технологические методы получения БК либо связаны с длительной выдержкой при высокой температуре, либо не позволяют получать достаточно «резкий» переход между макродоменами противоположного знака. Кроме того, модели физических механизмов, которые могут приводить к формированию БС в кристаллах LN и LT, описанные в различных литературных источниках, зачастую плохо согласуются с высокотемпературными свойствами материалов и не объясняют ряд экспериментальных наблюдений. Некоторые из этих наблюдений были сделаны ранее (например, формирование слоя со вторичной инверсий доменной структуры), другие впервые сделаны в данной работе.

Цель и задачи работы

Целью работы являлся установление закономерностей формирования доменной структуры в монокристаллических пластинах ниобата лития при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в условиях ин- и аут-диффузионных процессов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи.

1. Сравнительный анализ методов формирования БС в кристаллах LN и LT, а также свойств кристаллов, способных влиять на физические процессы, протекающие при формировании БС при сегнетоэлектрическом фазовом переходе (СФП)
2. Формирование БС в кристаллах LN с помощью отжигов выше точки Кюри при различных условиях ин- и аут-диффузии.
3. Компьютерная обработка и количественный анализ протравленных шлифов с БС, формирующейся в результате диффузионных отжигов.
4. Анализ закономерностей формирования БС при диффузионных отжигах, сравнение результатов с другими методами.
5. Теоретическое описание микроскопических механизмов формирования БС в монокристаллических пластинах LN Z- и Y+128°-среза с неоднородным распределением Li₂O по объему кристалла.
6. Апробация БК, изготовленных в работе, в качестве механоэлектрических преобразователей в сенсорах, актюаторах и других устройствах.

Научная новизна работы

- впервые продемонстрирован эффект стабилизации доменной структуры после отжигов с выдержкой выше точки Кюри при использовании твердофазных источников или геттеров Li_2O , заключающийся в уменьшении ширины переходной полидоменной области;
- установлено, что при односторонней ин- и аут-диффузии Li_2O происходит симметризация концентрационного профиля $C_{\text{Li}_2\text{O}}$ в поперечном сечении кристалла LN;
- установлены закономерности формирования доменной структуры при одно- и двухсторонней ин- и аут-диффузии Li_2O в монокристаллических пластинах LN, продемонстрирована достаточность односторонней несимметричной диффузии для формирования БС;
- предложена микроскопическая модель формирования БС при СФП в кристаллах с неоднородным распределением Li_2O вдоль полярной оси;
- обобщены и проанализированы перспективные направления применения БК, произведена апробация изготовленных в работе кристаллов с БС в сенсорах, актюаторах, устройствах сбора бросовой энергии.

Теоретическая и практическая значимость работы

Применение кристаллов LN и LT не ограничивается оптикой и высокочастотной акустикой. Высокая стабильность свойств и технологичность, а также уникальные сегнетоэлектрические свойства этих материалов могут быть использованы для создания датчиков и актюаторов на основе кристаллов с БС. В работе обобщены существующие технологические подходы к формированию БС в кристаллах LN и LT, введено понятие внутреннего силового поля, определяемого градиентом свойства (например, концентрации точечных дефектов или примесных атомов) или воздействия (температуры или электрического поля). Предложенный способ стабилизации БС с помощью создания условия для несимметричной ин- или аут- диффузии Li_2O позволяет значительно упростить решение задачи изготовления БК для различных механоэлектрических устройств. Результаты анализа характера зависимости положения междоменной границы и ширины переходной полидоменной области от времени выдержки, полученные в работе, могут быть применены для формирования БС во всем кристалле или в заданных приповерхностных участках при помощи маски на нужной глубине. Предложенная в работе модель формирования БС в кристаллах LN имеет большое фундаментальное значение и обладает значительным потенциалом для дальнейшего развития и уточнения. Полученные в результате апробации модели результаты позволяют по-новому взглянуть на процессы доменообразования в LN и LT при высоких температурах в условиях неоднородного распределения состава по кристаллу. В зависимости от области дальнейшего применения БС может формироваться в различных кристаллографических срезам.

В зависимости от выбранной ориентации кристалла на основе БК могут быть изготовлены высокочувствительные сенсоры вибраций и магнитных полей, прецизионные изгибные и вращательные актюаторы, устройства сбора бросовой энергии, акустические преобразователи, фильтры и резонаторы.

Методология и методы исследования

Инженерия доменной структуры в кристаллах производилась с помощью диффузионных отжигов, где основным диффундирующим компонентом был литий (оксид лития), а также (в ограниченном числе случаев) отжигом в неоднородном тепловом поле. Термообработки проводили на воздухе в муфельной печи. Доменную структуру в кристаллах визуализировали путем селективного травления шлифов и методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика. Анализ состава проводили методом рамановской микроскопии и (в отдельных случаях) по оптическому поглощению в области фундаментального края, а также рентгенодифракционным методом. Обработку всех результатов осуществляли с помощью компьютерных программ, написанных на языке программирования MATLAB. Исследовательские испытания изготовленных БК в прототипах приборов проводили на различных измерительных стендах в зависимости от применения.

Положения, выносимые на защиту

1. Способ стабилизации бидоменной сегнетоэлектрической структуры в монокристаллических пластинах LN путем создания условий для ин- или аут- диффузии Li_2O с участием твердой фазы, например, порошкообразного ниобата лития или оксида алюминия, приводящий к значительному уменьшению объема переходной полидоменной области.
2. Приемы формирования бидоменной сегнетоэлектрической структуры в монокристаллических пластинах LN Z- и Y+ 128° -среза диффузионным отжигом с выдержкой выше точки Кюри.
3. Достаточность односторонней ин- или аут- диффузии Li_2O для формирования бидоменной сегнетоэлектрической структуры в монокристаллических пластинах LN и симметризация концентрационного профиля Li_2O за счет внутренних диффузионных процессов.
4. Микроскопическая модель формирования бидоменной сегнетоэлектрической структуры в монокристаллических пластинах LN с неоднородным профилем распределения концентрации Li_2O при сегнетоэлектрическом фазовом переходе.
5. Перспективные направления применения бидоменных кристаллов LN и LT в сенсорах, актюаторах, устройствах сбора бросовой энергии.

Личный вклад автора

Большинство экспериментов, описанных в диссертационной работе, были проведены лично автором или при его непосредственном участии в НИТУ «МИСиС» на кафедре МПид, ЦКП «Материаловедение и металлургия», лаборатории Физики оксидных сегнетоэлектриков и лаборатории Физики низкоразмерных структур. Исключения составляют исследования, связанные с применением БК в перспективных магнитоэлектрических сенсорах, частично выполненные коллегами из Университета Авейру, Португалия, и в адаптивных элементах рентгеновской оптики, выполненные коллегами в Институте кристаллографии имени А. В. Шубникова РАН. Анализ экспериментальных результатов и разработка модели формирования бидоменной структуры производились совместно с научным руководителем.

Главы 2 – 4 частично цитируют материалы, опубликованные ранее автором диссертации в соавторстве с коллегами из НИТУ «МИСиС», Института кристаллографии РАН и Университета Авейру, Португалия.

Степень достоверности и апробация результатов

Результаты работы представлены на следующих конференциях:

1. Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении». Получение бидоменных структур на основе монокристаллического ниобата лития / Кубасов И. В. // устный доклад, 3 – 5 июня 2013 г., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва.
2. Международный симпозиум «Физика Кристаллов 2013». Использование бидоменных структур на основе монокристаллического ниобата лития для производства актюаторов малых перемещений / Кубасов И. В., Быков А. С., Малинкович М. Д., Жуков Р. Н., Киселев Д. А., Ксенич С. В. // стендовый доклад, 27 – 30 октября 2013 г., НИТУ «МИСиС», Москва.
3. Международная научно-техническая конференция «INTERMATIC – 2014». Формирование бидоменной структуры в монокристаллах ниобата лития с целью использования их в системах точного позиционирования / Кубасов И. В., Малинкович М. Д., Жуков Р. Н., Киселев Д. А., Ксенич С. В., Быков А. С., Тимушкин Н. Г., Темиров А. А., Пархоменко Ю. Н. // устный доклад, 1 – 5 декабря 2014 г., МГТУ МИРЭА, Москва.
4. 6-я Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение материалов». Бидоменные структуры, сформированные в ниобате и танталате лития методом фотонного отжига / Кубасов И.В., Кислюк А.М., Быков А.С., Малинкович М.Д., Жуков Р.Н., Киселев Д.А., Ксенич С.В., Темиров А.А., Тимушкин Н.Г. // стендовый доклад, 26 – 28 мая 2015 г., НИТУ «МИСиС», Москва

5. Международная научно-техническая конференция «INTERMATIC – 2015». Анизотропия деформации монокристаллических бидоменных пластин ниобата лития / Кубасов И. В., Попов А.В., Малинкович М. Д., Жуков Р. Н., Киселев Д. А., Ксенич С. В., Быков А. С., Тимушкин Н. Г., Темиров А. А., Пархоменко Ю. Н. // устный доклад, 1 – 5 декабря 2015 г., ., МГТУ МИРЭА, Москва.
6. Nanotech Dubai 2016. Bidomain ferroelectric crystals: novel actuators for nanotechnology / I. Kubasov, S. Ksenich, A. Temirov, M. Malinkovich, A. Вуков, D. Kiselev // устный доклад, 05 -07 декабря 2016 г., Дубай, ОАЭ.
7. 9th International Conference on Materials Science and Technology MSAT-9. Actuators Based on Bidomain Ferroelectric Crystals: Fabrication and Application / I. Kubasov, S. Ksenich, A. Temirov, M. Malinkovich, A. Вуков, D. Kiselev // устный доклад, 14 –15 декабря 2016 г., Бангкок, Таиланд.
8. 7th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition APMAS 2017. A Novel High-Temperature Vibration Sensor Based on Bidomain Lithium Niobate Crystal / I. V. Kubasov, A. M. Kislyuk, M. D. Malinkovich, D. A. Kiselev, M. V. Chichkov, S. V. Ksenich, A. A. Temirov, A. S. Вуков, Y. N. Parkhomenko // устный доклад, 22 -26 апреля 2017 г., Олюдениз, Турция.
9. 3rd International Conference on Sensors and Electronic Instrumentation Advances SEIA 2017. High Temperature Vibration Sensor Based on Bidomain Lithium Niobate Single Crystal / I. V. Kubasov, S. V. Ksenich, A. M. Kislyuk, M. D. Malinkovich, A. S. Вуков, D. A. Kiselev, A. A. Temirov, Yu. N. Parkhomenko // устный доклад, 20 – 22 сентября 2017 г., Москва.
10. XX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС – XXI). Бидоменный сегнетоэлектрический кантилевер для сбора бросовой механической энергии / А.М. Кислюк, А.Г. Савченко, М.Д. Малинкович, А.С. Быков, И.В. Кубасов, Ю.Н. Пархоменко, Р.Н. Жуков, Д.А. Киселев. // стендовый доклад, 25 – 30 июня 2017 г., Казанский федеральный университет, Казань.
11. XX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС XXI). Перспективный высокотемпературный сенсор вибраций, колебаний и пульсаций на основе монокристаллического ниобата лития / И.В. Кубасов, А.С. Быков, М.Д. Малинкович, А.М. Кислюк, Н. Пархоменко, А.А. Темиров, Д.А. Киселев. // стендовый доклад, 25 – 30 июня 2017 г., Казанский федеральный университет, Казань.
12. 4th Edition Smart Materials & Surfaces conference (SMS 2018). High Temperature Sensor For Detecting Low Frequency Vibrations / I. V. Kubasov, A. M. Kislyuk, A. V. Turutin, A. A. Temirov, R. N. Zhukov, A. S. Вуков, M. D. Malinkovich and Y. N. Parkhomenko // устный доклад, 23 – 25 октября 2018 г., Венеция, Италия.
13. The 9th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology, IWAMSN 2018. Using of rapid thermal annealing for creation of charged domain walls in LiNbO₃ and LiTaO₃ / I.V. Kubasov, A.M. Kislyuk, A.V. Turutin, A.A. Temirov, M. D. Malinkovich, D. A. Kiselev, Yu.N. Parkhomenko // устный доклад, 07 – 11 ноября 2018 г., Ниньбинь, Вьетнам.
14. International Workshop on Advanced Magnetic Oxides (IWAMO 2019). Bidomain lithium niobate crystals: technology, investigation, applications / I.V. Kubasov, A. M. Kislyuk, A. V. Turutin, M. D.

Malinkovich, Yu. N. Parkhomenko // приглашенный устный доклад, 15 – 17 апреля 2019 г., Авейру, Португалия.

15. Восьмая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». Формирование приповерхностного инверсионного сегнетоэлектрического домена в кристаллах ниобата лития и танталата лития при термообработке / Кубасов И.В., Юрьева Е.Ю., Кислюк А.М., Турутин А.В., Ильина Т.С., Киселев Д.А., Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н. // стендовый доклад, 05 –07 ноября 2019 г., НИТУ «МИСиС», Москва.

16. The Fifth International Symposium on Dielectric Materials and Applications (ISyDMA 5 Virtual Edition). Tailoring of stable induced domains near a charged domain wall in lithium niobate by probe microscopy / I. V. Kubasov, A. M. Kislyuk, T. S. Ilina, A. V. Turutin, D. A. Kiselev, A. A. Temirov, M. D. Malinkovich, Yu. N. Parkhomenko // устный онлайн-доклад, 15 – 17 мая 2020 г.

По результатам, полученным в диссертационной работе, опубликовано 16 статей. Список публикаций автора по теме диссертации представлен в конце работы.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка используемых источников из 502 наименований, изложена на 231 странице, включая 98 рисунков и 10 таблиц.

Благодарности

Автор работы благодарен всем своим учителям, которые наставляли его на научном пути. Особую благодарность автор выражает своему научному руководителю М. Д. Малинковичу и научному руководителю кафедры Материаловедения полупроводников и диэлектриков Ю. Н. Пархоменко. Автор благодарит за всестороннюю поддержку свою научную команду и, в частности, А. А. Турутина, А. М. Кислюка и А. А. Темирова, а также коллег, помогавших с дополнительными исследованиям и образцами: Е. А. Скрылеву (РФЭС), Ф. О. Миловича (СЭМ), М. И. Воронову и К. Д. Щербачева (РФА), А. В. Иржака (рамановская спектроскопия) Д. И. Тишкевич и Т. И. Зубарь (образцы пористого Al_2O_3), Н. А. Соболева (полезные замечания при подготовке окончательной версии текста диссертации)

Отдельно автор благодарит свою семью за поддержку и, в особенности, сестру Аню, которая помогла в тот момент, когда это было особенно нужно.

Глава 1. Структура и свойства кристаллов ниобата лития и танталата лития

Монокристаллические ниобат лития (химическая формула LiNbO_3 , LN) и танталат лития (химическая формула LiTaO_3 , LT) – материалы, используемые в лазерной и интегральной оптике, а также акустике. Их широкое применение предопределяет уникальное сочетание следующего ряда свойств:

- высокая температурная стабильность ПЭ и оптических характеристик;
- технологичность (возможность получения массивных монокристаллов высокого оптического качества, отсутствие гигроскопичности);
- наличие сегнетоэлектрических свойств со стабильной в широком диапазоне температур доменной структурой;
- химическая инертность;
- возможность широкого варьирования характеристик кристаллов при помощи изменения состава в пределах области гомогенности и легирования.

Физические свойства монокристаллов ниобата лития и танталата лития детально рассмотрены в ряде статей и монографий разных лет [1, 2, 24–40]. В настоящей главе приводятся лишь основные характеристики LN и LT, необходимые для выполнения задач, поставленных в диссертационной работе.

§ 1. Структура и состав кристаллов ниобата лития и танталата лития

С кристаллографической точки зрения LN и LT изоморфны друг другу, при комнатной температуре имеют структуру псевдоильменита, относятся к точечной группе симметрии $3m$ и пространственной группе симметрии $R3c$ [1, 26, 40] (№ 161 в ИТС [41]).

При температуре ниже сегнетоэлектрической точки Кюри кристаллохимическая структура кристаллов представлена чередованием эквидистантно расположенных вдоль оптической оси слоёв атомов кислорода, образующих искажённую гексагональную упаковку, близкую к плотнейшей, и катионов металлов – лития и ниобия или тантала. Отличие кислородной упаковки от плотнейшей проявляется в том, что атомы O не находятся строго друг над другом в рядах вдоль оси третьего порядка (рисунок 1, а). Октаэдрические пустоты при этом на $1/3$ заселены атомами ниобия (тантала), на $1/3$ атомами лития, и на $1/3$ остаются свободными. В направлении, совпадающем с вектором спонтанной поляризации кристалла \vec{P}_s , слои атомов в кислородных октаэдрах чередуются следующим образом:

$$\dots, \{\text{Nb (Ta), } \square, \text{Li}\}, \{\text{Nb (Ta), } \square, \text{Li}\}, \dots, \quad (1.1)$$

Здесь и далее в тексте символом « \square » обозначен пустотой октаэдр (рисунок 1, б).

При переходе через температуру Кюри в параэлектрическую фазу LN (LT) претерпевают фазовый переход (ФП) второго рода (природа ФП в кристаллах LN и LT подробно обсуждается в § 2). Атомы ниобия (тантала) занимают положения в центрах кислородных октаэдров, а атомы лития приобретают

способность свободно перемещаться между двумя соседними октаэдрическими пустотами, что в среднем можно рассматривать, как расположение Li в плоскости кислородного слоя, разделяющего эти пустоты. Это приводит к появлению в структуре центра симметрии (точечная группа симметрии кристалла в парафазе $\bar{3}m$, пространственная – $R\bar{3}c$, (№ 167 в ИТС) и исчезновению спонтанной поляризации (рисунок 1, в).

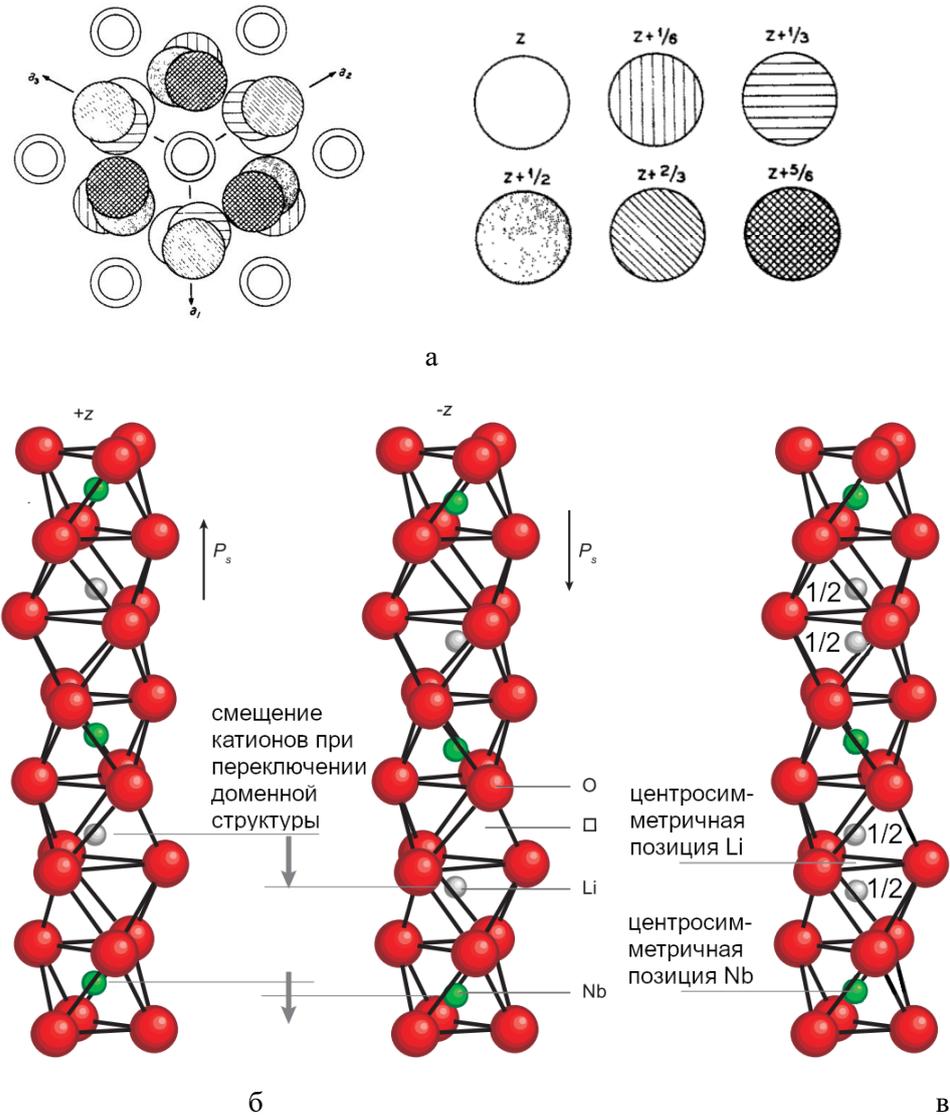


Рисунок 1 – Упрощенная схема расположения атомов кислорода в слоях вдоль оптической оси в LN и LT [37] (а) и взаимное расположение атомов в структуре в сегнетоэлектрической (б) и параэлектрической (в) фазах [42]; коэффициент $1/2$ на изображении (в) подразумевает вероятность нахождения иона в указанной позиции

Кроме классически ассоциируемой с LN и LT структуры $R\bar{3}c$, сообщалось о возможности синтеза кристаллов со структурой ильменита ($R\bar{3}$, № 148 в ИТС [41]) гидротермальным методом [43–45], а также напылением на подложку в форме тонких пленок [46, 47]. В такой структуре нарушается чередование заполнения кислородных октаэдров вдоль оси c :

$$\dots, \{\text{Nb (Ta)}, \square, \text{Li}\}, \{\text{Li}, \square, \text{Nb (Ta)}\}, \{\text{Nb (Ta)}, \square, \text{Li}\}, \dots, \quad (1.2)$$

что приводит к появлению центра симметрии и исчезновению ПЭ свойств. Кристаллы LN и LT со структурой ильменита метастабильны при комнатной температуре и при отжиге претерпевают фазовое превращение с переходом в сегнетоэлектрическую кристаллическую структуру. Возможность наличия в объеме кристаллов LN и LT участков со структурой ильменита играет важную роль в описании собственных точечных дефектов и обсуждается в § 3. Далее в настоящей работе структура, в которую кристаллизуются LT и LT, принадлежащая к пространственной группе симметрии $R3c$ и проявляющая при комнатной температуре сегнетоэлектрические свойства, именуется структурой ниобата лития.

Воздействие внешних или внутренних электрических полей достаточной напряженности, а также некоторых других силовых воздействий (см. главу 2), способно вызывать перемещение иона лития через кислородный слой в вакантную позицию, изменяя направление спонтанной поляризации в ячейке. В связи с тем, что катионы в структуре LN и LT могут перемещаться только в одном направлении (вдоль оптической оси), существуют лишь два возможных направления вектора спонтанной поляризации \vec{P}_s , и, как следствие, два типа сегнетоэлектрических доменов, что позволяет отнести обсуждаемые материалы к 180° -ным (одноосным) сегнетоэлектрикам.

В сегнетофазе кристаллы LN и LT вследствие отсутствия в структуре центра симметрии проявляют ПЭ и пьезоэлектрические свойства, линейный электрооптический эффект и двулучепреломление, причем модули, описывающие соответствующие эффекты, имеют высокие значения, что во многом и обуславливает широкий спектр применений обсуждаемых материалов.

Кристаллы, относящиеся к тригональной сингонии могут быть описаны как в представлении ромбоэдрической элементарной ячейки (базисные векторы $a_{rh} = b_{rh} = c_{rh}$, межосевые углы $\alpha_{rh} = \beta_{rh} = \gamma_{rh}$, две формульных единицы на элементарную ячейку), так и в представлении гексагональной ячейки (базисные векторы $a_{hex} = b_{hex} \neq c_{hex}$, межосевые углы $\alpha_{hex} = \beta_{hex} = 90^\circ$, $\gamma_{hex} = 120^\circ$, объем втрое больше объема ромбоэдрической элементарной ячейки, шесть формульных единиц на элементарную ячейку). Для описания кристаллофизических свойств используется ячейка прямоугольная декартова система координат, не совпадающая с названными выше. На рисунке 2, а изображены ромбоэдрическая элементарная ячейка и гексагональная ячейка относительно атомов, составляющих структуру LN и LT. В таблице 1 приведены параметры решетки и объемы элементарной ячейки кристаллов для ромбоэдрического и гексагонального представлений для двух наиболее важных с технологической точки зрения составов – конгруэнтного и стехиометрического (см. ниже).

С целью избежать неоднозначности в настоящей работе принято (если не оговорено иное) использование прямоугольной декартовой системы координат, в которой оси X , Y и Z выбираются следующим образом:

– ось Z (в ранних работах – ось c) направлена вдоль оптической оси кристалла (направление $[111]$ по Миллеру в ромбоэдрическом представлении, $[0001]$ по Бравэ в гексагональном представлении), при этом за положительное направление оси Z в структуре кристаллов LN и LT обычно принимают направление вектора спонтанной поляризации кристалла;

– ось X (в ранних работах – ось a) совпадает с одним из трех эквивалентных векторов трансляции гексагональной ячейки (направления $[1\bar{1}0]$, $[01\bar{1}]$ и $[\bar{1}01]$ по Миллеру в ромбоэдрическом представлении, $[2\bar{1}\bar{1}0]$, $[\bar{1}2\bar{1}0]$ и $[\bar{1}\bar{1}20]$ по Бравэ в гексагональном представлении соответственно);

– ось Y выбирается таким образом, чтобы быть перпендикулярной осям X и Z , и векторный базис тройки осей XYZ образовывал правостороннюю систему координат (направления $[\bar{2}1\bar{2}]$, $[\bar{2}\bar{2}1]$ и $[1\bar{2}\bar{2}]$ по Миллеру в ромбоэдрическом представлении, $[1\bar{1}00]$, $[01\bar{1}0]$ и $[\bar{1}010]$ по Бравэ в гексагональном представлении соответственно).

Таблица 1 – Параметры решетки монокристаллов LN и LT при комнатной температуре

Параметр	Ниобат лития [27]	Танталат лития [39, 48]
ромбоэдрическая		
$a_{rh}, \text{Å}$	5,4957 (конгр.) 5,4922 (стех.)	5,4740 (Ta : Li = 1 в расплаве) [39] 5,4715 (стех.) [48]
α_{rh}	55° 53,2' (конгр.) 55° 53,3' (стех.)	56° 10,5' (Ta : Li = 1 в расплаве) [39] 56, 10,5' (стех.) [48]
$V_{rh}, \text{Å}^3$	106,1771 (конгр.) 105,9805 (стех.)	105,7074 (Ta : Li = 1 в расплаве) [39] 105,5747 (стех.) [48]
гексагональная		
$a_{hex}, \text{Å}$	5,150523 (конгр.) 5,147391 (стех.)	5,15428 (Ta : Li = 1 в расплаве) [39] 5,1523 (стех.) [48]
$c_{hex}, \text{Å}$	13,864961 (конгр.) 13,856137 (стех.)	13,78351 (Ta : Li = 1 в расплаве) [39] 13,7768 (стех.) [48]
$V_{hex} = 3 \cdot V_{rh}, \text{Å}^3$	318,5312 (конгр.) 317,9414 (стех.)	317,1221 (Ta : Li = 1 в расплаве) [39] 316,7242 (стех.) [48]

Для определенности в качестве оси X принято направление $[2\bar{1}\bar{1}0]$, оси Y – направление $[1\bar{1}00]$ (рисунок 2, б). При рассмотрении анизотропных физических свойств кристаллов, описываемых тензорными величинами, используется эта же система координат, причем оси X соответствует индекс 1, оси Y – индекс 2, оси Z – индекс 3 во всех кристаллофизических уравнениях, если не оговорено иное.

Такой выбор осей соответствует стандарту IEEE 176-1987 [49]¹ и позволяет однозначно определить кристаллографические срезы X, Y и Z (рисунок 2, в).

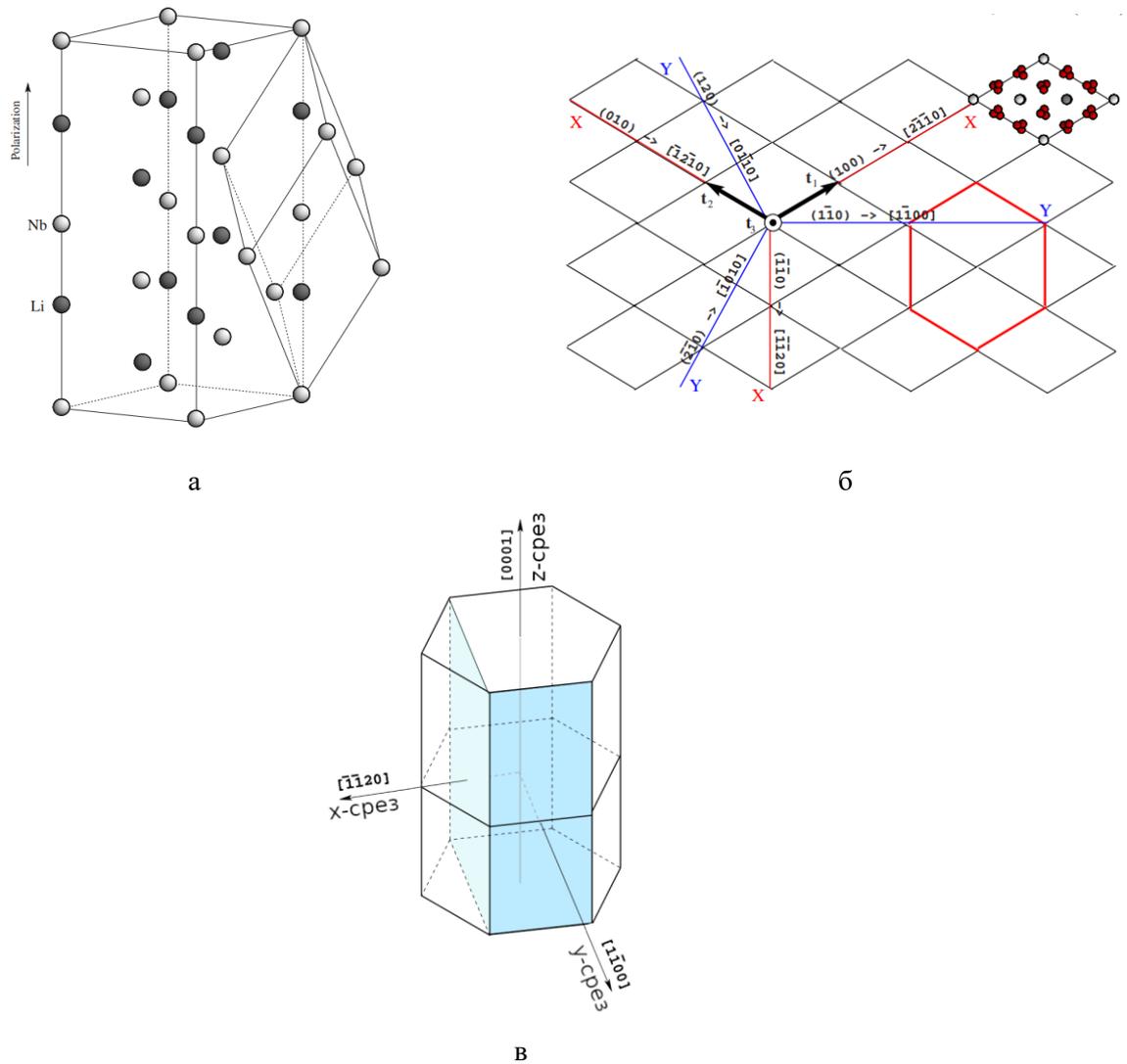


Рисунок 2 – Ромбоэдрическая элементарная ячейка LN и LT и её гексагональное представление – для простоты атомы кислорода не указаны (а), ориентация осей, используемых в настоящей работе, относительно ячейки кристалла симметрии $3m$ в гексагональном представлении (б) и соответствующие такому набору осей простые (не повернутые) кристаллографические срезы (в) [29]

Остальные широко используемые кристаллографические срезы LN и LT в подавляющем большинстве случаев образуются поворотом введенной системы координат вокруг оси X против часовой стрелки на угол θ и обозначаются $Y+\theta$, а индексы Бравэ соответствующей плоскости могут быть вычислены, как $(0\ 1\ \bar{1}\ \frac{-2 \cdot c_{hex} \cdot tg(\theta)}{\sqrt{3} \cdot a_{hex}})$, где a_{hex} и c_{hex} – параметры ячейки в гексагональном представлении.

¹ Стандарт [49] устанавливает, что у кристаллов симметрии $3m$ оси должны выбираться таким образом, чтобы пьезоэлектрические модули d_{33} и d_{22} были положительными, а оси X, Y и Z образовывали правостороннюю систему координат

Так, например, широко используемый срез $Y+128^\circ$ ниобата лития близок к кристаллографической плоскости с индексами $(01\bar{1}4)$. При этом Z -срезу кристалла в такой терминологии должен соответствовать $Y+90^\circ$ -срез (такое наименование Z -среза, однако, не используется на практике в связи с очевидным неудобством записи).

Обычно грань кристалла, для которой направление проекции вектора спонтанной поляризации \vec{P}_S на нормаль к этой грани совпадает с направлением самой нормали, называют положительной («positive face», или «+Z face», или «+c face»). В случае Z -среза положительная грань соответствует выходу из кристалла вектора спонтанной поляризации. Нормаль к отрицательной грани («negative face», или «-Z face», или «-c face»), антипараллельна вектору \vec{P}_S . Существует несколько способов экспериментально отличить друг от друга отрицательную и положительную поверхности (отметим, что эти же способы применяются для изучения макро- и микродоменной структуры кристаллов).

1. Деформация сжатия вдоль оси Z приводит к приближению катионов к их позициям в centrosymmetric фазе и уменьшению дипольного момента кристалла (пьезомодуль $d_{33} > 0$). Как следствие, положительная грань заряжается отрицательно [26]. На практике такая деформация может быть осуществлена при помощи легкого удара по исследуемой грани щупом осциллографа. В этом случае знак первой полуволны (соответствующей сжатию кристалла) на дисплее прибора будет совпадать со знаком заряда, индуцированного на поверхности кристалла, и противоположен знаку исследуемой грани. На том же принципе основана работа пьезотестера – прибора, специально сконструированного для определения знака поверхностного заряда при деформации и используемого в лабораторной и промышленной практике.

2. Нагрев кристалла также ведет к уменьшению величины дипольного момента кристалла (пироэлектрический коэффициент $p_3 < 0$ в кристаллах LN и LT) и, как следствие, возникновению на положительной грани отрицательного заряда вследствие пироэлектрического эффекта. На практике знак поверхности может быть определен по направлению тока, протекающего через чувствительный электромметр или амперметр при накоротко замкнутых полярных гранях [33].

3. Некоторые химические травители обладают селективным действием на положительную и отрицательную грани кристаллов LN и LT. Наиболее активно среди них проявляет себя плавиковая кислота, которую для снижения активности разбавляют азотной кислотой. В частности, показано что в растворе $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1 : 2$ (об.) травление отрицательной грани происходит более активно, чем положительной [50], а на самой отрицательной стороне появляются треугольные холмы, по форме граней которых можно также определить направления X и Y [51]. Скоростью травления можно управлять, изменяя степень разбавления раствора и его температуру [52]. Детальное исследование процесса химического травления граней ниобата лития проведено в работах [52, 53]. Считается, что селективное травление способно выявлять также грани $+Y$ ($1\bar{1}00$) и $-Y$ ($\bar{1}100$) [54], однако такое использование метода в технологической практике достаточно ограничено. Скорость травления LT по сравнению с LN гораздо ниже, поэтому качественная визуализация доменной структуры зачастую требует более длительных выдержек в травителе с использованием подогрева. Более подробное описание селективного травления с технологической точки зрения приведено в § 6.

Природа точечных дефектов в LN и LT, а также транспортные процессы, происходящие в кристаллах, неразрывно связаны с кристаллохимической структурой этих соединений. Многие закономерности могут быть качественно объяснены с точки зрения ионных радиусов компонентов, входящих в состав кристаллов, и размеров кислородных октаэдров, образующих «каркас» для катионной подрешетки. В таблице 2 приведены ионные радиусы ниобия, тантала, кислорода, лития в терминологии [55] для координационного числа 6 и случая оксидного кристалла.

Таблица 2 – Ионные радиусы элементов, входящих в состав кристаллов LN и LT (в скобках указано координационное число) [55]

Ион	Li ⁺ (VI)	Nb ⁵⁺ (VI)	Ta ⁵⁺ (VI)	O ²⁻ (VI)
Радиус, пм	76	64	64	140

Фактор толерантности Гольдшмидта для иона Li в LN и LT равен 0,748 (ионы Li достаточно велики и вызывают искажение октаэдрического окружения, структура перовскита нестабильна). Фактически, кристаллохимическая структура ниобата лития (и обычного, и ильменитного) может рассматриваться как производная от структуры корунда, в которой половина ионов алюминия заменены ионами лития, половина – ионами пентавалентного металла, и наблюдается послойное упорядочение двух типов катионов.

Существуют два подхода к рассмотрению кристаллохимической структуры кристаллов LN и LT, дополняющих друг друга. Первый предполагает сосуществование трех различных кислородных октаэдров с чередованием заполнения пустот согласно последовательности (1.1). Используя такое рассмотрение удобно описывать дефектную структуру и сегнетоэлектрические свойства кристаллов, в связи с чем этот подход является доминирующим в литературе. Другой подход подразумевает выделение только соприкасающихся вершинами октаэдров, образованных ионами Nb или Ta и шестью окружающими атомами кислорода. Каждый анион O принадлежит сразу двум октаэдрам, поэтому химическая формула одного октаэдра NbO₃ (TaO₃). Половина пустот между этими октаэдрами заполнена ионами Li, а половина – нет [56, 57]. Такой подход лучше соответствует характеру химических связей в LN и LT, т. к. ионы пентавалентного металла ковалентно связаны с анионной подрешеткой, а также позволяет проводить аналогии с оксидными сегнетоэлектриками с химической формулой ABO₃ (A, B – ионы металлов) и структурой перовскита. В настоящей работе используются оба подхода в зависимости от удобства анализа тех или иных свойств материала.

Результаты структурных исследований показывают, что размеры трех кислородных октаэдров – пустого, занятого атомом лития и занятого атомом ниобия (тантала) различаются между собой. В частности, в LN $\bar{m}_O : \bar{m}_{Li} : \bar{m}_{Nb} = 302,8 : 298,4 : 281,13$ (здесь в качестве \bar{m} обозначены среднеарифметические длины ребер соответствующих октаэдров), а характерные наименьшие расстояния Nb – O составляют 184,4 пм и 219,9 пм, расстояния Li – O 206,1 пм и 225,7 пм. Схожие соотношения наблюдаются и для кристаллов танталата лития. Таким образом, октаэдр, содержащий ион лития, имеет несколько больший размер, чем октаэдр, содержащий ион ниобия. Ион тантала в LT располагается ближе

к центру своего кислородного октаэдра, чем ион ниобия в LN, поэтому октаэдр NbO_6 более искажен, чем октаэдр TaO_6 .

На рисунке 3 и в таблице 3 приведены некоторые характерные для кристаллов LN и LT межзатомные расстояния и углы.

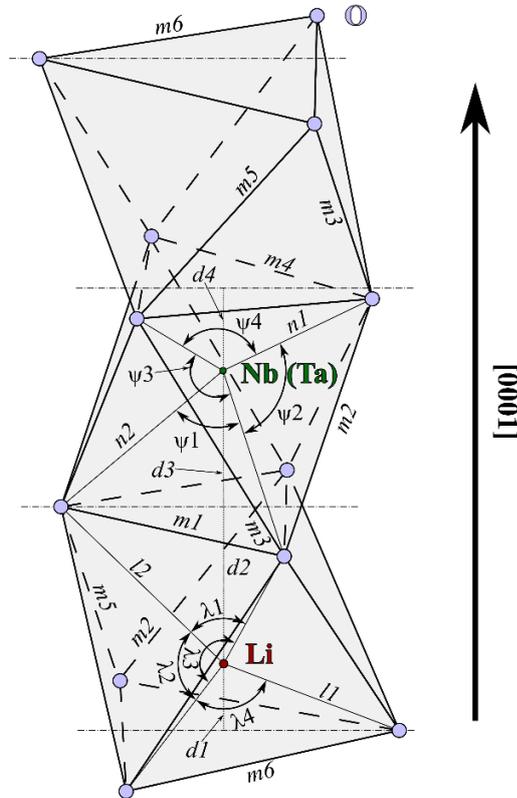


Рисунок 3 – Схема расположения ионов в кислородных октаэдрах; расстояния между атомами и углы приведены в таблице 3¹

С физико-химической точки зрения LN и LT являются двойными оксидами в квазибинарных системах $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Li}_2\text{O} - \text{Ta}_2\text{O}_5$ соответственно. В этих системах существует целый ряд соединений с различным соотношением концентраций оксидов лития, ниобия и тантала. Поэтому более корректными названиями соединений с химическими формулами LiNbO_3 и LiTaO_3 являются «метаниобат» лития и «метатанталат» лития соответственно, что подчеркивает различие их с другими соединениями, кристаллизующимися в обсуждаемых квазибинарных системах.

Стехиометрические кристаллы, соответствующие мольным соотношениям оксидов $\text{Li}_2\text{O} : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 50\% : 50\%$ (мол.) и $\text{Li}_2\text{O} : \text{Ta}_2\text{O}_5 = 50\% : 50\%$ (мол.), плавятся инконгруэнтно. Точка начала распада стехиометрического состава находится на температуре около 1170°C для LN [58] и около 1550°C для

¹ Ребра при основаниях октаэдров (кислородных плоскостей, перпендикулярных направлению спонтанной поляризации) образуют равносторонние треугольники, размеры боковых ребер чередуются при воображаемом обходе структуры по кругу (следует из соображений симметрии).

LT [59]. Выше этих температур начинается выделение жидкой фазы с избытком лития и обеднение по литию твердой фазы.

Таблица 3 – Некоторые характерные для кристаллов LN и LT межатомные расстояния и углы

Атомы	Обозначение на рисунке 3	Межатомные расстояния, пм		
		LN (конгр.) [60]	LN (стех.) [61]	LT (предположительно конгр.) [62]
Li–O	<i>l1</i>	206,1(3)	205,14(29)	204,1(10)
Li–O	<i>l2</i>	225,7(5)	225,37(60)	231(2)
Li–O (средн.)	–	215,9	215,26	217,6
Nb(Ta)–O	<i>n1</i>	184,4(2)	187,51(8)	191,1(14)
Nb(Ta)–O	<i>n2</i>	217,9(3)	212,01(9)	207,2(18)
Nb(Ta)–O (средн.)	–	201,2	199,76	199,15
O–O	<i>m1</i>	273,0(1)	272,47	272,7(2)
O–O	<i>m2</i>	280,4(5)	279,68	279(3)
O–O	<i>m3</i>	283,9(5)	283,13	283(3)
O–O	<i>m4</i>	287,2(1)	286,50	287,0(2)
O–O	<i>m5</i>	304,1(5)	303,48	304(3)
O–O	<i>m6</i>	335,9(1)	334,58	337,3(2)
Li–ближний слой O	$d1 = \sqrt{l1^2 - \frac{m6^2}{3}}$	69,8	69,05	61,10
Li–дальний слой O	$d2 = \sqrt{l2^2 - \frac{m1^2}{3}}$	161,5	161,38	169,03
Nb(Ta)–дальний слой O	$d3 = \sqrt{n2^2 - \frac{m1^2}{3}}$	150,5	142,13	134,70
Nb(Ta)–ближний слой O	$d4 = \sqrt{n1^2 - \frac{m4^2}{3}}$	80,7	88,31	95,20
		Углы между атомами, °		
O–Nb(Ta)–O (ребро <i>m1</i>)	$\psi1$	77,6(1)	79,97(4)	82,3
O–Nb(Ta)–O (ребро <i>m2</i>)	$\psi2$	88,0(1)	88,64(4)	88,8
O–Nb(Ta)–O (ребро <i>m3</i>)	$\psi3$	89,4(1)	90,04(4)	90,5
O–Nb(Ta)–O (ребро <i>m4</i>)	$\psi4$	102,3(1)	99,63(4)	97,3
O–Li–O (ребро <i>m1</i>)	$\lambda1$	74,8(2)	74,38(23)	72,4
O–Li–O (ребро <i>m2</i>)	$\lambda2$	80,9(1)	80,88(9)	79,5
O–Li–O (ребро <i>m5</i>)	$\lambda3$	89,4(1)	89,52(16)	88,4
O–Li–O (ребро <i>m6</i>)	$\lambda4$	109,2(2)	109,27(22)	111,4

Коэффициент распределения Li_2O между расплавом и кристаллом при выращивании LN линейно зависит от концентрации Li_2O в расплаве и равен единице только для конгруэнтного соотношения $\frac{C_{\text{Li}_2\text{O}}}{C_{\text{Nb}_2\text{O}_5}} = \frac{0,485}{0,515} \approx 0,942$. При $C_{\text{Li}_2\text{O}} > 0,485$ коэффициент распределения меньше единицы (кристалл обедняется по Li_2O относительно расплава), при $C_{\text{Li}_2\text{O}} < 0,485$ коэффициент распределения больше единицы (кристалл обогащается по Li_2O) [63].

Аналогичное поведение системы кристалл-расплав наблюдается при выращивании LT. Этот факт обуславливает сложность получения высококачественных монокристаллов стехиометрического состава и их высокую стоимость. В связи с этим в большинстве исследований и прикладных применений используют кристаллы LN и LT конгруэнтного состава. В системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ такому составу соответствует соотношение в исходной шихте $\text{Li}_2\text{O} : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 48,55 \% : 51,5 \%$ (мол.), а в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Ta}_2\text{O}_5$ – соотношение $\text{Li}_2\text{O} : \text{Ta}_2\text{O}_5 = 48,70 \% : 51,30 \%$ (мол.) по данным работы [64] и $\text{Li}_2\text{O} : \text{Ta}_2\text{O}_5 = 48,46 \% : 51,54 \%$ (мол.) по данным работы [65]. Следует отметить, что существует небольшой разброс в значениях соотношений концентраций оксидов, образующих LN и LT, соответствующих конгруэнтному составу. Среди причин этого факта называют неточность определения состава исходной шихты для выращивания кристаллов (например, оксид ниобия Nb_2O_5 может быть обеднен по кислороду вследствие одновременного существования нескольких полиморфных модификаций [66]), а также обеднение расплава при выращивании вследствие испарения из него оксида лития [2].

Таким образом, LN и LT являются фазами переменного состава и образуют широкие области гомогенности, что обуславливает возможность непрерывного изменения свойств кристаллов в широких пределах, и наоборот – контроля состава получаемых кристаллов с помощью измерения тех или иных физических характеристик.

Фазовая диаграмма квазибанаарной системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ была достаточно подробно исследована рядом авторов [25, 58, 67–72]. Установлено существование в ней еще трех соединений, кроме LN: $\text{Li}_2\text{Nb}_{28}\text{O}_{71}$ ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 14\text{Nb}_2\text{O}_5$), LiNb_3O_8 (т. н. триниобат лития $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$) и Li_3NbO_4 (т. н. ортониобат лития $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$) [71] (рисунок 4). Температура плавления конгруэнтного состава LN составляет 1253°C .

Отметим, что при охлаждении кристаллов LN однофазная область сужается, и, по некоторым данным, ниже определенной температуры конгруэнтный состав становится метастабильным. По данным различных авторов, температура начала распада конгруэнтного монокристалла на две фазы составляет от $\approx 600^\circ\text{C}$ (результат получен в [70] для порошков) до 900°C (температура растворения фазы LiNb_3O_8 на поверхности кристаллов [73]). Эти процессы, однако, могут быть также объяснены с точки зрения обеднения поверхности кристаллов по Li_2O вследствие аут-диффузии (см. § 4), и требуют осторожности в интерпретации.

Данные по фазовой диаграмме системы $\text{Li}_2\text{O} : \text{Ta}_2\text{O}_5$ в литературе представлены гораздо более скудно [59, 74–76], по-видимому, в связи с более высокой по сравнению с LN температурой плавления. Установлено существование в этой системе ещё как минимум двух соединений, кроме LiTaO_3 , фактически являющихся аналогами триниобата лития и ортониобата лития: LiTa_3O_8 (т. н. тританталат лития

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$) и Li_3TaO_4 (т. н. ортотанталат лития $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$) [77] Фактически наиболее подробный из предложенных вариантов диаграммы [59] является предварительным и составлен во-многом по аналогии с фазовой диаграммой LN, в связи с чем релевантность этого варианта может быть подвергнута сомнению (рисунок 5). Температура плавления конгруэнтного состава LT составляет 1630°C .

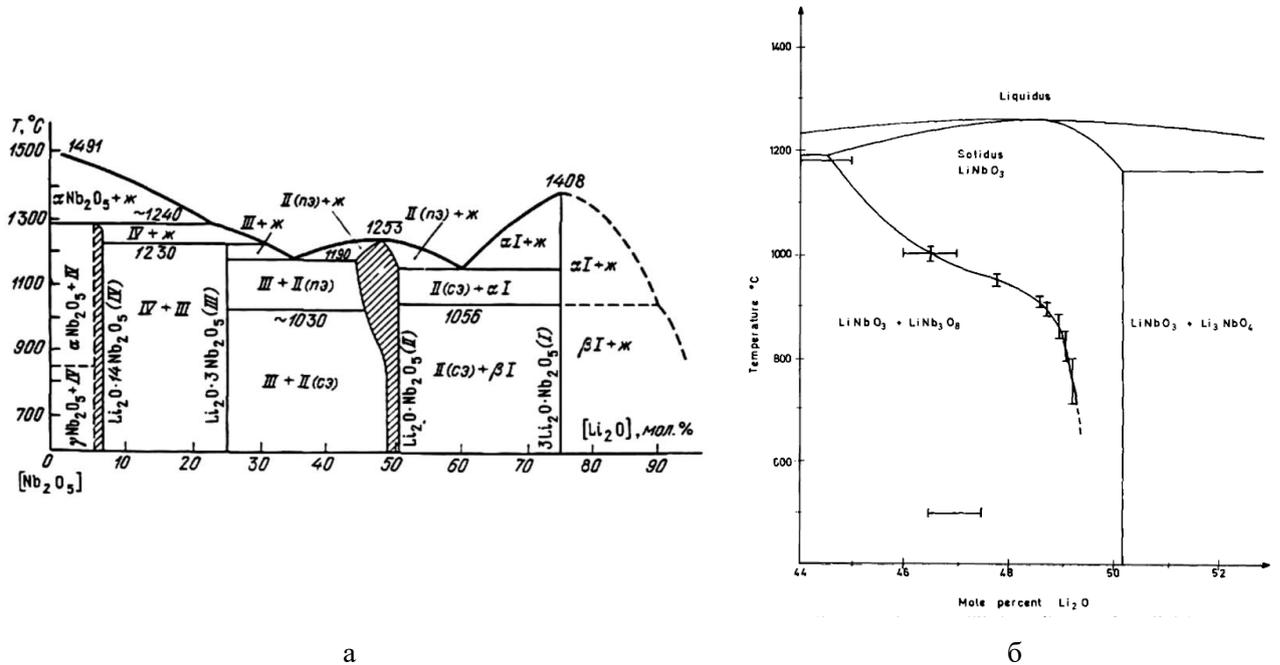


Рисунок 4 – Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ [25] (а) и увеличенное изображение области существования ниобата лития [58] (б)

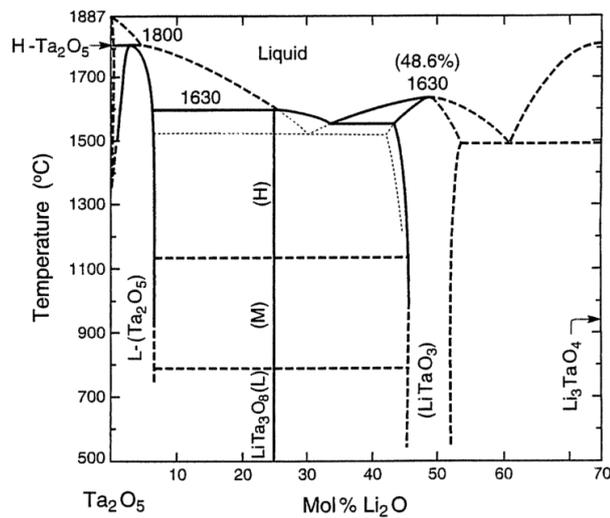


Рисунок 5 – Предварительный вариант фазовой диаграммы системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Ta}_2\text{O}_5$, предложенный в [59]

Родство кристаллов LN и LT обуславливает существование неограниченной растворимости в квазибинарной фазовой диаграмме $\text{LiNbO}_3 - \text{LiTaO}_3$, что еще больше расширяет возможности для создания материалов с заданными свойствами [78, 79]. Важнейшие характеристики, такие как, например,

температура Кюри, подчиняются правилу Вегарда, то есть зависят от соотношения концентраций LN : LT линейно или почти линейно.

LN и LT не являются чисто ионными соединениями. В частности, значительной степенью ковалентности обладают октаэдры NbO₆ и TaO₆, что подтверждается исследованиями с помощью ЯМР и коррелирует с взаимным положением ниобия и тантала в ряду электронейтральности металлов [79, 80]. Некоторые исследования указывают, что полярные ковалентные связи сохраняются и в расплаве: при температурах, на 100 К превышающих температуру плавления, обнаруживаются ионы Nb в октаэдрическом окружении [81]. Такой остаточный ближний порядок разрушается только после долгой выдержки при температуре, значительно превышающей температуру плавления [25, 81]. Эти экспериментальные данные позволяют предположить, что энергия образования вакансий по литию должна быть гораздо ниже энергии образования вакансий по ниобию или танталу (что также подтверждается полуэмпирическими расчетами [82, 83], см. также § 3). Как следствие, минимум на кривой зависимости свободной энергии материала от соотношения Li/Nb или Li/Ta, определяющий конгруэнтно кристаллизующийся состав, смещен в сторону недостатка лития [69].

Значительная протяженность области гомогенности в сторону обеднения состава по Li допускает возможность существования кристаллов LN и LT с молярным соотношением $\frac{C_{Li_2O}}{C_{Nb_2O_5}} = \frac{0.46}{0.54} = 0.85$ и даже менее. Такое значительное отклонение от стехиометрии неизбежно приводит к образованию большого количества точечных дефектов структуры, что, очевидно, не может не влиять на свойства кристаллов. Несмотря на то, что промышленные методы позволяют получать крупные кристаллы LN и LT конгруэнтного состава с высоким оптическим качеством и однородностью, ряд устройств требует использования менее дефектных кристаллов стехиометрического или близкого к нему состава [2, 84, 85]. В частности, у стехиометрических кристаллов по сравнению с конгруэнтными [86–92]:

- выше электрооптические коэффициенты;
- выше температура Кюри (у LN даже выше точки начала разложения стехиометрической фазы);
- ниже фотопроводимость;
- ниже электрическое поле переключения доменов;
- сильнее выражены электро- и нелинейнооптические свойства;
- слабее выражен фоторефрактивный эффект, выше лазерная стойкость;
- выше устойчивость к выпадению второй фазы при длительной выдержке при высоких температурах.

В отличие от конгруэнтных кристаллов, которые могут быть выращены по методу Чохральского из расплава с составом, соответствующим составу кристалла, получение стехиометрических кристаллов связано с рядом трудностей. Как было упомянуто выше, при использовании расплава, содержащего 50 % оксида лития и 50 % пентаоксида диниобия (дитантала), состав кристаллов в соответствии с фазовой диаграммой будет непрерывно изменяться в процессе роста. Это означает, что для выращивания стехиометрических кристаллов необходимо либо обеспечивать непрерывную подпитку расплава оксидом

лития, либо каким-то образом понижать температуру кристаллизации ниже точки распада стехиометрической фазы.

В качестве одного из возможных способов решения задачи выращивания кристаллов стехиометрического состава было предложено использование двойного тигля, во внутренней части которого содержится расплав, обогащенный оксидом лития (58.. 60 % (мол.) Li_2O), а во внешней – расплав стехиометрического состава [84, 93, 94]. Обмен веществом между расплавами происходит в такой конструкции через отверстие в дне внутреннего тигля. Во внешний тигель по мере выращивания кристалла поступает подпитка в виде гранул стехиометрического состава. Такой способ позволяет получать кристаллы LN и LT стехиометрического состава диаметром свыше 40 мм и длиной более 80 мм.

Другим способом получения кристаллов LN стехиометрического состава является использование раствора-расплава (т. н. флюс, англ. *flux*), содержащего до 12 % (мол.) оксида щелочного металла (K_2O , Na_2O , Rb_2O или Cs_2O) [32, 95–97]. Добавление этих веществ в шихту приводит к снижению температуры плавления расплава (для оксида калия – более чем на 150 °С) и смещению равновесия при кристаллизации в точку тройной фазовой диаграммы системы $\text{X}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ (X – щелочной металл), соответствующую стехиометрическому составу фазы LiNbO_3 . При этом в литературе отмечается, что вхождение примесей калия, рубидия или цезия в растущий кристалл минимально (в отличие от натрия, активно встраивающегося в решетку LN) [32, 97]. Кроме оксидов щелочных металлов, в качестве флюса могут быть использованы LiCl [98] и V_2O_5 [99–101].

Методы с использованием зонной плавки при соответствующем подборе состава шихты также могут быть использованы для получения кристаллов стехиометрического состава [102]. Недостатком метода является малый размер получаемых монокристаллов.

В лабораторной практике широкое распространение для получения стехиометрических кристаллов LN и LT получил отжиг небольших по размеру образцов конгруэнтного состава в атмосфере паров Li_2O (так называемый VTE-метод, англ. *vapor transport equilibration* – уравнивание (состава) массопереносом в газовой фазе). Метод изначально был предложен для изменения состава керамики титаната-цирконата свинца [103], и затем успешно применен к ниобату лития [72, 104] и танталату лития [64, 105]. Суть метода заключается в длительном (десятки и сотни часов) отжиге кристаллов в непосредственной близости (без соприкосновения) с поликристаллическим агломератом, содержащим концентрацию оксида лития, отличающуюся от таковой в кристалле. Масса такого агломерата значительно превышает массу образца. В первых работах VTE-процесс организовывали в тиглях, специально спеченных из смеси оксидов Li_2O и Nb_2O_5 , взятых в выбранном соотношении концентраций; образец подвешивали в тигле на платиновой проволоке [72], в более поздних работах смесь оксидов размещали в закрытом платиновом тигле в виде порошка, а обрабатываемый кристалл располагали над поверхностью последнего на платиновых столбиках [64, 106]; в ином варианте метода применяли закрытый корундовый тигель [105]. При термообработке происходит уравнивание состава кристалла и окружающей массы вещества с отличающейся концентрацией Li_2O посредством массопереноса через окружающую газовую фазу (воздух). VTE-метод позволяет получать как стехиометрические кристаллы, так и наоборот, дополнительно обедненные по оксиду лития от конгруэнтного состава толщиной до 3 мм.

Для упрощения процесса подготовки к VTE-отжигу вместо порошка ниобата лития требуемого состава в качестве шихты может быть использована смесь Li_2CO_3 с Al_2O_3 с понижением температуры процесса до $600\text{ }^\circ\text{C}$ [107]. При контакте такой шихты с кристаллом наблюдается повреждение поверхности образца и появление коричневого оттенка. Для борьбы с этими нежелательными эффектами образец может быть завернут в платиновую фольгу.

В литературе для обозначения стехиометрических кристаллов часто используют аббревиатуры SLN (англ. *stoichiometric lithium niobate* – стехиометрический ниобат лития) и SLT (англ. *stoichiometric lithium tantalate* – стехиометрический танталат лития). Эти наименования являются не очень удачными в связи с тем, что по сути получаемые кристаллы лишь приближаются по составу к стехиометрическим, а вследствие использования различных подходов при получении могут сильно отличаться друг от друга по фоновому примесному составу и однородности свойств. С этой точки зрения более уместно применение терминов NSLN и NSLT, где первая буква аббревиатуры обозначает английское слово «*near*» – «около», подчеркивая условность принадлежности таких кристаллов к стехиометрическим по составу.

Результаты, полученные в работе [108], показывают, что NSLN кристаллы, полученные VTE методом, обладают более высоким структурным совершенством по сравнению с образцами, выращенными из K_2O флюса или из расплава, обогащенного литием, однако максимальная толщина ограничена значением ≈ 1 мм. При этом кристаллы, выращенные из флюса, обладают лучшей стехиометричностью по сравнению с полученными из обогащенного литием расплава, однако более дефектны. Влияние способа получения кристаллов NSLN на свойства образцов обнаруживается, например, в различии параметров решетки кристаллов, выращенных из флюса, и полученных с помощью VTE [108].

При нагреве кристаллов LN параметр решетки a_{hex} монотонно возрастает, а зависимость параметра c_{hex} от температуры претерпевает максимум при $640\text{ }^\circ\text{C}$ в материале конгруэнтного состава и при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в материале стехиометрического состава. Характер температурной зависимости параметров решетки таков, что при фиксированной температуре объем гексагональной ячейки кристаллов LN конгруэнтного и стехиометрического составов практически одинаков [109, 110] (рисунок 6). Схожее поведение изменения параметров гексагональной элементарной ячейки наблюдается у кристаллов LT [111] (рисунок 7).

Таким образом, структура кристаллов LN и LT обнаруживает ряд характерных особенностей, без учета которых невозможен дальнейший анализ свойств этих соединений. Широкая область гомогенности, значительное количество дефектов в наиболее распространенных кристаллах конгруэнтного состава, возможность кристаллизации в centrosymmetric ильменитной фазе при низких температурах и немонотонное расширение вдоль оптической оси при нагреве приводят к необходимости уточнения всех возможных исходных параметров образцов, используемых в том или ином исследовании. Более того, зачастую прямое сравнение двух кристаллов одного и того же соединения может сталкиваться со значительными трудностями, связанными с сильной зависимостью свойств от метода получения.

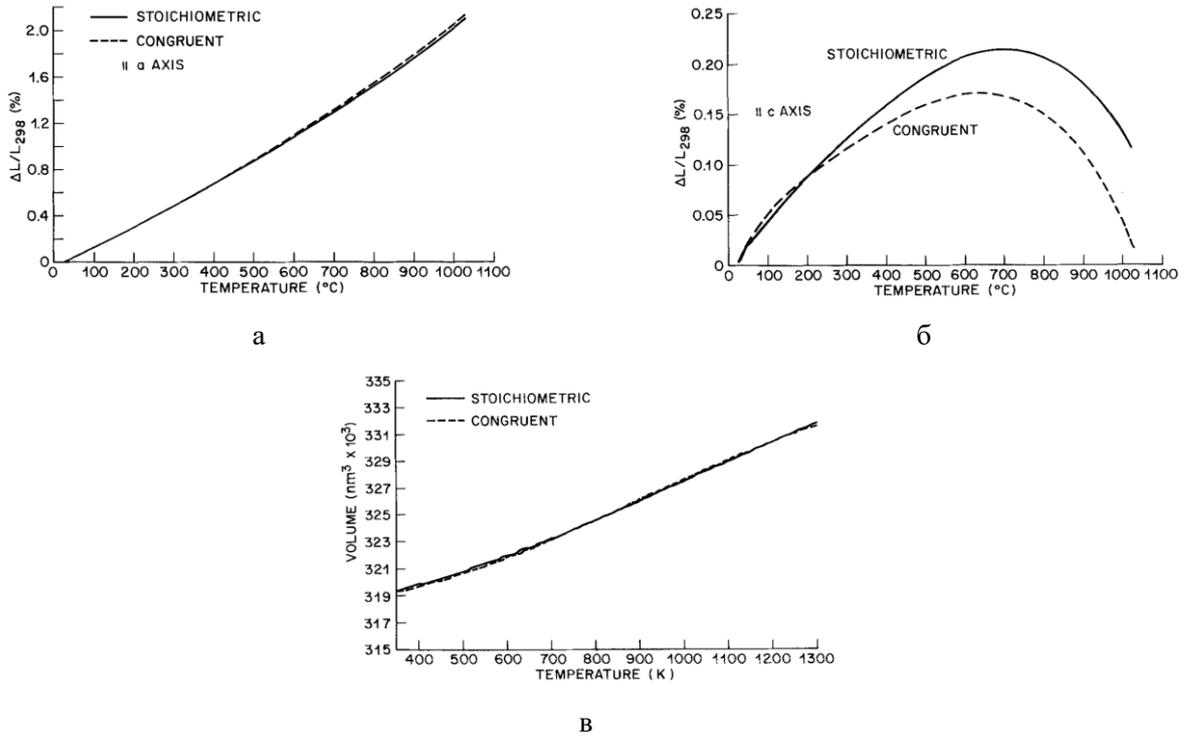


Рисунок 6 – Зависимости относительного удлинения вдоль осей *a* (а) и *c* (б), а также объема элементарной ячейки (гексагональной) (в) от температуры для кристаллов LN конгруэнтного и стехиометрического составов [109]

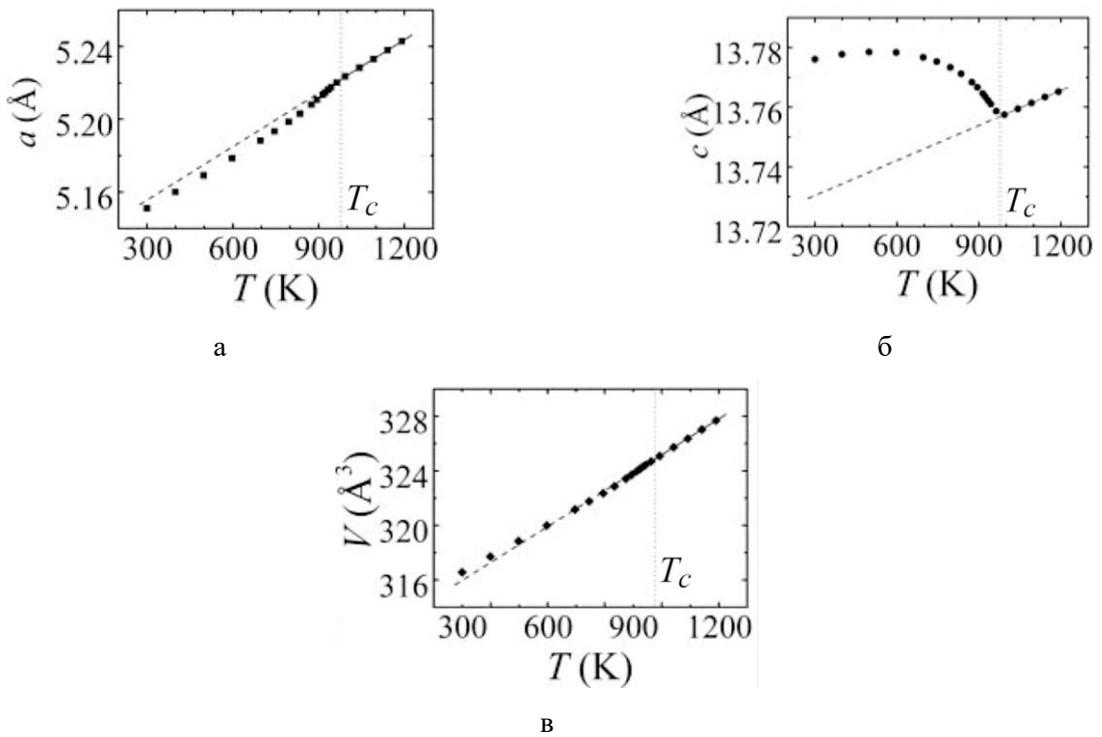


Рисунок 7 – Зависимости параметров решетки *a* (а) и *c* (б), а также объема элементарной ячейки (гексагональной) (в) от температуры кристаллов LT стехиометрического состава [111]

§ 2. Природа сегнетоэлектрических свойств и динамика фазового перехода

LN и LT являются одноосными сегнетоэлектриками. В сегнетоэлектрической низкотемпературной фазе возможно существование только двух различающихся направлений вектора спонтанной поляризации. При комнатной температуре катионы «устойчивы» в своих октаэдрах, для переключения доменной структуры необходимы электрические поля высокой напряженности (около 20 кВ/см для LN конгруэнтного состава), самопроизвольное локальное изменение доменной структуры (в пределах пары соседних кислородных октаэдров) вплоть до температуры Кюри возможно только при дефектообразовании или в процессе диффузии.

Электрическая поляризация кристаллов LN и LT обусловлена смещением вдоль полярной оси иона пентавалентного металла относительно центра своего кислородного октаэдра и иона лития относительно ближайшей кислородной плоскости в положительном направлении вектора P_S (см. рисунок 1, б), а также сопутствующим смещением электронной плотности. При этом вклад ионной составляющей в спонтанную поляризацию значительно превышает вклад электронной составляющей, а вклад смещений ионов пентавалентных металлов от их centrosимметричных позиций превышает вклад смещений лития [112]. Это контрастирует, например, с перовскитным сегнетоэлектриком $PbTiO_3$, у которого значительная часть поляризации обеспечивается парой электронов иона Pb^{2+} . Экспериментальные значения спонтанной поляризации кристаллов LN и LT, а также вклады смещений ионов пентавалентного металла P_S^{Me-O} и лития P_S^{Li-O} относительно centrosимметричных позиций представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Значения спонтанной поляризации кристаллов LN и LT

	LN	LT
	71 [113]	50 [113]
P_S , мкКл/см ²	80 ± 5 (конгр.) 80 ± 5 (стех.) [114] ¹ [114]	60 ± 3 (конгр.) 55 ± 3 (стех.) [90] [90]
P_S^{Me-O} , мкКл/см ²	43,1 (стех., 123 К) [112]	30,5 (стех., 123 К) [112]
P_S^{Li-O} , мкКл/см ²	21,6 (стех., 123 К) [112]	20,4 (стех., 123 К) [112]
$P_S^{ion} = P_S^{Me-O} + P_S^{Li-O}$, мкКл/см ²	64,7 (стех., 123 К) [112]	50,9 (стех., 123 К) [112]

Связи Nb–O, формируемые гибридизованными Nb (4d) – O (2p) орбиталями, проявляют большую степень ковалентности по сравнению со связями Ta–O, формируемыми гибридизованными Ta (5d) – O (2p) орбиталями [115]. Поэтому ион Nb сильнее смещен относительно центра своего кислородного октаэдра, чем ион Ta (0,35 Å и 0,2 Å при комнатной температуре для кристаллов конгруэнтного состава – см. таблицу 3), что говорит о большей степени искажения кислородного октаэдра [112]. Считается, что

¹ Слабо зависит от состава по результатам цитируемой работы [114].

различие в степени ковалентности связей между ионами пентавалентного металла и кислорода является главной причиной различий в спонтанной поляризации и температуре Кюри LN и LT [112, 115, 116]. Отметим, что с теми же причинами связывал различия между LN и LT Лайнс в своей пионерской работе [117], утверждая, однако, что связи в октаэдре TaO₆ являются, напротив, более ковалентными, чем в октаэдре NbO₆. Поэтому следует относиться критически к прямой корреляции ковалентности связей пентавалентного металла и кислорода с сегнетоэлектрическими свойствами соединения. Электронная плотность в обоих соединениях локализована вокруг октаэдров MeO₆. Литий при формировании структуры теряет единственный валентный электрон и остается связан с каркасом относительно слабой ионной связью, в связи с чем обладает достаточно высокой подвижностью в решетке [118].

Механизм сегнетоэлектрического фазового перехода (СФП) в кристаллах LN и LT являлся предметом многочисленных исследований в течение всего времени исследования этих соединений. Кристаллы LN и LT обладают высокими температурами ФП, что затрудняет интерпретацию экспериментальных результатов [116, 119].

На ранних этапах исследования LN и LT СФП в кристаллах в первую очередь связывали с положением иона лития – наиболее подвижного из ионов, составляющих кристаллическую решетку. Кроме иона Li, при переходе в параэлектрическую фазу в центросимметричном положении внутри своего кислородного октаэдра оказывается ион пентавалентного металла. Некоторая деформация кислородной подрешетки при этом обеспечивает устойчивость катионов в их положениях в параэлектрической фазе. Смещения иона Li вдоль оптической оси в центросимметричную позицию относительно положений при комнатной температуре составляют $\approx 0,7 \text{ \AA}$ и $\approx 0,6 \text{ \AA}$ в LN и LT соответственно, ионов Nb и Ta – $\approx 0,35 \text{ \AA}$ и $\approx 0,2 \text{ \AA}$. Параметры элементарной ячейки при этом скачком не меняются, что говорит о реализации СФП второго рода. Наблюдается монотонное возрастание параметра решетки a_{hex} , свидетельствующее об увеличении площади кислородных треугольников, перпендикулярных оптической оси, а также колоколообразное изменение параметра c_{hex} (см. рисунки 6 и 7).

Различают два типа СФП – смещения и «порядок-беспорядок».

В СФП типа смещения свободная энергия решетки имеет единственный глобальный минимум относительно перемещения атома (или атомов), определяющих сегнетоэлектрические свойства, в решетке при их тепловых колебаниях. В фононном спектре присутствует зависящая от температуры оптическая мода, квадрат частоты которой стремится к нулю при приближении к T_c по закону Кюри-Вейса (т. н. «мягкая» мода) [120]. Экспериментально мягкая мода может быть обнаружена, например, на рамановских и нейтронных спектрах кристаллов. Однако зачастую анализ спектров затруднен, т. к. неупругое рассеяние нейтронов имеет достаточно низкое частотное разрешение, а на рамановских спектрах может наблюдаться сложное поведение линий и нарушение правил отбора, связанное с дефектами или, например, с нарушением трансляционной инвариантности, связанным со статическим распределением потенциальных ям с двумя минимумами [121].

СФП типа «порядок-беспорядок» характеризуются потенциалом с двумя или более минимумами, глубиной $\gg kT$ при комнатной температуре. В этом случае в рамановских спектрах наряду с мягкой модой, частота которой уменьшается с ростом температуры, обнаруживается диффузная мода с

центральный пиком (дополнительным вкладом в релеевское рассеяние при нулевом рамановском сдвиге), а также наблюдается уширение некоторых спектральных линий. Частота мягкой моды при этом не уменьшается до нуля по закону Кюри-Вейса, как это имеет место в случае СФП типа смещения [122]. Диффузная мода связана со скачками между соседними минимумами потенциала и соответствует квазиэластичному рассеянию. Интенсивность центрального пика возрастает при приближении к температуре СФП. В случае СФП типа «порядок-беспорядок» кристалл выше точки Кюри является центросимметричным в термодинамически усредненном смысле, т. е. ионы, определяющие сегнетоэлектрические свойства, равновероятно распределены в собственных положениях низкотемпературной фазы (наблюдается т. н. «динамическое разупорядочение»).

Такое разделение СФП на два типа, однако, является условным. Достаточно редко реализуется ситуация, когда сегнетоэлектрический материал демонстрирует черты только одного типа СФП [123]. Кроме того, подрешетки, составляющие кристаллическую структуру, при фазовом превращении могут демонстрировать разное поведение в рамках одного материала. Более того, вдали от температуры СФП может наблюдаться «смягчение» отдельных вибрационных мод, в то время как около точки Кюри на спектрах возбуждается диффузная мода.

Можно выделить два возможных варианта поведения иона Li при переходе через точку Кюри в параэлектрическую фазу при неподвижном кислородном каркасе [30]:

- ион располагается в плоскости, образуемой атомами кислорода (статическое разупорядочение, СФП типа смещения);
- ион способен свободно перемещаться между двумя соседними кислородными октаэдрами и равновероятно распределяется между ними (динамическое равновесие, СФП типа «порядок-беспорядок»).

Аналогичные рассуждения могут быть распространены и на ион пятивалентного металла.

На заре теоретических исследований LN и LT рассматривались как сегнетоэлектрики с ФП типа смещения [117, 124] или чертами обоих типов СФП [125]. Ранние квантовомеханические расчеты фазового превращения в LT [126] продемонстрировали, что хорошее совпадение поведения диэлектрической проницаемости при СФП с экспериментальными данными достигается в случае описания иона Li, находящегося в трехъямном ангармоническом потенциале, глубины минимумов в котором отличаются при температурах ниже T_c , и позиция иона определяется нижним из них. По этим данным с повышением температуры среднее смещение иона Li относительно центросимметричного положения уменьшается, а при температуре Кюри ион делокализуется между двумя соседними октаэдрами. Это соответствует смешанному типу СФП, сочетающего черты СФП типа смещения и СФП типа «порядок-беспорядок».

Дальнейший анализ экспериментальных результатов с привлечением феноменологической теории фазовых переходов Ландау показал, что более вероятным является фазовый переход типа «порядок-беспорядок» [127]. Позднее расчеты методом линейаризованных присоединенных плоских волн (LAPW), показали, что выигрыш в энергии при СФП не определяется лишь перемещением Li внутри собственного октаэдра, а связан с коллективным перемещением ионов Li и O относительно иона переходного металла.

Более того, согласно расчетам [128], потенциальный рельеф параметра порядка связан в первую очередь с гибридизацией орбиталей между ионами Nb (Ta) и O, фазовый переход в анионной подрешетке имеет тип «порядок-беспорядок», а смещение ионов Li в сегнетофазе от их centrosимметричных позиций является следствием изменения конфигурации кислородных октаэдров. Таким образом, ионы лития скорее перемещаются в позиции, определяемые взаимным расположением подрешеток кислорода и пятивалентного металла, нежели сами в значительной степени отвечают за сегнетоэлектрические свойства LN и LT [128]. Было также установлено, что в LN и LT потенциальный рельеф для иона Li двухъямный, а сегнетоэлектрическая нестабильность при фазовом переходе схожа с таковой в перовскитах KTaO_3 и KNbO_3 [128, 129]. Дальнейшее моделирование методом Кона-Шэма в рамках приближения локальной плотности (LDA) подтвердило эти результаты [130]. Эксперименты по изучению градиента электрического поля вблизи иона лития [131] также согласуются с выводами, сделанными в пионерской работе [128].

Рассмотрение смещений ионов лития из полуэмпирических соображений поддерживает теорию о разупорядочении литиевой подрешетки при СФП [132, 133] и переходе типа смещения в подрешетке переходного металла [132]. При этом можно выделить три характерных состояния кристаллической структуры [134]. При достаточно низких температурах (в области комнатной) ионы Nb (Ta) и Li смещены от своих centrosимметричных позиций. Повышение температуры до значений $[T_c - (150.. 100)]$ К должно приводить к смещению катиона переходного металла в позицию, близкую к центру кислородного октаэдра (centrosимметричное положение), в то время как ион Li все еще находится в более глубоком минимуме двухъямного потенциала. В данном случае снова наблюдается хорошее качественное согласование с результатами экспериментальных работ [110] и [111], указывающих на появление признаков перестройки решетки при температурах значительно ниже точки СФП. Выше T_c ионы Li обретают возможность перемещаться между октаэдрами, вследствие чего происходит переход в параэлектрическую фазу. Близкий результат был получен с использованием *ab initio* моделирования методом проекционно-присоединенных волн (PAW) [135].

Однако уточненные [115, 136] результаты расчета перемещений катионов PAW-методом не подтвердили наличия некоторого промежуточного состояния подрешетки пятивалентного иона ниже точки Кюри. Более того, было показано, что распределение вероятности положения Nb (Ta) в виде широкого колокола, полученное в [134, 135], лучше описывается суммой двух близких друг к другу узких распределений (рисунок 8), т. е. катион пятивалентного металла сам по себе может находиться в двухъямном потенциале, а его поведение выше T_c соответствует СФП типа «порядок-беспорядок», как и в случае иона Li [115]. Распределения вероятности положения катионов в LN и LT для разных температур, полученные PAW-моделированием в работе [115], представлены на рисунке 9.

Так как LN и LT являются одноосными сегнетоэлектриками, и исчезновение сегнетоэлектрических свойств при СФП связано с перестройкой решетки в направлении полярной оси, логично предположить, что мягкая мода будет возбуждаться в кристалле при воздействии на него электромагнитным излучением, поляризованным вдоль оптической оси. Согласно правилам отбора при такой геометрии в кристаллах LN и LT оптически активными в инфракрасном диапазоне являются моды,

имеющие неприводимые представления симметрии A_1 в сегнетоэлектрической фазе и A_{2u} в параэлектрической фазе. Понижение симметрии при СФП, связанном с охлаждением, «переводит» моды A_{2u} в моды A_1 [137]. Эти моды ответственны за сегнетоэлектрические свойства и являются мягкими. Ассоциируемый с наиболее мягкой модой фонон A_1 (TO_1) соответствует колебаниям ионов ниобия (тантала) в противофазе с ионами кислорода вдоль оси c при почти неподвижном ионе лития [138–140].

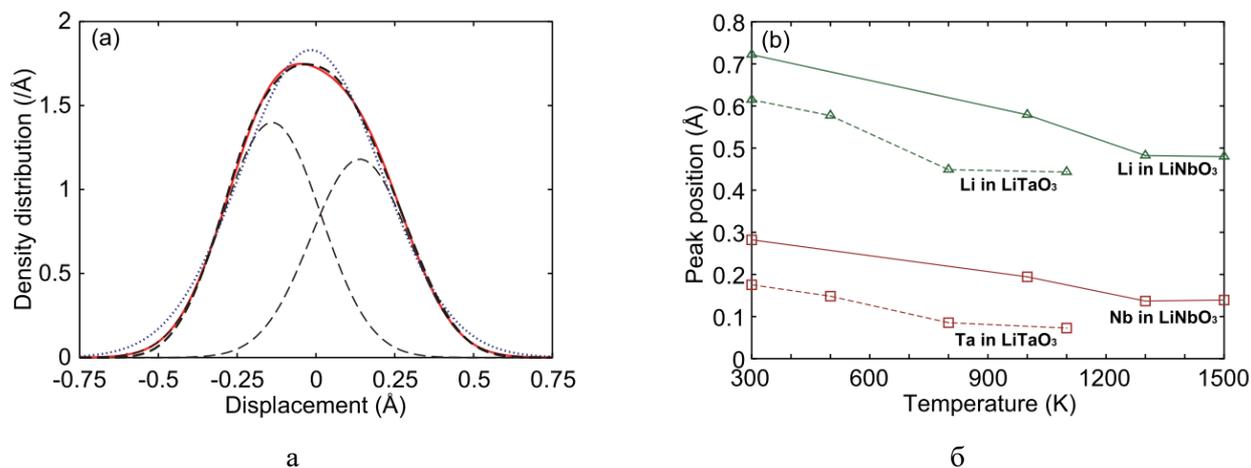


Рисунок 8 – а) аппроксимация распределения вероятности положения иона Nb в LN вокруг центросимметричной позиции при температуре 1500 К (красная сплошная линия) одним гауссовым пиком (пунктирная линия) и двумя гауссовыми пиками (штриховые линии, сумма представлена толстой штриховой линией); б) температурная зависимость смещений максимумов вероятности положения катионов в LN и LT от их центросимметричного положения в приближении двухъямного потенциала и СФП типа «порядок-беспорядок» – результаты *ab initio* моделирования [115]

Ранние исследования температурных зависимостей показателей преломления кристаллов LN и LT показали, что в этих веществах при переходе через точку Кюри происходит СФП второго рода [141]. Температурные зависимости рамановских спектров показали, что при нагреве частота моды A_1 (TO_1) уменьшается, пересекая полосу моды E (TO_1) [142]. Авторам не удалось проследить смягчение моды до нуля при СФП из-за ее размытия и пересечения с другими пиками, однако фазовое превращение было интерпретировано как переход типа смещения, аналогичный переходам в оксидных перовскитах. Схожий результат был получен для температурной зависимости мнимой части диэлектрической постоянной [143]. Однако последующие результаты исследования неупругого рассеяния нейтронов не обнаружили полного размягчения сегнетоэлектрической фононной моды в LN, что свидетельствует против СФП типа смещения [144]. Наиболее быстро смягчающаяся с ростом температуры мода A_1 (TO_1) скорее размывается вследствие демпфирования колебаний, нежели смещается в точку с нулевой частотой [145].

Необходимо отметить, что в связи с меньшей температурой Кюри изучение мягких мод в кристаллах LT проще, чем в LN. При этом результаты часто автоматически экстраполируются на LN, как и в случае многих других свойств. Зачастую это оправданно, т. к. полосы одинаковых мод в двух различных материалах расположены достаточно близко [146], а температурные зависимости ширины

мягкой моды A_1 (TO_1) в кристаллах LN и LT приблизительно ложатся на одну зависимость [147]. Исследования рамановских спектров кристаллов LT вблизи нулевого волнового вектора, а также дисперсии поляритонов симметрии A_1 (Z) вблизи точки Кюри также показали, что при СФП, скорее всего, имеет место исчезновение дальнего порядка вдоль оси c . В рамановских спектрах обнаруживается центральная мода (квазиупругое рассеяние), форма которой может быть описана дебаевским законом релаксации. При комнатной температуре центральная мода почти отсутствует; с увеличением температуры, начиная с 427 °С, интенсивность и ширина полосы увеличиваются (возрастает постоянная времени релаксации) [120, 148]. Выше T_c пик квазиупругого рассеяния с ростом температуры сужается [147].

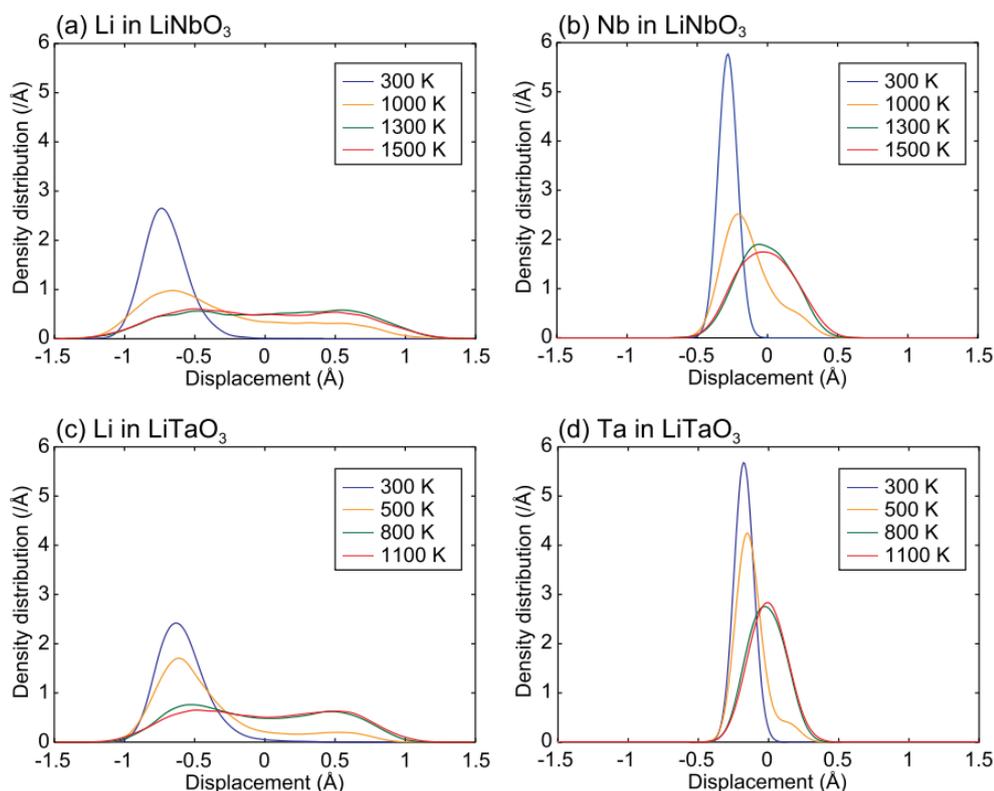


Рисунок 9 – Результаты *ab initio* моделирования распределений вероятности положения катионов в LN и LT относительно позиции в centrosимметричной фазе (ноль горизонтальной координаты) при различных температурах (в расчетах полагали T_c (LN)=1483 K, T_c (LT)=938 K) [115]

Аналогичное квазиупругое рассеяние наблюдается на рамановских спектрах кристаллов LN, причем в образцах стехиометрического состава полоса при тех же температурах уже, чем в конгруэнтных кристаллах [145]. В работе [149] было экспериментально показано, что в LT при нагреве сегнетоэлектрической фазы имеет место сдвиг центров полос рамановского рассеяния в сторону нуля («смягчение») всех мод спектра, кроме трех (E (TO_7), E (TO_4), E (TO_1)). При дальнейшем нагреве после СФП в параэлектрической смягчаются три колебательные моды (E_g (382 cm^{-1}), E_g (463 cm^{-1}) и A_{1g} (356 cm^{-1})). Однако ни одна из этих мод не деградирует до нуля при ФП. Все приведенные выше результаты говорят в пользу того, что в LT происходит СФП типа «порядок-беспорядок». Аналогично кристаллам

LN, в LT ширина линии фонона A_1 (TO_1) увеличивается с повышением температуры, достигая сингулярности при СФП; уширение линии может быть связано со значительным демпфированием этой моды из-за взаимодействия с точечными дефектами решетки [147].

Анализ результатов дифракции нейтронов показывает, что с моделью фазового перехода типа смещения хорошо согласуется только температурная зависимость параметра порядка, связанного с положением иона Nb (Ta) [81]. Одновременно с этим размытие плотности вероятности положения иона Li вокруг возможных положений в соседних октаэдрах настолько велико, что становится затруднительным отличить переход типа смещения от перехода «порядок-беспорядок» [110]. Еще одним подтверждением разупорядочения литиевой подрешетки и размещения некоторого количества ионов лития в структурно пустых октаэдрах при приближении СФП является уширение с ростом температуры функций возмущения, полученных в кристаллах LT методом спектроскопии возмущенных угловых корреляций изотопами ^{181}Hf [150].

Приведенные выше рассуждения во многом подтверждаются данными синхротронных исследований кристаллов SLT при различных температурах [111]. На рисунке 10 изображены распределения электронной плотности в кристалле LT в сегнетоэлектрической фазе при 123 К и в параэлектрической фазе при 1050 К. Очевидно наличие выше точки Кюри двух предпочтительных положений иона Li, между которыми распределена электронная плотность.

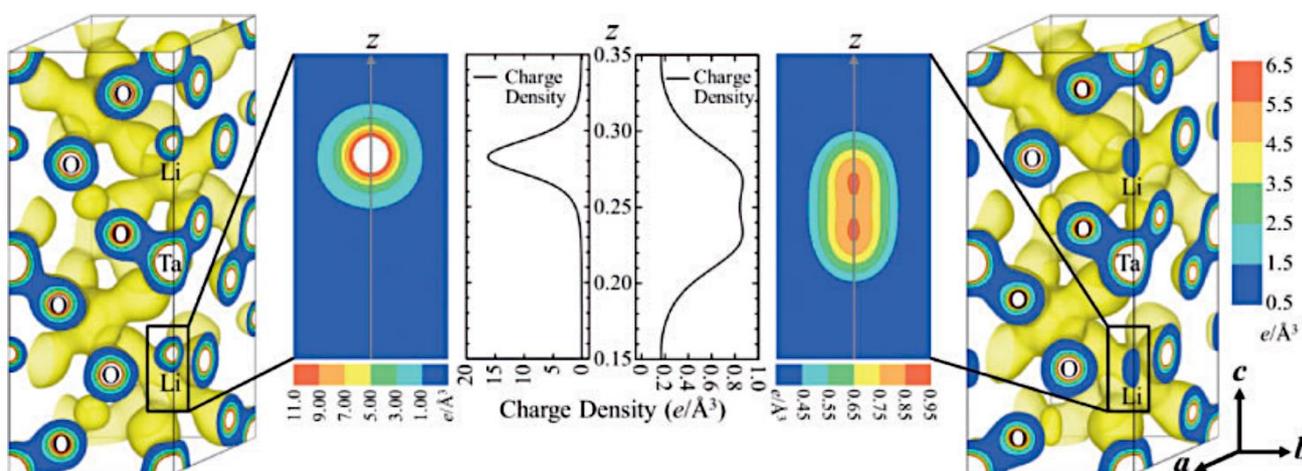


Рисунок 10 – Распределения электронной плотности в окрестности иона Li в кристалле SLT в сегнетоэлектрической фазе при 123 К (слева) и параэлектрической фазе при 1050 К (справа) [111]

Интересно, что при охлаждении после перехода в сегнетоэлектрическую фазу ионы Li не сразу, а постепенно упорядочиваются в одном из октаэдров, и полностью «фиксируются» лишь при низких температурах. По данным работы [151] при 294 К до 6 % ионов лития могут находиться в октаэдре, не соответствующем макроскопической доменной структуре (условные дефекты Li_\square), и полное упорядочение наступает лишь при криогенных температурах. Это свидетельствует о протяженности СФП (как минимум по подрешетке лития) в достаточно широком диапазоне температур, температура Кюри в данном случае лишь является порогом полного разупорядочения. Такое поведение решетки хорошо

согласуется с результатами работы [110], в которой было экспериментально установлено, что первые признаки СФП обнаруживаются еще до достижения кристаллом температуры Кюри. «Средняя» координата отдельных разупорядоченных ионов Li внутри собственных октаэдров вдоль оси z практически не изменяется во всем интервале исследованных в [111] температур. Положения атомов O также изменяются при охлаждении, что приводит к изменению расстояний Ta–O, а также увеличению спонтанной поляризации (рисунок 11).

Таким образом, результаты работы [111] подтвердили, что ФП в LT является переходом типа «порядок-беспорядок» по отношению к катиону Li, и не обнаружили разупорядочения в параэлектрической фазе по отношению к катиону Ta. Отсутствие свидетельства разупорядочения по отношению к Ta, однако, не противоречит расчетным данным работы [115]: как упоминалось ранее, расстояние между соседними положениями катиона переходного металла может быть настолько мало, что два соседних пика сливаются в один широкий без видимой возможности разделить их традиционными рентгенодифракционными методами исследования.

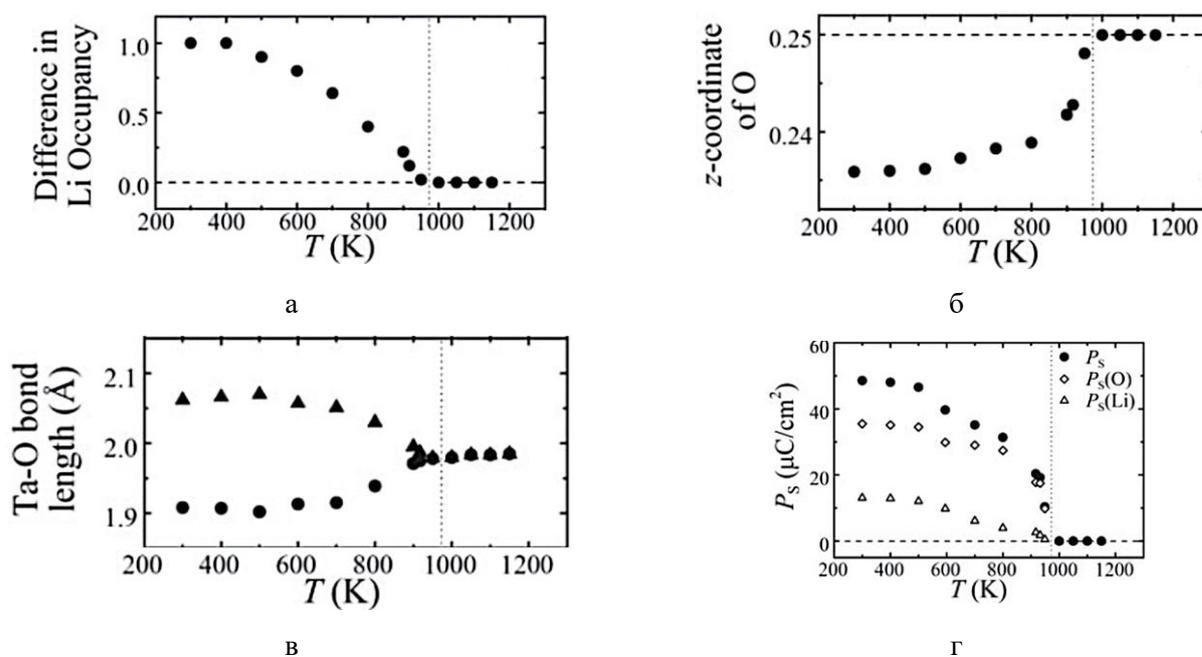


Рисунок 11 – Зависимости от температуры: а) заселенности положений лития в октаэдрах, соответствующей монодоменному состоянию; б) координаты кислородного слоя; в) длины связи Ta–O; г) спонтанной поляризации (координата катиона Ta принята за точку отсчета дипольных моментов Ta–O и Ta–Li, P_S^{Ta-O} и P_S^{Li-O} формально эквивалентны по модулю значениям из таблицы 4) [111]

Таким образом, с учетом экспериментальных данных и результатов моделирования, динамика СФП в кристаллах LN и LT может быть описана следующим образом. При низких температурах кристалл является «замороженным» сегнетоэлектриком с катионами Li и Nb (Ta), находящимися каждый в одном из глубоких минимумов двухъямного потенциального рельефа, соответствующих нецентросимметричной позиции. Природа глубоких потенциальных ям связана с гибридизацией d -состояний ионов переходного

металла и *p*-состояний кислорода, т. е. потенциальный рельеф определяется в основном октаэдрами NbO₆ (TaO₆), с которыми достаточно слабо связаны ионы Li [128, 129].

При повышении температуры анионы O начинают приближаться к иону переходного металла с одновременным разворотом кислородных октаэдров в плоскости, перпендикулярной оси *c* и увеличением площади треугольника, разделяющего пустые структурные октаэдры и октаэдры, содержащие ион Li. Это приводит к тому, что глубина потенциальных ям уменьшается, а энергия колебаний катионов в своих позициях в кислородных октаэдрах возрастает, что приводит к «размытию» пространственного распределения вероятности положения катиона, появлению симметрично расположенного сателлита и смещению основного пика в сторону положения в парафазе. Ионы лития начинают частично заполнять пустые октаэдры, причем с ростом температуры вероятность перескока иона в соседний октаэдр возрастает. С точки зрения дефектообразования такие ионы могут рассматриваться как дефекты Li_□, локально уменьшающие дипольный момент кристалла.

В непосредственной близости от температуры Кюри распределение вероятности для иона Li сильно размывается, но имеет, тем не менее, два явных максимума. Достаточно большая концентрация ионов Li оказывается в соседнем октаэдре, что приводит к сильному уменьшению спонтанной поляризации кристалла. Распределения для ионов переходного металла имеют единственный максимум, связанный либо со смещением катиона Nb (Ta) в центросимметричную позицию, либо с перескоками между двумя соседними близкими положениями, аналогично иону Li. Необходимо отметить, что достаточно близкое положение пиков пространственного распределения вероятности для катиона пятивалентного металла не позволяет различить СФП типа смещения от СФП типа «порядок-беспорядок». Это хорошо согласуется с результатами экспериментов по дифракции нейтронов в LN при высоких температурах [110], когда из четырех структурных параметров порядка только связанный с ионом Nb проявлял признаки СФП типа смещения.

При переходе через точку Кюри вероятности нахождения ионов Li и Nb (Ta) с одной и другой стороны от центросимметричной позиции становятся равными или почти¹ равными. Площадь треугольника, разделяющего соседние позиции с Li и □, становится достаточно большой для того, чтобы ион Li беспрепятственно перемещался между октаэдрами и не мог быть стабилен в кислородном слое.

Следовательно, СФП можно охарактеризовать, как переход второго рода:

- типа «порядок-беспорядок» относительно положения иона Li;
- типа «порядок-беспорядок» или типа смещения относительно положения катиона переходного металла Nb (Ta);
- типа «порядок-беспорядок» относительно положений кислорода, подстраивающихся под перемещения в катионной подрешетке.

¹ По данным расчетов из [115] даже в параэлектрической фазе остается некоторая асимметрия распределения вероятности положения катионов пятивалентного металла относительно центросимметричной позиции за счет разной высоты составляющих пиков распределения вероятности отдельных положений. При этом колебания катионов Li и Nb (Ta) всегда синхронны, что делает структуру в среднем центросимметричной.

При этом не исключена сильная скоррелированность в тепловых колебаниях катионов Li и Nb (Ta), предсказанная в работе [115].

В заключение отметим, что значительное количество экспериментальных результатов, подтверждающих представленные выводы, получено на кристаллах LT и, строго говоря, не может быть напрямую перенесено на LN. Однако более высокие коэффициенты диффузии в LN при температуре СФП интуитивно должны приводить к еще более интенсивному разупорядочению в литиевой подрешетке и с большей убедительностью подтверждать механизм «порядок-беспорядок», как минимум, для литиевой подрешетки.

§ 3. Дефекты в монокристаллах

Составы $\text{Li}_2\text{O} + \text{Nb}_2\text{O}_5$ (Ta_2O_5) кристаллизуются в структуру ниобата лития в достаточно широком диапазоне возможных соотношений мольных концентраций $C_{\text{Li}_2\text{O}}/C_{\text{Me}_2\text{O}_5}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}$), образуя в общем случае соединения $\text{Li}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ и $\text{Li}_x\text{Ta}_y\text{O}_z$. Отклонение от стехиометрии LN (LT) в сторону недостатка лития может достигать 4.. 5 %, особенно при приближении к температуре плавления (см. рисунки 4 и 5), а в приповерхностных слоях отношение концентраций Li/Nb может падать ниже 0,32 [152] и сильно зависит от ориентации и предшествующей химико-механической обработки поверхности [153] (глубина аморфизированного слоя после полировки может достигать нескольких десятков нанометров, нарушенного деформированного слоя – долей микрометров [73], поверхностный литий может выщелачиваться в деионизованной воде [154, 155]). Обеднение состава по пятивалентному оксиду Me_2O_5 с сохранением кристаллической структуры ниобата лития практически не наблюдается, поэтому область гомогенности на фазовой диаграмме сильно асимметрична относительно стехиометрической концентрации. Обычно это связывают с тем, что химические связи между катионом пятивалентного металла и кислородом сильнее, чем связи Li – O [156].

Очевидно, что при формировании кристаллов нестехиометрического состава в них должно образовываться значительное количество точечных дефектов. При этом формирование дефектов, связанных с обеднением состава по литию, происходит в кристаллах LN и LT не только при выращивании, но и при термообработке в атмосфере с низким парциальным давлением Li_2O , в том числе на воздухе (т. н. аут-диффузия Li_2O , см. § 4). Профиль концентрации оксида лития, формирующийся в объеме кристалла в процессе такого аут-диффузионного отжига способен оказывать влияние на оптические и транспортные свойства LN и LT, а также на доменную структуру и динамику переключения доменов (см. главу 2). Так, при изменении состава от конгруэнтного к стехиометрическому коэрцитивное электрическое поле при комнатной температуре уменьшается почти на порядок [157].

Другим важным свойством кристаллов LN и LT является их способность изменять окраску (чернеть) при отжиге в атмосфере с низким парциальным давлением кислорода за счет образования оптически активных дефектов. Такой отжиг в литературе часто называют восстановительным,

подразумеваемая аут-диффузию кислорода из материала, а кристаллы, прошедшие такой отжиг – «восстановленными» или «зачерненными» (англ. *reduced (black) LN* и *LT*). Кристаллы, прошедшие восстановительный отжиг, обладают повышенной электропроводностью, что может использоваться для уменьшения влияния пироэлектрического эффекта в приборах на основе LN и LT работающих, например, на поверхностных акустических волнах в условиях перепадов температур [158–160]. В связи с этим следует различать дефектные структуры кристаллов *as-grown* (выращенных, в подавляющем большинстве случаев на воздухе) и отожженных в восстановительных условиях.

Без учета процессов дефектообразования невозможно с достаточной точностью установить реальные коэффициенты x , y и z и их взаимную связь в химических формулах $\text{Li}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ и $\text{Li}_x\text{Ta}_y\text{O}_z$ нестехиометрических LN и LT. Влияние дефектности кристалла на транспортные свойства и доменную структуру требует детального анализа имеющихся экспериментальных и теоретических данных о собственных точечных дефектах и моделях их образования.

За годы исследований LN и LT предложено несколько моделей, описывающих дефектную структуру кристаллов, образующуюся в результате обеднения по Li_2O при выращивании на воздухе. Ещё в первых опытах по построению фазовой диаграммы системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ и измерению плотности кристаллов, выращенных из шихты с различным отношением концентраций исходных оксидов, было установлено, что наблюдаемый избыток ниобия в образцах нестехиометрического состава не может быть объяснён междоузельными дефектами Nb_i [68]. Действительно, структура LN является достаточно плотноупакованной, и единственным междоузлем, которое могло бы быть занято атомом ниобия, является вакантный кислородный октаэдр, размещение внутри которого скорее эквивалентно образованию дефекта замещения Nb_{Li} , нежели междоузельного Nb_i . Кроме того, при температурах кристаллизации LN и LT обладают центросимметричной $\bar{3}m$ -структурой, практически не допускающей размещение крупных катионов вроде Li или Nb в междоузлиях. Расчеты из первых принципов также показывают, что образование пар Френкеля в нестехиометрических кристаллах маловероятно [161] из-за большой энергии формирования единичного дефекта. Следовательно, нестехиометричность кристаллов должна быть связана с вакансиями V_{Li} , V_{Nb} , дефектами замещения Nb_{Li} , их кластерами, а также возможными дефектами в анионной подрешетке, необходимыми для сохранения электронейтральности.

Формирование точечного дефекта вызывает изменение свободной энергии кристалла. Это изменение может быть положительным или отрицательным, во втором случае формирование дефекта энергетически выгодно. С термодинамической точки зрения формирование в кристалле дефекта с зарядом q равносильно появлению добавки $+q\mu_F$ к энергии образования по сравнению с нейтральным точечным дефектом [161] (здесь μ_F – химический потенциал по электрону, численно равный энергии уровня Ферми в запрещенной зоне). Отсюда следует, что существует прямая взаимосвязь между положением уровня Ферми, изменением свободной энергии при формировании того или иного типа дефектов и зарядовым состоянием дефекта. Поэтому в зависимости от положения уровня Ферми в кристалле, вообще говоря, могут оказываться энергетически выгодными различные типы заряженных дефектов. Если принять, что в беспримесном и бездефектном стехиометрическом LN уровень Ферми расположен посередине

запрещенной зоны, энергетически предпочтительными зарядами простых точечных дефектов являются V_{Li}' , $V_{Nb}^{5'}$, $V_O^{2\bullet}$, $Nb_{Li}^{4\bullet}$, Li_i^\bullet , $Nb_i^{4\bullet}$ и $O_i^{2\bullet}$ [163].

При описании отклонения от стехиометрического состава могут быть применены различные подходы, что зачастую усложняет анализ литературы по дефектным моделям LN и LT. В терминологии концентраций исходных элементарных оксидов формирование соединений LN и LT при отсутствии потерь в другие фазы может быть описано формулой:

$$\frac{1-\delta}{2}Li_2O + \frac{1+\delta}{2}Me_2O_5 = Li_{1-\delta}Me_{1+\delta}O_{3+2\delta}, \quad (Me = Nb, Ta), \quad (3.1)$$

где значение δ указывает отклонение состава от стехиометрического в сторону недостатка лития ($\delta = 1 - 2C_{Li_2O}$, $0 \leq \delta < 0,1$; например, для конгруэнтного кристалла LN $C_{Li_2O} \approx 0,485$ (мол.) и $\delta_c = 0,03$).

Отметим, что уравнение (3.1) справедливо для температур, при которых состав с заданным отклонением от стехиометрии δ находится в однофазной области фазовой диаграммы. Так как только конгруэнтный состав расплава кристаллизуется без «прохождения» через двухфазную область фазовой диаграммы, ни формула (3.1), ни одно из приводимых далее уравнений для дефектных моделей не могут быть использованы для построения зависимости дефектной структуры кристаллов LN от состава исходной шихты при выращивании по методу Чохральского. В то же время эти формулы могут применяться к описанию дефектной структуры кристаллов, полученных методом VTE или выращенных с использованием флюса с кристаллизацией в однофазной области ФД.

Уравнение (3.1) написано с точки зрения «смеси» оксидов в исходной шихте и не учитывает кристаллохимической структуры формирующегося кристалла, т. к. обеднение по оксиду лития введено со стороны исходных элементарных оксидов, и каждому элементу в формуле $Li_xMe_yO_z$ сопоставлен коэффициент, не связанный с взаимным расположением ионов в кристалле (прямая подстановка $\delta_c = 0,03$ в формулу (3.1) приводит к тому, что формула конгруэнтного LN записывается в виде $Li_{0,97}Nb_{1,03}O_{3,06}$). Для того, чтобы получить более наглядное представление формулы (3.1) с точки зрения образования одной формульной единицы LN или LT, необходимо нормировать уравнение с учетом коэффициента при одном из элементов. Так как LN и LT почти не обедняются по пятивалентному катиону, можно предложить два варианта нормировки реакции (3.1):

- а) полностью заполнена подрешетка пятивалентного металла;
- б) полностью заполнена кислородная решетка.

В первом случае (3.1) нормируют на $1 + \delta$, вводя коэффициент $\kappa = \frac{\delta}{1+\delta} = \frac{1-2C_{Li_2O}}{2-2C_{Li_2O}}$, $0 \leq \kappa < 0,091$:

$$\frac{1-2\kappa}{2}Li_2O + \frac{1}{2}Me_2O_5 = Li_{1-2\kappa}MeO_{3-\kappa}. \quad (3.2)$$

¹ Здесь и далее для обозначения зарядов дефектов используется нотация Крёгера-Винка [162] с целью визуального разделения их от зарядов ионов; штрих (') означает отрицательное зарядовое состояние дефекта относительно решетки, черная точка (\bullet) – положительное (соответственно электрон и дырка, локализованные на дефекте), крестик (\times) – электрически нейтральный дефект

При втором подходе структуру ниобата лития описывают с точки зрения анионного каркаса и нормируют уравнение (3.1) на $\frac{3}{3+2\delta}$, вводя коэффициент $\chi = \frac{\delta}{3+2\delta} = \frac{1-2C_{Li_2O}}{5-2C_{Li_2O}}$, $0 \leq \chi < 0,031$.

$$\frac{1-5\chi}{2}Li_2O + \frac{1+\chi}{2}Me_2O_5 = Li_{1-5\chi}Me_{1+\chi}O_3. \quad (3.3)$$

Для кристаллов конгруэнтного состава, кристаллизующихся без изменения пропорций оксидов Li_2O и Nb_2O_5 в исходной шихте, $\kappa_c \approx 0,0291$ и $\chi_c \approx 0,0098$.

Из уравнений (3.2) и (3.3) следует, что молярная масса нестехиометрического LN или LT не может быть определена как простая сумма средних молярных масс исходных оксидов в пропорциях, соответствующих исходной шихте. Например, при $M(Li) = 6,94$ г/моль, $M(O) = 15,999$ г/моль, $M(Nb) = 92,906$ г/моль [164] молярная масса конгруэнтной для выращивания LN смеси оксидов будет составлять $0,485 \cdot (2 \cdot 6,94 + 15,999) + 0,515 \cdot (2 \cdot 92,906 + 5 \cdot 15,999) = 151,382$ г/моль, а молярная масса выращенного из этой шихты LN при нормировке (3.3) будет составлять $(1 - 5 \cdot 0,0098) \cdot 6,94 + (1 + 0,0098) \cdot 92,906 + 3 \cdot 15,999 = 148,413$ г/моль. Это объясняется тем, что ионы Li , Me и O входят в 1 моль LN или LT не в тех же пропорциях, что и в исходную смесь оксидов.

Важным следствием этого факта является необходимость расчета концентраций ионов в кристаллах по одной из приведенных формул (3.2) и (3.3), а не путем простого взятия отношения мольных концентраций C_{Li_2O} и $C_{Nb_2O_5}$ исходных оксидов в пропорциях, соответствующих ФД. Выбор уравнения (3.2) или (3.3) должен быть продиктован используемой дефектной моделью материала (обсуждаются ниже). Кроме значений C_{Li_2O} и $C_{Nb_2O_5}$, отклонения от стехиометрии δ , коэффициентов κ и χ , часто пользуются также отношением концентраций ионов лития и ниобия в расплаве или кристалле. В случае конгруэнтного состава эти отношения равны друг другу и составляют $\frac{C_{Li_2O}}{C_{Nb_2O_5}} = \frac{C_{Li_2O}}{1-C_{Li_2O}} = \frac{1-\delta_c}{1+\delta_c} = 1 - 2\kappa_c =$
 $= \frac{1-5\chi_c}{1+\chi_c} \approx 0,942$.

Уравнения (3.2) и (3.3) показывают, что при образовании одной формульной единицы LN или LT нестехиометрического состава отклонения концентраций ионов Li и Me от стехиометрии различны, то есть недостаток лития не полностью покрывается избытком пентавалентного металла. Уравнение (3.2) предсказывает формирование в кристаллах кислородных и литиевых вакансий при заполненной подрешетке пентавалентного металла, а уравнение (3.3) предсказывает формирование литиевых вакансий и антиструктурных атомов ниобия, занимающих позиции лития или незаполненные в идеальной структуре октаэдры. Отметим, что для корректного описания дефектной структуры реальных кристаллов необходимо также учитывать заряды образующихся дефектов относительно решетки.

Опираясь на аналогии среди других сложных оксидов, первые из предложенных в литературе моделей дефектной структуры кристаллов LN предполагали возникновение значительного количества кислородных вакансий (до 1,5 % (мол.) для конгруэнтного состава кристалла с концентрацией оксида лития $C_{Li_2O} = 48,5$ % (мол.)). Обеднение кристалла по Li_2O в случае выращивания его из расплава со стехиометрическим или даже избыточным по Li_2O составом ассоциировали с неполным вхождением лития и кислорода в решетку с образованием фазы вычитания с вакансиями по литию и кислороду

$\text{Li}_{1-2k}[\text{V}'_{\text{Li}}]_{2k}\text{NbO}_{3-k}[\text{V}^{\bullet}_{\text{O}}]_k$ (см. уравнение (3.2)) и выделением избыточного кислорода в форме газа [165, 166]. Такой моделью по умолчанию описывали кристаллы, не прошедшие термообработку в восстановительной атмосфере.

Одним из следствий кислород-вакансионного механизма дефектообразования должно являться уменьшение плотности кристалла при отклонении состава от стехиометрии. Однако на практике наблюдается обратное: внушительное количество работ показывает, что плотность конгруэнтных *as-grown* кристаллов LN и LT выше плотности стехиометрических, как для выращенных из расплава, так и для полученных VTE-методом образцов [27, 68, 102, 167, 168]. На рисунке 12 представлено сравнение с экспериментальными данными двух моделей, описывающих зависимость плотности LN от состава по оксиду лития. Модель кристалла LN, содержащего кислородные вакансии, не удовлетворяет имеющимся экспериментальным данным по зависимости плотности кристаллов от состава. Напротив, модели, описывающие возникновение в кристалле дефектов типа Nb_{Li} при уменьшении содержания в нем оксида лития, с высокой точностью описывают поведение плотности кристалла при изменении концентрации Li_2O ¹. Аналогичный характер экспериментальной зависимости плотности от состава наблюдается у кристаллов LT [168].

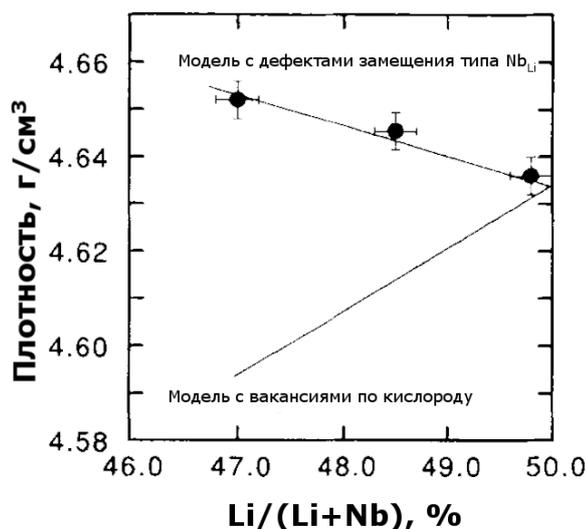


Рисунок 12 – Экспериментально измеренные данные о плотности кристаллов LN, имеющих различный состав (точки), а также расчетные зависимости, полученные по различным моделям точечных дефектов [102]

Коэффициент диффузии лития в LN тем выше, чем сильнее отклонение состава от стехиометрии [169, 170]. Маловероятно, что перемещение ионов Li по решетке происходит через вакантные позиции кислорода. Гораздо более правдоподобной представляется диффузия через катионные вакансии, высокие концентрации которых предсказываются Li-вакансионной и Nb-вакансионной моделями. Более того, диффузия ионов кислорода в кристаллах происходит гораздо медленнее, чем ионов

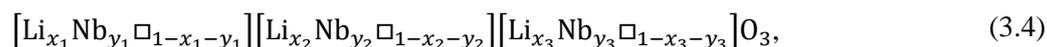
¹ Зависимости плотности от состава для моделей с образованием вакансий по литию и с образованием вакансий по ниобию одинаковы

лития [171, 172], что также делает маловероятным формирование сколько-нибудь значительной концентрации кислородных вакансий в кристаллах, не прошедших термообработку в восстановительной атмосфере, как в случае выращивания, так и при аут-диффузионных отжигах. Отсутствие кислородных вакансий также подтверждается результатами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии [173].

Полуэмпирические и *ab-initio* расчеты также указывают на то, что образование кислородных вакансий в LN и LT с энергетической точки зрения менее выгодно, чем образование антиструктурных дефектов замещения Nb_{Li} [82, 83, 161, 163].

Альтернативная версия дефектообразования при отклонении от стехиометрического состава была предложена в работе [66]. Рассматривая рост кристалла с технологической точки зрения, авторы предположили, что причиной отклонения от стехиометрии может являться недостаток кислорода в исходной шихте пентаоксида ниобия. При образовании соединения LN этот недостаток должен приводить к образованию кислородных вакансий и дефектов Nb_{Li} . «Избыточные» в такой ситуации относительно кислорода ионы Nb занимают в структуре LN позиции Li, что приводит к тому, что уменьшается количество октаэдров, доступных для размещения ионов Li. Это приводит к дефициту Li и отклонению от стехиометрии. Авторами показано, что можно улучшить согласование кислород-вакансионной модели с экспериментально измеренными значениями плотности в предположении, что описанные в литературе зависимости плотности построены от состава шихты (расплава), а не полученного из них кристалла. Однако даже в этом случае модели, отрицающие существование в кристаллах LN кислородных вакансий, лучше согласуются с экспериментальными измерениями плотности.

Для определения возможных дефектных моделей, не предполагающих формирование кислородных вакансий, рассмотрим кристалл LN, состоящий из $3M$ кислородных октаэдров [174]. Будем считать, что катионы не занимают позиций в анионной подрешетке, а анионы – в катионной. В идеальном кристалле стехиометрического состава M октаэдров заняты атомами Li, M октаэдров – атомами Nb и M являются пустыми (\square). В случае возникновения антиструктурных дефектов замещения некоторые из позиций будут занимать ионы, не присущими этим узлам в идеальной структуре. Пусть K_1 , K_2 и K_3 – количества атомов Li в позициях, соответствующих расположению Li, Nb и \square в идеальной структуре, а L_1 , L_2 и L_3 – количества атомов Nb в тех же позициях. Тогда количества пустых октаэдров, находящихся в позициях Li, Nb и \square в идеальной структуре будут равны, соответственно, $M - K_1 - L_1$, $M - K_2 - L_2$ и $M - K_3 - L_3$. Перейдя к мольным долям (разделив на M), получим следующую химическую формулу для ниобата лития в модели с образованием дефектов замещения:



где $x_1 = K_1/M$ и $y_1 = L_1/M$ – степени заполнения ионами Li и Nb позиций Li, $x_2 = K_2/M$ и $y_2 = L_2/M$ – степени заполнения ионами Li и Nb позиций Nb, $x_3 = K_3/M$ и $y_3 = L_3/M$ – степени заполнения ионами Li и Nb пустых (в идеальной структуре) октаэдров. Очевидно, что если усредненные по кристаллу доли лития и ниобия в одной формульной единице составляют, соответственно, A и B , то перечисленные шесть степеней заполнения связаны формулами:

$$x_1 + x_2 + x_3 = A, \quad (3.5)$$

$$y_1 + y_2 + y_3 = B, \quad (3.6)$$

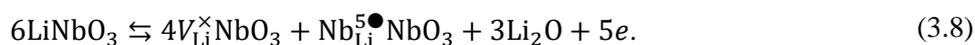
$$A + 5B = -3Q_{O^{-2}} = 6, \quad (3.7)$$

где $Q_{O^{-2}} = -2$ (ат. ед. заряда) – заряд аниона кислорода. Последнее условие введено для выполнения условия сохранения заряда. Аналогичные рассуждения можно провести для танталата лития.

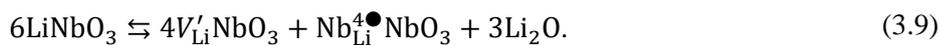
Формулы (3.4) – (3.7) предполагают, что кислород в кристалле находится в стехиометрическом количестве, или его недостаток пренебрежимо мал, а валентность иона Nb^{5+} остается неизменной или меняется у незначительной доли ионов, так как не обнаруживается окрашивания кристаллов нестехиометрического состава [166]. Необходимым условием для справедливости этого утверждения является аут-диффузия/кристаллизация при достаточно высоком парциальном давлении кислорода (когда не происходит химического восстановления). Радиусы ионов ниобия и тантала несколько меньше радиусов иона лития (см. таблицу 2), что позволяет предположить высокую вероятность образования в кристаллах антиструктурных точечных дефектов Nb_{Li} или Ta_{Li} [68]. Оксиды Nb_2O_5 и Ta_2O_5 являются нелетучими по сравнению с Li_2O , поэтому можно считать, что изменение абсолютного количества ионов ниобия (тантала) незначительно.

С условиями (3.5) – (3.7) согласуются несколько моделей дефектной структуры [174]. Однако, учитывая эквивалентность пустого октаэдра и позиции лития, а также отбрасывая очевидно энергетически невыгодные комбинации дефектов, можно свести поиск к анализу двух вариантов.

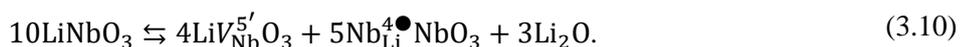
Литий-вакансионная модель интуитивно получается из формулы (3.3) и предполагает, что на каждые 5 недостающих в кристалле ионов лития формируются 4 литиевых вакансии и 1 антиструктурный атом ниобия: $Li_{1-5\chi}[V'_{Li}]_{4\chi}Nb[Nb_{Li}^{4\bullet}]_{\chi}O_3$. В описании процесса аут-диффузии модель предсказывает потерю одной формульной единицы $LiNbO_3$ при аут-диффузии трех молекул Li_2O . При этом образуются 4 вакансии по литию и 1 атом ниобия в позиции лития. С потерей шести атомов лития решетка теряет 6 электронов, каждый из которых в идеальной структуре расходовался бы на формирование ковалентной связи в одном из октаэдров NbO_6 ; однако так как теперь формульных единиц становится на одну меньше, а лишний атом ниобия занимает кислородный октаэдр, фактическое количество «незадействованных» валентных электронов в кристалле возрастает:



Эти дополнительные электроны захватываются сформировавшимися точечными дефектами, поэтому окончательная формула обеднения по литию в рамках Li-диффузионной модели может быть записана, как:



В ниобий-вакансионной модели предполагается, что атомы ниобия активно занимают вакансии лития, положительный заряд которых компенсируется литиевыми вакансиями. В этом случае формула кристаллизующегося соединения может быть записана как $Li_{1-5\chi}Nb[Nb_{Li}^{4\bullet}]_{5\chi}[V'_{Nb}]_{4\chi}O_3$. На элементарный акт аут-диффузии в структуре кристалла образуется значительное количество дефектов Nb_{Li} , отдающих 20 избыточных электронов четырем ниобиевым вакансиям:



Отметим, что после единичного акта аут-диффузии, согласно формулам (3.9) и (3.10), в кристалле остается на одну формульную единицу LiNbO_3 меньше, чем до аут-диффузии. При этом некоторое количество оставшихся в кристалле формульных единиц становятся «дефектными». Наибольшие концентрации точечных дефектов должны наблюдаться в приповерхностных слоях, однако при высоких температурах дефекты способны быстро перераспределяться в объеме за счет высокой диффузионной подвижности лития.

Согласно таблице 1 объем гексагональной элементарной ячейки, содержащей 6 формульных единиц LN, составляет для кристаллов конгруэнтного состава $318,5312 \text{ \AA}^3$. В одном см^3 кристалла содержатся $6 / 318,5312 \cdot 10^{24} = 1,884 \cdot 10^{22}$ формульных единиц LN (идеальных и дефектных). Общая концентрация кислородных октаэдров втрое больше концентрации формульных единиц и составляет $5,6524 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Тогда для $\chi = \chi_c \approx 0,0098$, а в случае Li-вакансионной модели концентрация антиструктурных дефектов Nb_{Li} составит $0,0098 \cdot 1,884 \cdot 10^{22} = 1,846 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($\approx 0,33 \%$ октаэдров), в случае Nb-вакансионной модели – в пять раз больше ($9,230 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $\approx 1,63 \%$ октаэдров). Концентрации вакансий для обеих моделей будут равны и составят $7,384 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($\approx 1,31 \%$ октаэдров). Таким образом, дефектными в конгруэнтном кристалле оказываются 1,64 % октаэдров и 2,94 % октаэдров для Li- и Nb-вакансионных моделей соответственно.

Так как идентификация в структуре монокристаллов литиевых и ниобиевых вакансий с учетом существования в бездефектном LN пустых кислородных октаэдров является нетривиальной задачей, выводы о доминирующей модели дефектообразования в ранних исследованиях делались по концентрации антиструктурного ниобия Nb_{Li} .

Пионерское исследование Абрахамса и Марша [27] высококачественных стехиометрических и конгруэнтных монокристаллов, в котором использовалась подгонка прецизионных данных рентгеновской дифракции [175], показало справедливость Nb-вакансионной модели. Было установлено, что доля Li_{Li} составляет 94,1 %, а остальные 5,9 % позиций литиевой подрешетки заняты антиструктурным Nb_{Li} . Доля вакантных узлов в ниобиевой подрешетке была оценена равной 4,7 %, что соответствует химической формуле $\text{Li}_{1-5\chi}\text{Nb}[\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet}]_{5\chi}[\text{V}_{\text{Nb}}^{5'}]_{4\chi}\text{O}_3$ с коэффициентом $\chi \approx 0,0118$. Следует отметить, что этому значению коэффициента χ соответствует отклонение концентрации оксида лития в исходной шихте $C_{\text{Li}_2\text{O}} = 0,482$ (мол.), что несколько ниже обычно принимаемого для конгруэнтного состава значения $C_{\text{Li}_2\text{O}} = 0,485$ (мол.). Результаты высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии также поддержали Nb-вакансионную модель или возможное формирование кластеров Nb_2O_5 в материале [173].

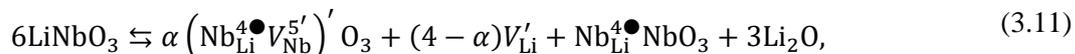
Напротив, в более поздних работах [102, 174, 176], результаты в которых были получены путём аппроксимации данных рентгеновской и нейтронной дифрактометрии по методу Ритвельда, не обнаружено существенного заполнения позиций лития атомами ниобия в кристаллах и порошках LN конгруэнтного состава (концентрация Nb_{Li} около 1%), что согласуется с Li-вакансионной моделью (7) и соответствует формуле $\text{Li}_{1-5\chi}[\text{V}_{\text{Li}}']_{4\chi}\text{Nb}[\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet}]_{\chi}\text{O}_3$, где так же, как и в случае ниобий-вакансионной модели, $\chi \approx 0,0118$.

Ранние работы по исследованию LN методом ЯМР косвенно указывали на существование в кристаллической структуре LN конгруэнтного состава антиструктурных дефектов Nb_{Li} в концентрации около 6 % [177], что хорошо согласуется с моделью (3.10). Однако последующие более точные ЯМР-исследования LN, напротив, свидетельствовали скорее в пользу Li-вакансионной модели [178–180].

Важно отметить, что на результаты анализа экспериментальных данных мог влиять способ подготовки образцов. Так, в работе [27] стехиометрический кристалл был получен методом VTE, в работе [102] – бестигельной зонной плавкой, в работах [174, 176] исследовали только конгруэнтные образцы, размолотые в порошок. Так как энергии дефектообразования зависят от температуры и атмосферы, при которых эти дефекты были сформированы, различия в предыстории образцов могут приводить к несовпадению экспериментальных результатов в различных работах [163].

Полуэмпирические расчеты энергий образования точечных дефектов в структуре LN показывают, что более вероятной является Li-вакансионная модель: избыток свободной энергии на одну формульную единицу Li_2O при аут-диффузии согласно уравнению (3.9) примерно вдвое меньше, чем согласно уравнению (3.10) [82, 83]. Ранние расчеты из первых принципов также показывают, что для кристаллов конгруэнтного состава предпочтительной является Li-вакансионная модель [161, 163].

Учитывая противоречивые результаты, полученные разными авторами, разумно рассмотреть возможность сосуществования в кристаллах литиевых и ниобиевых вакансий, отношение концентраций которых зависит от уровня отклонения состава от стехиометрии. Потеря оксида лития в рамках такой «смешанной» Li-Nb-вакансионной модели может быть описана следующей реакцией:



где $0 \leq \alpha \leq 4$. Химическая формула формирующегося в этом случае LN имеет вид $Li_{1-5\chi} Nb [Nb_{Li}^{4\bullet}]_{(1+\alpha)\chi} [V'_{Li}]_{(4-\alpha)\chi} [V_{Nb}^{5'}]_{\alpha\chi} O_3$.

Теоретический и экспериментальный анализ такой смешанной Li-Nb-вакансионной модели был проведен в работе [181]. На основе анализа зависимостей частот фононов $A_1 (TO_1)$, $A_1 (TO_2)$ и $E (TO_1)$ от состава кристаллов было установлено, что, вероятно, в кристаллах конгруэнтного состава доминируют ниобиевые вакансии ($\alpha_c = 4$), а при увеличении концентрации лития в кристалле они постепенно вытесняются литиевыми вакансиями.

Полуэмпирические расчеты показали, что смешанная Li-Me-вакансионная модель лучше описывает зависимости температуры Кюри от состава в кристаллах LN и LT [182]. При ранних *ab initio* расчетах анализ ниобиевых вакансий из первых принципов был затруднен, т. к. из-за низкой производительности компьютерной техники не было возможности использовать большие суперячейки при моделировании V_{Nb} , что не позволяло учесть значительные локальные механические деформации, вносимых в решетку этим дефектом. В работе [183], где было учтено это требование, авторы установили, что V_{Nb} может быть стабильной в решетке при положении уровня Ферми в верхней половине запрещенной зоны. Кроме того, предположение о наличии некоторого количества ниобиевых вакансий в LN в рамках литий-вакансионной модели позволяет улучшить согласование расчетных и экспериментальных оптических спектров кристаллов конгруэнтного состава [184].

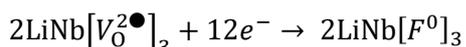
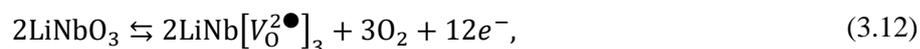
Приведенные выше модели справедливы для случаев выращивания или термообработки кристаллов LN и LT в кислородсодержащей атмосфере. Однако, как и многие другие оксидные кристаллы, LN и LT изменяют свою окраску (чернеют) при отжиге в атмосфере с низким парциальным давлением кислорода. На оптических спектрах возникает широкая полоса поглощения в видимой и ближней инфракрасной области с максимумом на длине волны около 500 нм, ассоциируемая в одних источниках с F-центрами [185], а в других – с диссоциацией связанных биполяронов [156].

Изменения на оптических спектрах кристаллов LN, характерные для химического восстановления, появляются уже после отжига при парциальном давлении кислорода порядка единиц Па и ниже [186, 187] и при температурах от 400 °С [188]. Достаточно длительная термообработка кристаллов LN в восстановительной среде при температурах выше 950 °С приводит к сильному почернению (до практически непрозрачного состояния), а также повышению хрупкости [185].

Изменение окраски кристаллов после восстановительного отжига может быть объяснено «самолегированием» кристалла электронами при уходе из него молекулярного кислорода. Согласно первопринципным расчетам каждый ион ниобия в структуре LN формирует с окружающими тремя (в среднем) атомами кислорода связи, имеющие в основном ковалентный характер [118]. На формирование этих связей расходуются пять валентных электронов Nb и один валентный электрон Li. Потеря кристаллом молекулы Li₂O при выращивании или термообработке LN и LT *в кислородсодержащей атмосфере* не приводит к изменению зарядового состояния решетки в целом, т. к. на два отрицательных заряда, связанных с кислородом, кристалл теряет два положительных заряда, связанных с литием. Напротив, *в бескислородной атмосфере* происходит аут-диффузия молекулярного O₂, что приводит к высвобождению четырех электронов из ковалентных связей между ионами Nb и O [189]. Захват этих электронов структурными или дефектными узлами решетки приводит к появлению у кристалла окраски и изменению электрофизических свойств.

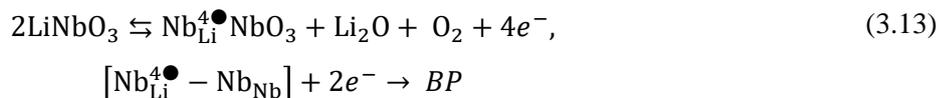
Как и в случае дефектообразования на воздухе, предложено два подхода к описанию процессов, происходящих в кристаллах при восстановительной термообработке – с образованием кислородных вакансий и без таковой [190].

В случае кислород-вакансионной модели предполагается, что потеря кристаллом кислорода приводит к формированию кислородных вакансий, которые, захватывая освободившиеся из ковалентных связей Nb-O₃ электроны, образуют F-центры:



где $[F^0] = [V_0^{2\bullet} + 2e^-]$ – центр окраски, представляющий кислородную вакансию с локализованными на ней двумя электронами. В уравнении (3.12) для краткости опущена сопутствующая аут-диффузия оксида лития. Поглощение одного или двух квантов света может привести к освобождению одного или двух электронов и увеличению электропроводности с появлением центров $V_0^\bullet = F^+$ и $V_0^{2\bullet} = F^{2+}$, соответственно.

В модели с формированием антиструктурного дефекта кислородная подрешетка остается заполненной, а освободившиеся при аут-диффузии кислорода электроны захватываются кластерами $Nb_{Nb} - Nb_{Li}$, образуя связанные электронные биполяроны (BP , см. ниже):



Модель (3.13) предполагает, что совместно с кислородом из кристалла обязательно уходит Li_2O , а сам процесс сопровождается диффузией поверхностного ниобия вглубь кристалла с формированием дефектов $Nb_{Li}^{4\bullet}$. Т.к. при нагреве и сопутствующей аут-диффузии Li_2O в кристалле всегда образуются антиструктурные атомы ниобия, все свободные электроны связываются в биполяроны. Связанный биполярон так же, как и F^0 -центр, способен распадаться под воздействием освещения с появлением свободных электронов или поляронов.

Отметим, что модель (3.12) не предполагает изменения количества формульных единиц в кристаллической решетке при восстановительной термообработке, а в модели (3.13), напротив, кристалл теряет одну формульную единицу. Кроме того, химическое восстановление, даже согласно модели с потерей только молекулярного кислорода (3.12), должно также сопровождаться потерей оксида лития вследствие обычной высокотемпературной аут-диффузии (уравнения (3.9) – (3.11)), что подтверждается, например, данными измерения массы в результате длительного отжига в вакууме [191].

Как и в случае с отклонением состава от стехиометрии, природа дефектной структуры в восстановленных кристаллах LN и LT длительное время являлась предметом споров. Так, например, в качестве одного из подтверждений кислород-вакансионной модели (уравнение (3.12)) указывался [192] характер зависимости электропроводности кристаллов от парциального давления кислорода с наклоном $-1/4$ в двойных логарифмических координатах (рисунок 13). Однако тот же наклон должен соблюдаться и для модели с формированием антиструктурного дефекта, т.к. оба уравнения (3.12) и (3.13) предполагают формирование 4 свободных электронов на одну потерянную кристаллом молекулу O_2 .

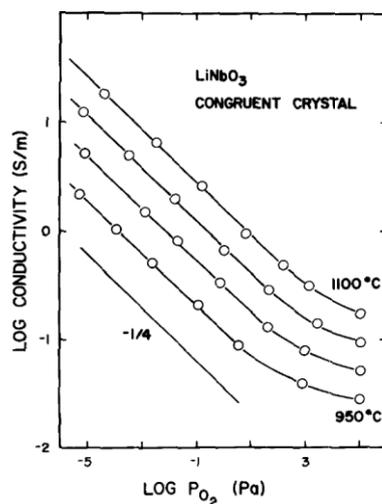


Рисунок 13 – Зависимости электропроводности кристаллов LN от парциального давления кислорода при различных температурах (шаг температуры 50°C) [193]

Данные по экспериментальному сравнению плотностей кристаллов LN с различным уровнем химического восстановления в литературе чрезвычайно скудны, однако ссылки на частную переписку подтверждают рост плотности после термообработки в бескислородной среде, что опровергает модель (3.12) [194]. Отсутствие на спектрах ЭПР признаков наличия анионной вакансии, хотя и может быть объяснено сильным уширением спектров, но также не добавляет убедительности кислород-вакансионной модели [195, 196].

Более убедительным аргументом в пользу модели с образованием антиструктурных дефектов является отсутствие изменения окраски после отжига в восстановительной атмосфере у кристаллов, в которых отсутствуют дефекты Nb_{Li} . Примерами такого материала могут быть стехиометрические образцы или кристаллы LN : Mg с уровнем легирования $\sim 5\%$ (ат.), в которых при выращивании незаполненные позиции лития занимают ионы магния с формированием примесных центров Mg_{Li} . В работе [197] на оптических спектрах поглощения кристаллов NSLN : Mg после восстановительной термообработки при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа не было обнаружено характерной для конгруэнтных восстановленных кристаллов широкой полосы с максимумом в области 500 нм. Аналогичный результат получен в работе [189]: в нелегированных кристаллах стехиометрического состава восстановление происходило не только хуже, но также было неоднородным по объему. Наиболее интенсивное изменение окраски наблюдалось в приповерхностных слоях.

Анионная подрешетка в структуре ниобата лития близка по характеру к плотноупакованной; коэффициент диффузии кислорода много ниже коэффициента диффузии лития при любых температурах (см. § 4). Процесс дефектообразования при химическом восстановлении происходит на поверхности, после чего сформировавшиеся дефекты диффундируют в объем кристалла. В случае справедливости кислород-вакансионной модели следует ожидать обеднение приповерхностных слоев по кислороду. Напротив, модель с формированием антиструктурного Nb_{Li} предполагает сохранение концентрации кислорода на поверхности с одновременным уменьшением отношения концентраций $[Li]/[Nb]$.

Результаты РФЭС показывают, что в приповерхностном слое кристаллов LN отношения концентраций $[Nb^{4+}]/[Nb]_{\text{общ}}$ и $[O]/([Li]+[Nb])$ почти не меняются после выдержки в течение часа в сверхвысоком вакууме (восстановительная атмосфера) при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ по сравнению с невосстановленным кристаллом. При этом, уже начиная с температуры $\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ и как минимум до $1000\text{ }^\circ\text{C}$, на масс-спектрах газовой фазы при восстановительной термообработке наблюдается присутствие значительного количества атомарного кислорода и Li_2O , а также некоторого количества двухатомного (молекулярного) кислорода. Интенсивность РФЭС-пика кислорода при этом с ростом температуры практически не изменяется. [152, 155]. Необходимо также отметить, что диффузия кислорода, вероятно, происходит по относительно медленному межузельному механизму [198], что сильно уменьшает роль объемного кислорода и дефектов в анионной подрешетке при восстановительных и окислительных термообработках кристаллов LN [199].

Расчеты из первых принципов показывают, что окислительно-восстановительные процессы почти не оказывают влияния на тип дефектов в кристаллах LN [161, 163]. Как было отмечено выше, изменение

оптических и электрофизических свойств после восстановительной термообработки тем интенсивнее, чем сильнее кристалл обеднен по литию. Учитывая, что в основе дефектной структуры при отклонении от стехиометрии лежат модели с формированием Nb_{Li} , можно предположить, что и в восстановленных кристаллах дефектная структура будет определяться в первую очередь антиструктурными ионами ниобия. Кроме того, расчеты электронной структуры кислородных вакансий показывают, что если в кристаллах LN они и присутствуют, то свободные электроны на них почти не локализируются, предпочитая «самозахватываться» на ионах Nb в форме свободных поляронов малого радиуса [200].

Перечисленные экспериментальные и теоретические результаты подтверждают справедливость модели (3.13) с формированием антиструктурного дефекта при восстановительной термообработке.

Так как в нестехиометрическом материале для сохранения общей электронейтральности формируются сразу несколько типов точечных дефектов, встает вопрос о характере расположения этих дефектов в решетке. Все изложенные выше результаты по дефектообразованию в кристаллах LN и LT получены в допущении, что точечные дефекты являются уединенными (не образуют кластеров) и равномерно распределены по кристаллу. В действительности условие отсутствия кластеров не соблюдается. Интуитивно это следует из того факта, что различные типы точечных дефектов должны быть подвержены кулоновскому взаимодействию, а также стремлению к уменьшению общих механических напряжений, вносимых в кристалл.

Ясно, что при формировании упорядоченных кластеров точечных дефектов отклонение состава от стехиометрического должно гораздо сильнее влиять на макроскопические свойства материала, чем при полностью случайном распределении одиночных дефектов.

Наиболее простым по своему строению дефектным кластером, предложенным для описания реальной структуры кристаллов LN и LT, является нарушение чередования катионных слоев (дефект упаковки, англ. *stacking-fault defect*) в направлении оптической оси, при котором в пределах нескольких соседних кислородных октаэдров образуется участок со структурой ильменита (см. § 1). При этом нормальная последовательность заполнения кислородных октаэдров вдоль направления [0001], описываемая формулой (1.1), локально видоизменяется в последовательность, описываемую формулой (1.2). Допущение возможности формирования такого кластера делает неразличимыми со структурной точки зрения модели, описываемые уравнениями (3.9) и (3.10), т. к. литиевая вакансия в ильмените $(Nb_{Nb} + V_{Li})_{ilm}$ является ниобиевой вакансией в структуре ниобата лития $(Nb_{Li} + V_{Nb})_{LN}$ (здесь и далее подстрочные индексы «ilm» и «LN» указывают, соответственно, на строение кластера относительно кристаллической структуры ильменита и ниобата лития). Формирующийся при нарушении чередования катионных слоев кластер $(Nb_{Nb} + Li_{Li})_{ilm}^{\times} = (Nb_{Li}^{4\bullet} + Li_{Nb}^{4'})_{LN}^{\times}$ не требует изменения состава и значительного изменения локального заряда, поэтому теоретически подобные дефекты могут присутствовать в большом количестве в кристаллах с любым соотношением концентраций $C_{Li_2O}/C_{Nb_2O_5}$, в том числе стехиометрических¹. Важно отметить, что возможность существования в LN нарушений

¹ Экспериментальные данные, однако, показывают, что в кристаллах LN стехиометрического состава наличие большого количества нарушений чередования катионных слоев маловероятно (см. ниже)

чередования катионных слоев указывает на то, что для описания дефектной структуры недостаточно опираться только на величину обеднения по оксиду лития [201].

Модель нарушения чередования катионных слоев впервые была предложена на основании кристаллохимических соображений в работе [166] для объяснения кажущейся невыгодности формирования одиночного дефекта Nb_{Li} . Действительно, замещение одного из ионов лития ионом ниобия в идеальной структуре ниобата лития приводит к локализации сразу трех ионов Nb^{5+} в соседних кислородных октаэдрах (ср. рисунок 14 (а) и (б)). Значительный электрический дипольный момент этой области делает маловероятным такое расположение одиночного дефекта. В то же время, если предположить, что ионы ниобия и лития могут обмениваться местами, оказывается, что при той же конфигурации в структуре кристалла образуется centrosymmetrically электрически нейтральный кластер со структурой ильменита (рисунок 14 (в)) и формулой $(Nb_{Nb} + Li_{Li})_{ilm} = (Nb_{Li}^{4\bullet} + Li_{Nb}^{4'})_{LN}^{\times}$. Уход лития из такого кластера, например, вследствие аут-диффузии трансформирует его в единожды отрицательно заряженный кластер $(Nb_{Li}^{4\bullet} + V_{Nb}^{5'})'$, локализованный в кристалле «почти» в позиции литиевой вакансии и несущий тот же заряд (рисунок 14, (г)). Квазихимическая реакция образования нестехиометрических дефектов в таком случае описывается формулой



что соответствует ниобий-вакансионной модели с точки зрения образующихся единичных точечных дефектов $Nb_{Li}^{4\bullet}$ и литий-вакансионной модели с точки зрения компенсации заряда одного изолированного $Nb_{Li}^{4\bullet}$ четырьмя кластерами, идентичными с зарядовой точки зрения одной литиевой вакансии V_{Li}' . Таким образом, если в некотором приповерхностном объеме присутствуют четыре кластера с нарушением чередования катионных слоев, то аут-диффузия оксида лития может происходить по литий-вакансионному механизму относительно структуры ильменита с формированием вакансий по ниобию относительно структуры ниобата лития.

Полуэмпирические расчеты [83] показывают, что с энергетической точки зрения ильменитные кластеры в структуре ниобата лития лишь на 0,3 % менее выгодны, чем структура без нарушения чередования катионных слоев. Более того, энергия, необходимая для аут-диффузии одной молекулы Li_2O из LN со структурой ильменита меньше, чем из LN со структурой сегнетоэлектрического ниобата лития (3,8 эВ против 4,56 эВ по формуле (3.9)). Фактически условие электронейтральности соблюдается, когда происходит зарядовая компенсация одного четырежды положительно заряженного дефекта $Nb_{Li}^{4\bullet}$ четырьмя единожды отрицательно заряженными дефектами, в роли которых могут выступать как ильменитные кластеры с «изъятым» ионом лития $(Nb_{Li}^{4\bullet}V_{Nb}^{5'})'$, так и литиевые вакансии V_{Li}' , то есть дефектные модели (3.9) и (3.10) могут одновременно реализовываться в одном кристалле согласно формуле (3.11). Более того, уравнение (3.10), описывающее ниобий-вакансионную модель LN без нарушения чередования катионных слоев, идентично таковому для литий-вакансионной модели кристалла со структурой ильменита и химической формулой $LiNbO_3$. Такой результат поддерживает версию о сосуществовании в кристаллах LN литиевых и ниобиевых вакансий [181].

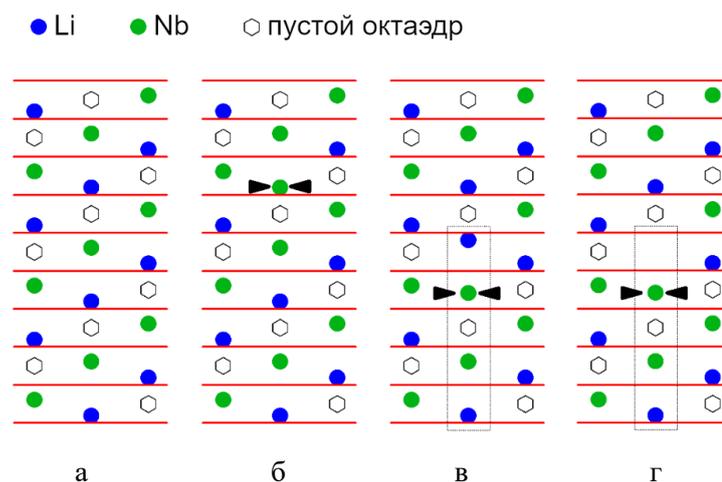


Рисунок 14 – Модели нарушения чередования катионных слоёв в структуре ниобата лития: а) без нарушения; б) без нарушения чередования с дефектом Nb_{Li} ; в) нарушение чередования без изменения стехиометрии ($Nb_{Li} + Li_{Nb}$); г) нарушение чередования с образованием вакансии по литию. Антиструктурный ион Nb отмечен стрелками, область внутри рамки имеет структуру ильменита [202]

Интересно, что математическое моделирование ЯМР-спектров для различных конфигураций дефектной структуры и сравнение с экспериментом показывают, что наиболее вероятным в LN нестехиометрического состава (в среднем по кристаллу) является сочетание комплексов $[Nb_{Li} + (2-3)V_{Li}]$ и 1 – 2 изолированных V_{Li} [178, 179, 203]. Результаты исследования анизотропии диффузного рассеяния рентгеновских лучей, и данные подгонки рентгеновских и нейтронных дифрактограмм [174, 204, 205] также свидетельствуют в пользу формирования кластеров точечных дефектов, например, $(Nb_{Li} + V_{Li})$ и $(V_{Li} + V_{Li})$, причем с большой вероятностью оси этих кластеров параллельны не полярной оси, а ромбоэдрическим направлениям $[241]$, $[2\bar{2}1]$ и $[4\bar{2}1]$ ($[\bar{2}3\bar{1}7]$, $[4\bar{3}\bar{1}1]$ и $[\bar{2}\bar{3}5\bar{5}]$ в гексагональном представлении). Эти дефекты представляют собой локальные нарушения в зигзагообразных цепочках $-Li - O - Li -$, формирующиеся в виде последовательностей типа $-Li - O - V_{Li} - O - Nb_{Li} - O -$. Сами кластеры при этом распределены в решетке случайным образом, хотя и демонстрируют локальный трехмерный ближний порядок, который разрушается с увеличением температуры. Следует отметить, что указанные выше пары могут входить в более крупные кластеры, объединяющие три и более дефектов. Такая геометрия не накладывает ограничений на возможность формирования ильменитоподобных участков вдоль полярной оси, однако, по-видимому, их концентрация и протяженность могут быть ограничены. В работе [205] методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей максимальный размер кластера был ограничен значением $11,4 \text{ \AA}$, что соответствует примерно четырем катионным слоям, а оценка среднего расстояния между кластерами вдоль названных выше зигзагообразных цепочек составила примерно 76 \AA .

Нарушение чередования катионных слоёв подразумевает наличие в кристалле двух типов позиций иона лития и двух типов позиций ниобия (структурной и антиструктурной – ильменитной). Результаты исследования порошков LN различного состава показывают наличие «перемешивания» в катионной подрешетке, проявляющееся в расщеплении пика (024) на рентгеновских дифрактограммах образцов

конгруэнтного состава. При этом уровень разупорядочения ионов Nb и Li возрастает с увеличением недостатка лития [206]. Исследования возмущенных угловых корреляций с использованием ионов радиоактивных изотопов ^{181}Hf и ^{111}In (в решетке занимают позиции лития [150, 207]) показывают существование в кристаллах конгруэнтного состава двух отдельных вкладов в асимметрию тензора градиента электрического потенциала вблизи иона Li. Напротив, в кристаллах NSNL наблюдается только один вклад. Другим экспериментальным подтверждением наличия в LN ильменитных областей является изменение характера каналирования при бомбардировке кристаллов высокоэнергетическими ионами. Так, в работах [208, 209] методами спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния и анализа ядерных реакций было показано, что в структуре стехиометрического LN не происходит разупорядочения в катионной подрешетке, тогда как в конгруэнтном LN присутствуют хаотично распределенные кластеры дефектов с размерами, не превышающими нескольких параметров решетки в концентрации, достигающей 2 % (ат.). Очевидными кандидатами на роль таких малых кластеров являются ильменитные области, содержащие и не содержащие ион лития. Антиструктурный Nb_{Li} расположен в структуре ближе к центру кислородного октаэдра, чем структурный Li, что усиливает деканалирование при бомбардировке легкими ионами, особенно в направлениях семейства $\langle 02\bar{2}1 \rangle$ и вдоль полярной оси [202]. Наилучшее согласование экспериментальных данных деканалирования протонов в LN в семействах направлений $\langle 02\bar{2}1 \rangle$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ и $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ с расчетами методом Монте-Карло достигается для смешанной модели дефектной структуры, содержащей 1,2 % (ат.) уединенных дефектов Nb_{Li} и 2 % (ат.) ильменитных кластеров [210]. Перечисленные результаты свидетельствуют в пользу модели (3.11) в LN, обедненном по литию и отсутствия ильменитных кластеров в стехиометрических кристаллах [211].

Еще одним косвенным свидетельством существования в LN нарушений чередования катионных слоев является также сходство некоторых оптических свойств между нестехиометрическими кристаллами LN со структурой ниобата лития и структурой ильменита. Так, например, край собственного поглощения света смещается в сторону меньших энергий кванта в ряду «стехиометрический LN \rightarrow конгруэнтный LN \rightarrow LN со структурой ильменита» [202, 212], а в рамановских спектрах LN со структурой ильменита присутствует интенсивная полоса с волновым числом 735 см^{-1} , которой можно сопоставить полосу 738 см^{-1} , обнаруживаемую в конгруэнтных и отсутствующую в стехиометрических кристаллах LN [44, 213]. Модель нарушения чередования катионных слоев также позволяет на качественном уровне объяснить понижение температуры Кюри при отклонении от стехиометрии [166, 214].

Модель нарушения чередования катионных слоев хотя и представляет фундаментальный интерес, однако в чистом виде не способна полностью описать реальную структуру LN в рамках Li- или Nb-вакансионной модели, т. к. предполагает кластеризацию только двух катионных позиций. В то же время на элементарный акт аут-диффузии трех молекул Li_2O согласно реакциям (3.9) и (3.10) должны образовываться четыре катионных вакансии и от одного до пяти антиструктурных иона ниобия. Возможность кластеризации различных комбинаций точечных дефектов является в основном предметом исследований в рамках первопринципных расчетов.

Энергии дефектообразования в случае Nb-вакансионной и Li-вакансионной моделей с уединенными дефектами, полученные *ab initio* (см., например, [183]), достаточно близки друг к другу по

значению, однако Li-вакансионная модель демонстрирует меньшую энергию формирования несвязанных дефектов и поэтому энергетически предпочтительна с точки зрения снижения общей свободной энергии кристалла.

В то же время, согласно данным работы [215] энергия формирования кластеров значительно ниже, чем сумма энергий формирования отдельных изолированных дефектов. Допущение возможности формирования кластеров приводит к тому, что Nb-вакансионная модель, имеющая более высокую энергию формирования уединенных дефектов, при связывании дефектов в кластер приводит к гораздо большему понижению общей энергии. Это связано с тем, что значительные локальные механические напряжения, вносимые ниобиевыми вакансиями, релаксируют при кластеризации с антиструктурным Nb_{Li} . Пары дефектов $Nb_{Li} - V_{Nb}$ (дефектные ильменитные кластеры $(Nb_{Nb}^{\times} + V_{Li}')'_{ilm} = (Nb_{Li}^{4\bullet} + V_{Nb}^{5'})'_{LN}$) испытывают сильное взаимное притяжение, связанное, в том числе, с кулоновскими силами. Напротив, уединенные дефекты Nb_{Li} не связываются друг с другом в кластеры и отталкиваются. Если эти дефекты в решетке не окружены катионными вакансиями, то они находятся в отдалении друг от друга [215].

Одним из возможных экспериментальных свидетельств формирования кластеров точечных дефектов в кристаллах LN и LT является наличие асимметрии петли сегнетоэлектрического гистерезиса (дополнительного внутреннего электрического поля) у нестехиометрических кристаллов [216, 217]. Экспериментально подтверждено, что дополнительное внутреннее поле напрямую связано с дефектами в кристаллах и может проявляться, в том числе, на неоднородностях состава даже в кристаллах NSLN [218]. Отметим, что внутреннее электрическое поле, приписываемое кластерам заряженных дефектов, в действительности является не электрическим полем внутри материала, так как быстро убывает при увеличении расстояния от диполя, образованного кластером. В действительности это некоторый формальный эквивалент разницы коэрцитивных полей переключения доменной структуры, обусловленный различием между энергиями взаимодействия переключающего электрического поля и дипольным моментом кластера [219].

Для объяснения причин асимметрии сегнетоэлектрического гистерезиса нестехиометрических кристаллов LN и LT в работе [217] была предложена модель дефектной структуры с кластером, обладающим собственным дипольным моментом P_D , направленным вдоль полярной оси. Описанный в оригинальной статье кластер состоит из иона Nb_{Li} , окруженного тремя V_{Li} в плоскости, перпендикулярной оптической оси, а четвертая литиевая вакансия находится на некотором отдалении вдоль оси третьего порядка (рисунок 15). Дипольный момент такого кластера зависит по величине от расстояния между формирующими его точечными дефектами и может существовать в двух конфигурациях. В стабильной низкоэнергетической конфигурации дипольный момент кластера и направление спонтанной поляризации кристалла совпадают (рисунок 15, б). Приложение внешнего электрического поля, превышающего коэрцитивное, к кристаллу, содержащему такой кластер, приводит к формированию метастабильной структуры, дипольный момент которой направлен противоположно спонтанной поляризации кристалла (рисунок 15, в). Релаксация метастабильной конфигурации может произойти при низкотемпературном отжиге, активирующем диффузию ионов лития, с образованием «пояса» из трех V_{Li} на другом катионном

слое (рисунок 15, г). При этом дипольный момент кластера P_D изменяет свое направление на противоположное.

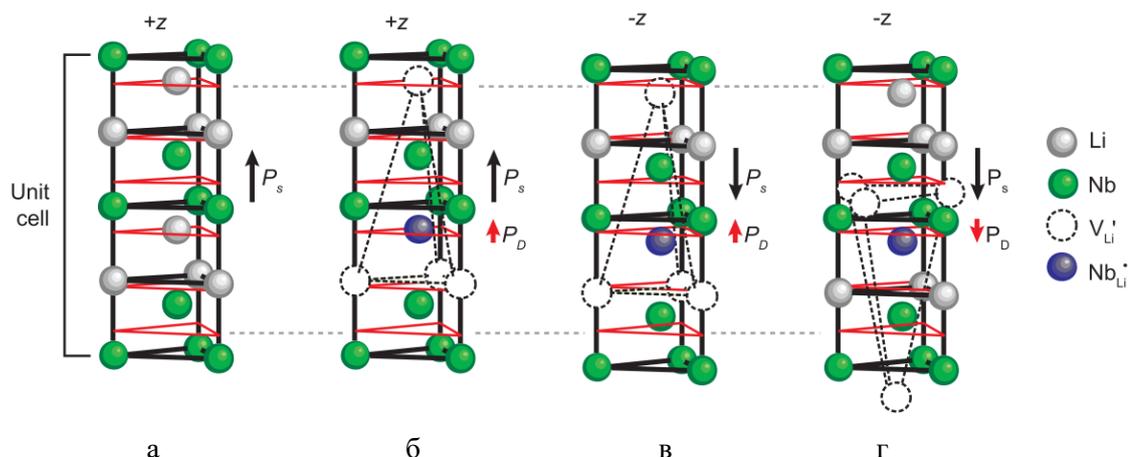


Рисунок 15 – Дефектная модель, предложенная в работе [217] для объяснения эффекта внутреннего поля, препятствующего сегнетоэлектрическому переключению в одном из направлений: а) стехиометрический кристалл без дефектов; б) дефект ($Nb_{Li} + 4V_{Li}$) в энергетически стабильном состоянии; в) тот же дефект после переключения поляризации внешним электрическим полем (метастабильное состояние); г) тот же дефект после переключения, перешедший в стабильное состояние в условиях нового направления поляризации кристалла после отжига выше $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ для LN ($>200\text{ }^{\circ}\text{C}$ для LT). Спонтанная поляризация кристалла обозначена как P_s , дипольный момент дефекта P_D , кислородные плоскости изображены в виде красных треугольников (изображение из обзора [42])

Проверка возможности формирования кластеров $Nb_{Li} + nV_{Li}$, в которых $n = 0..4$ литиевых вакансий находятся в ближайших катионных позициях от антиструктурного ниобия была проведена с помощью первопринципных расчетов в работе [220]. Наибольшее уменьшение свободной энергии наблюдалось при образовании кластеров $(Nb_{Li}^{4\bullet} + 3V_{Li}')^{\bullet}$ (четвертый отрицательно заряженный уединенный дефект или кластер предполагается находящимся в отдалении) и $(Nb_{Li}^{4\bullet} + 4V_{Li}')^{\times}$. В первом кроме конфигураций, представленных на рисунке 15, возможно также формирование кластеров, в которых четвертая литиевая вакансия находится по ту же сторону от иона Nb_{Li} , что и три вакансии, формирующие сам кластер (рисунок 16, а), причем дипольный момент такого кластера может достигать $10,8\text{ мКл/см}^2$ (конфигурация с вакансией в положении «9» на рисунке 16, а). Во втором случае (разнообразные комбинации позиций четырех вакансий на рисунке 16, б) возникает дополнительный дипольный момент в плоскости, перпендикулярной полярной оси. Одноосное строение LN и LT позволяет предположить, что в среднем по кристаллу образование кластеров с дипольным моментом в плоскости, перпендикулярной полярной оси, равновероятно во всех направлениях, и поэтому дополнительный вклад в дипольный момент возможен только в полярном направлении. Расчеты показывают, что при комнатной температуре кластеры дефектов стабильны и способны перестраиваться только при достижении достаточной подвижности иона лития (при температуре выше $150..200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [221]). Отметим, что

разупорядочение кластеров дефектов при повышенных температурах подтверждается экспериментальными исследованиями диффузного рассеяния рентгеновских лучей в LN [205].

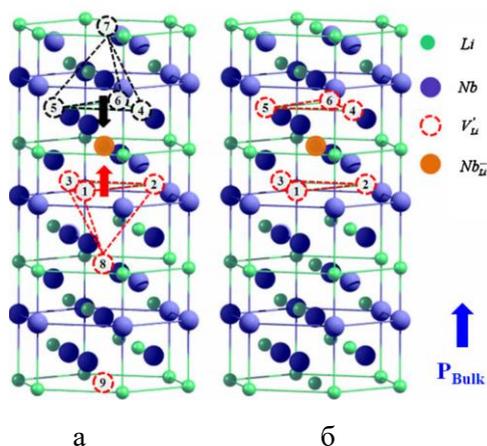


Рисунок 16 – Модели дефектных кластеров, изученные из первых принципов в работе [220]: а)

кластер $(\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet} + 3V'_{\text{Li}})^{\bullet}$ (примеры возможных положений на полярной оси четвертой V'_{Li} , компенсирующей положительный заряд, отмечены цифрами «7», «8» и «9»);

б) возможные конфигурации вакансий в кластере $(\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet} + 4V'_{\text{Li}})^{\times}$ (подразумеваются всевозможные наборы четырех V'_{Li} на отмеченных цифрами позициях).

Дипольные моменты направлены от литиевых вакансий к иону ниобия в позиции лития.

Однако в дальнейшем путём перебора различных вариантов конфигураций дефектов в кластерах [215] было установлено, что наиболее вероятные позиции V_{Li} , скорее всего, отличаются от предложенных в [42, 220]. Максимальное уменьшение свободной энергии наблюдается, когда одна литиевая вакансия находится в первой координационной сфере Nb_{Li} , а остальные три – во второй координационной сфере (рисунок 17, а). Выигрыш по сравнению с конфигурациями, изображенными на рисунках 14, б и 15, а, составил 0,27 эВ и 0,16 эВ соответственно. В такой конфигурации также присутствует проекция дипольного момента на полярную ось, однако сам этот момент меньше. При формировании кластеров в рамках Nb-вакансионной модели наиболее энергетически стабильная конфигурация включает атом Nb_{Li} , окруженный тремя аналогичными дефектами Nb_{Li} и одной V_{Nb} в первой координационной сфере и одним Nb_{Li} и тремя V_{Nb} во второй координационной сфере (рисунок 17, б). В отличие от случая пары уединенных антиструктурных дефектов Nb_{Li} , испытывающих взаимное отталкивание, в кластере кулоновские силы и общие механические напряжения частично компенсируются благодаря присутствию ниобиевых вакансий. У смешанной модели с формулой дефектного кластера $(2\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet} + 3V'_{\text{Li}} + V_{\text{Nb}}^{5'})^{\times}$ наблюдается близкая к Li-вакансионной модели энергия формирования. Литиевая и ниобиевая вакансии находятся на удалении вследствие кулоновского отталкивания (рисунок 17, в), а вносимые в кристаллическую решетку деформации достаточно велики, что делает такой кластер маловероятным.

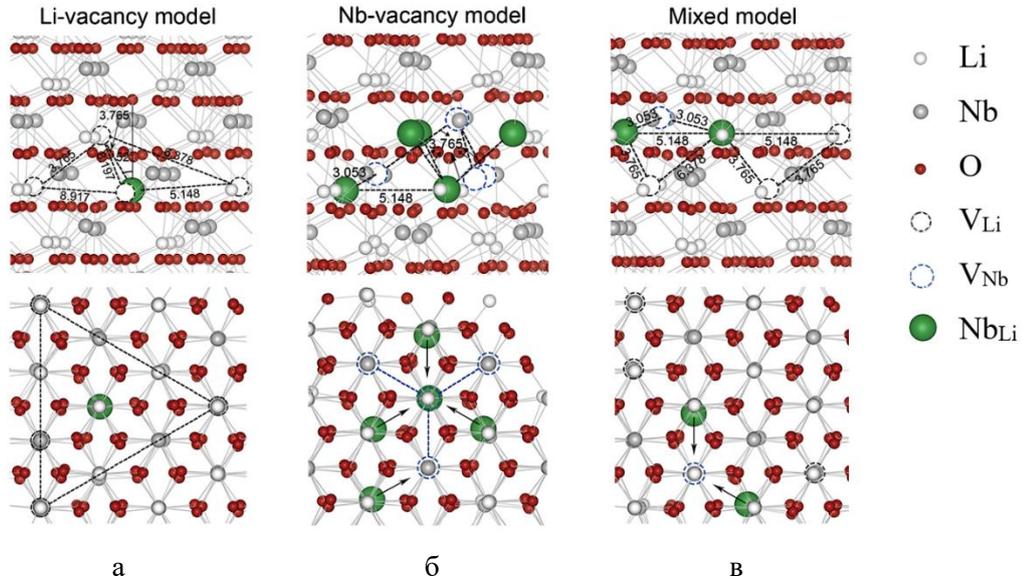


Рисунок 17 – Наиболее энергетически стабильные конфигурации кластеров точечных дефектов, формируемые в рамках:

а) Li-вакансионной модели $(\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet} + 4V'_{\text{Li}})^{\times}$,

б) Nb-вакансионной модели $(5\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet} + 4V^{5'}_{\text{Nb}})^{\times}$,

в) смешанной модели $(2\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet} + 3V'_{\text{Li}} + V^{5'}_{\text{Nb}})^{\times}$,

по данным работы [215]. Стрелками изображены направления структурной релаксации

Более поздний *ab initio* расчет [222] энергий формирования различных конфигураций кластеров $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet} + 4V'_{\text{Li}}$ показал, что ещё более выгодными (по сравнению с изображенными на рисунке 17, а) являются кластеры, в которых две V_{Li} находятся в первой координационной сфере и еще две – во второй (рисунок 18). Дипольный момент такого кластера равен 2,8 мкКл/см² и лежит перпендикулярно оптической оси, т. е. не дает вклада в поле переключения доменной структуры.

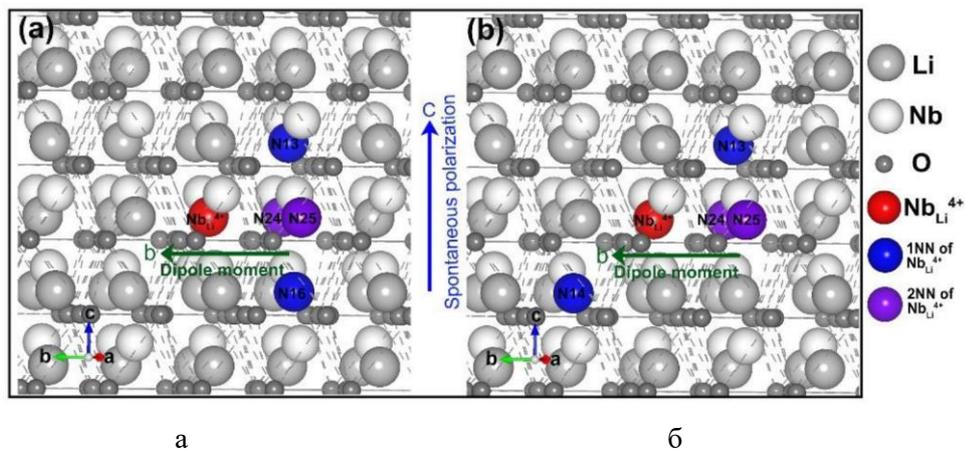


Рисунок 18 – Две возможные конфигурации кластера $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet} + 4V'_{\text{Li}}$, наиболее энергетически стабильные согласно данным работы [222]

Эксперименты по просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показали, что еще одним возможным вариантом конфигурации дефектного кластера в нестехиометрическом LN может являться молекула Nb_2O_5 [173]. Вероятно, подобные преципитаты действительно могут в некотором количестве существовать в кристаллах LN, особенно сильно обедненных по литию, однако детальных исследований таких кластеров не проводилось.

В заключение отметим, что, вне зависимости от того, происходит кластеризация дефектов или нет, антиструктурный ион Nb_{Li} всегда соседствует со структурным ионом Nb_{Nb} (и в структуре LN, и в ильменитном кластере). Захват двух свободных электронов этой парой с образованием связанного биполярона приводит к возникновению между соседними ионами Nb связи, близкой по своему характеру к ковалентной [223]. Обобщаются электроны $4d^1$ -орбиталей, электронная плотность распределяется между ионами, и получившийся кластер может быть описан формулой $\text{Nb}_{\text{Li}}^{3\bullet} - \text{Nb}'_{\text{Nb}}$. При этом происходит значительное смещение антиструктурного Nb_{Li} и структурного Nb_{Nb} вдоль полярной оси по направлению друг к другу. Антиструктурный дефект смещается несколько сильнее, чем Nb_{Nb} (0,24 Å против 0,12 Å), расстояние между ионами ниобия сокращается на 0,36 Å по сравнению со случаем уединенного $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet}$, когда захват электронов отсутствует (рисунок 19). Структурная релаксация пар $\text{Nb}_{\text{Li}} - \text{Nb}_{\text{Nb}}$ должна играть значительную роль в поведении дефектов в кристаллах LN, подвергшихся восстановительной термообработке и содержащих большое количество электронов, локализованных в виде связанных биполяронов.

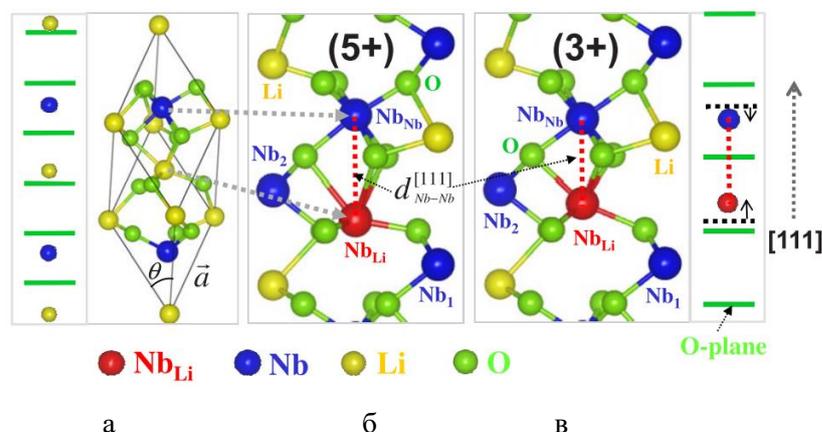


Рисунок 19 – Смещение атомов ниобия при захвате электронов дефектом Nb_{Li} а) идеальная структура; б) дефект $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet}$; в) после захвата двух электронов и формирования пары $\text{Nb}_{\text{Li}}^{3\bullet} - \text{Nb}'_{\text{Nb}}$ [223]

Из имеющихся на настоящий момент данных неясно, существуют ли кластеры дефектов при температурах, близких к точке сегнетоэлектрического ФП. С одной стороны, высокая подвижность лития при повышенных температурах приводит, как минимум, к исчезновению асимметрии гистерезиса при переключении доменной структуры, то есть любой вклад кластера в спонтанную поляризацию кристалла в целом должен становиться исчезающе мал. С другой стороны, ранние исследования по получению кристаллов с монодоменной структурой, выполненные, очевидно, на образцах с достаточно высоким содержанием дефектов, продемонстрировали технологическую необходимость выдержки LN во внешнем

электрическом поле и при температуре на 50 °С выше точки Кюри в течение как минимум 10 минут [31]. Невыполнение этого условия приводило к формированию комплексной полидоменной структуры, что может свидетельствовать о некотором эффекте «памяти», связанном, вероятно, с некоторыми остаточными диполями в материале. Отметим, что LT еще более чувствителен к условиям монодоменизации, качеству исходных кристаллов и более склонен к формированию полидоменной структуры даже после длительной выдержки в электрических полях значительной напряженности. Кроме того, некоторые исследования указывают, что полярные ковалентные связи сохраняются и в расплаве: при температурах, на 100 К превышающих температуру плавления, обнаруживаются ионы Nb в октаэдрическом окружении [81]. Это легко объясняется тем, что LN и LT не являются чисто ионными соединениями и значительной степенью ковалентности обладают октаэдры NbO₆ и TaO₆. Остаточный ближний порядок разрушается только после долгой выдержки при температуре, значительно превышающей температуру плавления [25, 81]. Другим аргументом в пользу существования кластеров является изменение тока через массивные кристаллы по закону Аррениуса в процессе монодоменизации при температурах несколько ниже точки Кюри, с выходом на насыщение в течение нескольких часов [224]. Также экспериментально выявлено влияние на доменную структуру примесных атомов, являющихся, по своей сути, несобственными дефектами в кристаллах (см. главу 2), что делает затруднительным разделение воздействий различных типов несовершенств при повышенных температурах напрямую из анализа доменов в материале. Таким образом, вопрос о существовании некоторых кластеров с собственными дипольными моментами при температурах, близких к точке Кюри, остается открытым.

В заключение отметим, что дефектная структура реальных кристаллов LN и LT, очевидно, не ограничивается только вакансиями в катионной решетке и антиструктурными ионами ниобия (тантала). В небольших равновесных количествах в кристаллах присутствуют вакансии по кислороду, а также антиструктурные ионы лития. Более того, по некоторым новым данным дефектная структура в LT может кардинально отличаться от дефектной структуры в LN и, в том числе, допускать формирование значительной концентрации кислородных вакансий [225].

Приближение к температуре Кюри, как было отмечено в § 2, ведет к разупорядочению литиевой подрешетки и появлению квазидефектов Li_□, уменьшающих дипольный момент материала. Кроме того, изменять дипольный момент могут не только ионные вклады дефектов, но также локальные механические деформации, индуцируемые в решетке несовершенствами [222].

При сильных отклонениях от стехиометрии дефектов Nb_{Li} может становиться больше, чем предсказывает литий-вакансионная модель [226]. По-видимому, на дефектное состояние может влиять также подготовка образцов и их примесный состав. Перечисленные факты указывают на условность понятия преобладающей дефектной модели и демонстрируют комплексный характер дефектной структуры кристаллов LN и LT.

§ 4. Транспортные свойства кристаллов ниобата лития и танталата лития

Кристаллы LN и LT, являясь сложными оксидами с ионно-ковалентным типом связей, демонстрируют достаточно сложные процессы переноса электронов и ионов. Это связано с тем, что транспортные свойства определяются одновременным действием сразу нескольких физических факторов, каждый из которых может доминировать в том или ином диапазоне температур:

- относительно небольшая ширина запрещенной зоны для электронов ($\approx 3,7$ эВ) дает значительный вклад в проводимость при высоких температурах;
- высокая подвижность лития, возможность размещения его в структурно пустых октаэдрах и вакансиях, содержащихся в катионной подрешетке нестехиометрических кристаллов;
- способность адсорбировать из атмосферы большое количество водорода (в т. ч. при выращивании и монодоменизирующем отжиге), также обладающего значительной подвижностью;
- тенденция к потере Li_2O и формированию точечных дефектов при термообработке;
- сложный характер взаимодействия собственных точечных дефектов и ионов примесей со свободными электронами с образованием свободных и связанных поляронов, а также биполяронов;
- наличие спонтанной поляризации, доменов и доменных стенок, анизотропия свойств в целом.

Значения ширины запрещенной зоны кристаллов LN и LT не установлены однозначно и являются предметом споров среди исследователей этих материалов [227]. Данные оптической спектроскопии указывают на то, что оптическая ширина запрещенной зоны ($\mathbb{33}$) нелегированных конгруэнтных кристаллов LN при комнатной температуре составляет от 3,7 эВ до 3,8 эВ в LN [228–230]. По данным работы [231] межзонное поглощение происходит с участием фонона при ширине $\mathbb{33}$ 3,74 эВ для непрямого перехода и 3,93 эВ для прямого перехода в кристаллах LN конгруэнтного состава (3,91 эВ и 4,1 эВ, соответственно, для кристаллов NSLN). Экспериментальные данные по оптической ширине $\mathbb{33}$ LT более скудны; в качестве опорной точки можно взять значение края собственного поглощения, приведенную в работе [94] и равную 275 нм, что дает значение энергии около 4,5 эВ.

С приближением состава к стехиометрическому, край фундаментального поглощения сдвигается в сторону коротких длин волн как у кристаллов LN, так и у кристаллов LT, что приводит к увеличению определяемой из спектроскопических данных оптической ширины $\mathbb{33}$ [94, 228, 232, 233]. Форма края собственного поглощения на спектрах «размыта» в пределах 0,1.. 0,2 эВ, особенно у LT, что затрудняет установление точного значения $\mathbb{33}$. Более того, восстановительный отжиг в бескислородной атмосфере и легирование еще более размывают край собственного поглощения и смещают его в сторону меньших энергий [229, 230]. Таким образом, на оптическое поглощение сильно влияет дефектная структура кристаллов LN и LT, и положение фундаментального края может не описывать электронную структуру идеальных кристаллов.

Ширина оптической запрещенной зоны кристаллов LN уменьшается с температурой. Выше 300 К изменение происходит почти линейно с температурным коэффициентом $-6,5 \cdot 10^{-4}$ эВ/К по данным

работы [228] и $-1,3 \cdot 10^{-3}$ эВ/К по данным работы [234] (рисунок 20). Схожую температурную зависимость положения края собственного поглощения можно ожидать у кристаллов ЛТ.

В целом, для любой температуры уменьшение ширины оптической ЗЗ монокристаллов LN, график которого представлен на рисунке 20, а с высокой точностью описывается полуэмпирическим уравнением, предложенным М. Кардоной [235], с коэффициентами, рассчитанными в работе [236]:

$$\Delta E_g(T) = -\frac{\alpha T_D^{fit}}{2} \left[\left(1 + \left(\frac{2T}{T_D^{fit}} \right)^p \right)^{\frac{1}{p}} - 1 \right], \quad (4.1)$$

где $\frac{\alpha T_D}{2} = 0,4$ эВ – ренормализационная поправка к ширине запрещенной зоны при $T=0$ К, $\alpha = 1,25929$ мэВ·К⁻¹, $T_D^{fit} = 637,466$ К – «подгоночная» температура Дебая (может отличаться от реального значения), $p = 2,57023$. Расчет, согласно уравнению (4.1), предсказывает значения $\Delta E_g(300 \text{ К}) \approx -0,11$ эВ, $\Delta E_g(T_c = 1413 \text{ К}) \approx -1,39$ эВ. Сравнивая первое значение с оптической шириной ЗЗ при комнатной температуре, получим, что при абсолютном нуле $E_g \approx 3,8.. 3,9$ эВ.

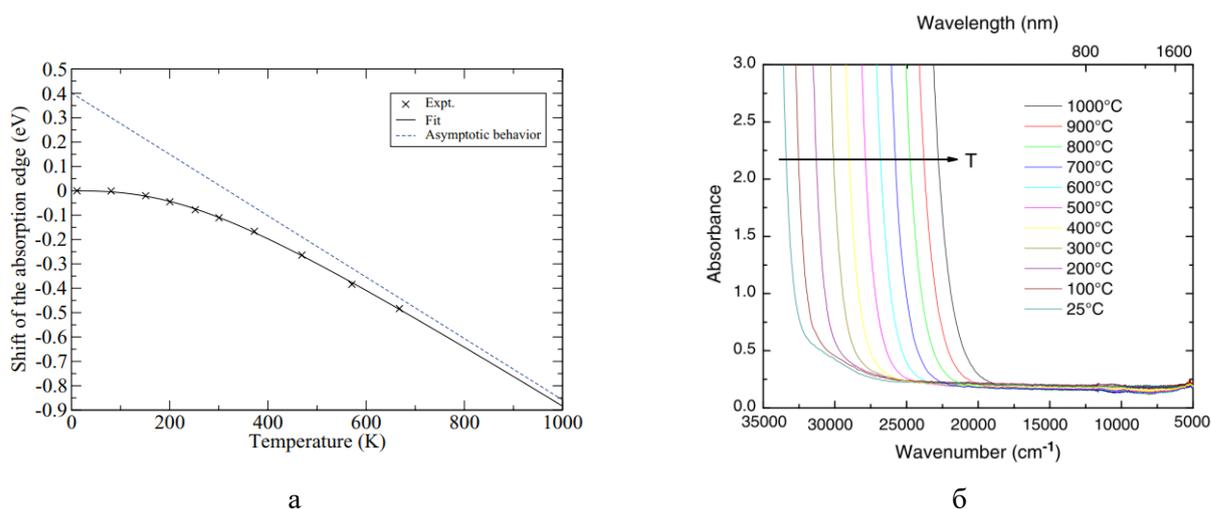


Рисунок 20 – а) уменьшение оптической ширины ЗЗ кристаллов LN конгруэнтного состава от температуры (экспериментальные точки, полученные в работе [228], аппроксимированы формулой (4.1) с коэффициентами, рассчитанными в работе [236]) ; б) спектр поглощения NSLN в окрестности фундаментального края поглощения при различных температурах [187]

Результаты *ab initio* расчетов также не дают однозначного представления о зонной структуре LN и ЛТ, т. к. материал может получаться как прямозонным [236–238], так и непрямозонным [227, 239, 240] в зависимости от использованных приближений и методов расчета. Данные некоторых расчетов показывают, что потолок валентной зоны имеет плоскую форму в центре первой зоны Бриллюэна, что позволяет рассматривать LN как материал с межзонным переходом, близким к прямому [236, 239].

Значения ширины ЗЗ, полученные в первопринципных расчетах, в основном приближаются к экспериментальной оптической ширине ЗЗ. Исключением является группа работ [183, 227, 239], в которых отмечается, что вследствие эффекта электрон-дырочного притяжения экспериментально измеряемая оптическая ширина ЗЗ может быть в LN значительно меньше, чем фактическая ширина

межзонного перехода. Проведенные в указанных работах расчеты с привлечением GW -приближения дают при разных подходах значения ширины ЗЗ: от 4,71 эВ до 6,5 эВ в сегнетоэлектрической фазе и от 4,21 эВ до 5,4 эВ в параэлектрической фазе. Наличие в кристаллах дефектных кластеров, согласно [215], должно сдвигать край собственного поглощения в сторону меньших энергий, что качественно согласуется с экспериментальными результатами, полученными на кристаллах конгруэнтного и стехиометрического составов.

Расчеты температурной зависимости ширины запрещенной зоны из первых принципов, выполненные в работе [241], хорошо согласуются с экспериментальными данными [228].

Данные о значениях эффективных масс электронов и дырок в кристаллах LN в литературе чрезвычайно скудны и сильно разнятся от источника к источнику. Так, в работе [242] получены значения $m_e^* = 0,277m_0$, $m_h^* = 0,306m_0$, в работе [243] – $m_e^* = 0,058m_0$, $m_{lh}^* = 0,119m_0$, $m_{hh}^* = 0,131m_0$, а в работе [244] – $m_e^* = 4,260m_0$, $m_h^* = 3,187m_0$. Такой сильный разброс значений связан, по-видимому, с различием в методах расчета зонной структуры, примененных в цитируемых статьях.

Учитывая эти значения, а также принимая, что значение ширины запрещенной зоны при абсолютном нуле составляет 3,8 эВ, получим, что концентрация свободных носителей при температуре Кюри составляет

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) = 2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \approx 2 \cdot 10^{16} \cdot m_e^{*\frac{3}{2}} \text{ см}^{-3} \quad (4.2)$$

где m_e^* выражено в долях от массы свободного электрона. Даже при оптимистичной оценке собственная концентрация электронов в LN при температуре Кюри не превышает 10^{17} см^{-3} .

Доминирующий механизм электропроводности в кристаллах LN и LT зависит от температуры и состава атмосферы. Так же, как это имеет место в отношении подавляющего большинства физических свойств, более изученными являются электрофизические свойства LN, в то время как характеристики LT зачастую предполагаются схожими.

Как было отмечено в § 3, электропроводность кристаллов LN и LT при постоянной температуре обратно пропорциональна корню четвертой степени из парциального давления кислорода. Это связано с тем, что при химическом восстановлении в обедненной кислородом среде на одну молекулу кислорода, покинувшую материал, приходится четыре электрона проводимости, которыми кристалл «самолегуруется». Обратное также справедливо: при термообработке в атмосфере с достаточным содержанием кислорода сопротивление предварительно восстановленных кристаллов возрастает вследствие окисления. Заметное влияние на проводимость окислительно-восстановительные процессы начинают оказывать уже при температурах выше 400 °С.

Еще одним веществом, присутствие которого в атмосфере способно оказывать влияние на проводимость кристаллов LN, является оксид лития. Высокотемпературная электропроводность кристаллов LN и LT во многом связана с их дефектной структурой, и газообразный влияет Li_2O на концентрацию дефектов посредством изменения условий аут-диффузии (см. уравнения (3.9) и (3.10)).

Таким образом, результаты исследования транспортных процессов, проходящих в кристаллах при высоких температурах, не могут быть корректными без учета давления и состава атмосферы, окружающей

исследуемый кристалл. Стремление к обеднению по оксиду лития, а также способность к химическому восстановлению при низких парциальных давлениях кислорода делают кристаллы LN и LT динамическими системами.

Дополнительную сложность сравнительному анализу результатов добавляет тот факт, что в работах различных авторов температурные зависимости электропроводности могут аппроксимироваться с использованием различных предэкспоненциальных множителей (например, $\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$ в [245], $\sigma \propto \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$ в [246] и $\sigma \propto \frac{1}{T^{3/2}} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$ в [186]). Вычисленные по таким аппроксимациям энергии активации могут отличаться, даже если они соответствуют одному и тому же механизму проводимости.

При низких температурах и температурах, близких к комнатной, невосстановленные кристаллы LN и LT (как конгруэнтного, так и стехиометрического составов) являются хорошими диэлектриками. Численные оценки, сделанные на основе результатов измерений времени жизни голограмм, записанных в кристаллах, а также экстраполяции температурных зависимостей электропроводности в сторону низких температур, дают значения проводимости при комнатной температуре $\sigma \sim 10^{-18} \dots 10^{-17} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [246, 247].

Несмотря на присутствие значительного количества точечных дефектов, а также некоторого количества фоновых примесей, в объемных коммерческих кристаллах практически невозможно измерение электропроводности на постоянном токе в слабых полях. Считается, что перенос заряда в кристаллах LN и LT при в низкотемпературном диапазоне осуществляется в основном путем прыжковой проводимости поляронами малого радиуса. Свободные носители заряда, перемещаясь по решетке, вызывают локальные деформации структуры за счет индуцирования дополнительной электрической поляризации. Взаимодействие носителя с упругими искажениями в ряде случаев приводит к его т. н. «самозахвату» и локализации в области локальной деформации. Такой самозахваченный электрон (или дырка) совместно с окружающим его полем деформаций образует квазичастицу – электронный или дырочный полярон. Подвижности поляронов значительно меньше подвижностей свободных носителей, что обуславливает низкие значения электропроводности даже при высокой их концентрации. При этом значительные пирозлектрические поля, индуцируемые случайными флуктуациями температуры, могут быть сопоставимыми или превышать поля, используемые для измерений, что также не позволяет измерять проводимость на постоянном токе при низких температурах.

Отметим, однако, что написанное выше в полной мере справедливо только для высокочистых кристаллов LN и LT. Значительное отклонение от стехиометрии или присутствие в кристаллах фоновых примесей (в основном, водорода и железа) приводит к значительному росту электропроводности при комнатной температуре (до значений $\sigma \sim 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) с двумя энергиями активации – $E_{a1} \approx 1,1 \text{ эВ}$, $E_{a2} \approx 0,3 \text{ эВ}$ [248]. Первая из приведенных энергий может быть ассоциирована с примесями, а вторая – с активацией проводимости свободных поляронов (см. ниже). Некоторое количество поляронов также может вноситься в кристалл примесью (железо создает два уровня в 33 LN), поэтому результаты измерений могут интерпретироваться по-разному в зависимости от литературного источника [248, 249].

Оценки, полученные путем применения косвенных методов, дают несколько значений энергии активации проводимости в невосстановленных кристаллах LN [1] при температурах порядка комнатной (до 100 °С). Все эти энергии находятся в диапазоне от 0,1 эВ до 0,5 эВ и могут быть ассоциированы с прыжковой поляронной проводимостью и оптическими энергиями диссоциации различных типов поляронов.

На оптических спектрах поляроны в LN обнаруживаются, например, по фотохромному эффекту (изменению окраски) в условиях засветки мощными лазерными импульсами или высокоэнергетическими квантами. При таком воздействии может происходить делокализация носителя с переходом в зону разрешенных энергий с сопутствующим изменением показателя поглощения света на определенной длине волны. Минимальная энергия кванта E_{opt} , необходимая для такого возбуждения, примерно равняется удвоенной глубине потенциальной ямы, в которой локализован носитель, $E_{opt} = 2E_p$. Напротив, активация прыжковой проводимости с температурой происходит с характерной энергией E_a , равной примерно половине глубины той же потенциальной ямы, $E_a = \frac{E_p}{2}$. Таким образом, сопоставляя спектры поглощения кристаллов после засветки высокоэнергетическими лазерными импульсами с температурными зависимостями электропроводности, можно определить, является тот или иной механизм проводимости поляронным, а также вычислит примерные энергии локализации носителя.

Согласно современным представлениям [190, 250], в LN и LT возможно существование трех типов электронных поляронов малого радиуса и одного типа дырочного полярона малого радиуса.

1. Электроны, захваченные на структурном ионе ниобия, образуют поляроны, существующие даже в бездефектных кристаллах стехиометрического состава. На оптических спектрах такие поляроны проявляются в виде широкой полосы поглощения с максимумом примерно на 1 эВ (1240 нм). Они перемещаются по кристаллу, «перепрыгивая» между идентичными структурными ионами ниобия, и в литературе называются свободными поляронами. Уравнение формирования такого полярона можно условно записать в обозначениях Крёгера-Винка как $Nb_{Nb} + e \rightarrow Nb'_{Nb}$. Энергия связи E_{FP} составляет порядка 0,5 эВ, активация прыжковой проводимости происходит при энергиях 0,2.. 0,3 эВ.

2. Электроны, захваченные единичным антиструктурным ионом ниобия согласно уравнению $Nb_{Li}^{4\bullet} + e \rightarrow Nb_{Li}^{3\bullet}$, также образуют поляроны малого радиуса. Поведение таких поляронов аналогично свободным поляронам, однако их энергия связи E_{BP} с ионом Nb_{Li} выше и состоит из двух компонент – решеточной, равной примерно 0,58 эВ, и добавки величиной примерно 0,53 эВ, связанной с кулоновским притяжением между электроном и электрически заряженным дефектом. Эти поляроны в литературе называют связанными. Энергия активации прыжковой проводимости оценивается для связанных поляронов значением 0,65 эВ, на оптических спектрах им соответствует широкая полоса поглощения с максимумом примерно на 1,6 эВ (760 нм). Образование связанных поляронов происходит вследствие обеднения кристаллов по литию, и они в особенности присущи конгруэнтным кристаллам. Считается, что одиночные связанные поляроны, ассоциируемые с дефектами $Nb_{Li}^{4\bullet}$, являются метастабильными и со временем «соединяются» со свободными поляронами, образуя т. н. связанные биполяроны (см. ниже). Поэтому диссоциация связанных биполяронов приводит к возникновению на спектрах поглощения

кристаллов LN полос, соответствующих связанным поляронам [251]. Генерация значительного количества связанных поляронов при воздействии мощных инфракрасных лазерных импульсов с сопутствующим увеличением показателя поглощения является основной причиной меньшей лазерной стойкости конгруэнтных кристаллов по сравнению со стехиометрическими и легированными магнием, замещающим Nb_{Li} в решетке [250].

3. Антиструктурный дефект Nb_{Li} в кристаллической решетке LN располагается в октаэдре, соседнем со структурным Nb_{Nb} . Как обсуждалось выше (см. § 3), пара ионов $Nb_{Li}^{4\bullet} - Nb_{Nb}^{\times}$, способна локализовывать на себе сразу два электрона, образуя связанное состояние двух поляронов $Nb_{Li}^{3\bullet} - Nb'_{Nb}$ (т. н. связанный биполарон). Биполароны являются основным энергетическим состоянием электронов в конгруэнтном восстановленном LN. Энергия диссоциации биполарона на свободный и связанный поляроны составляет примерно 0,27 эВ [251]. На оптических спектрах биполароны проявляются в виде широкой полосы поглощения с максимумом на длине волны 500 нм (2,5 эВ), в ранних работах [195] ошибочно ассоциированной с вакансиями по кислороду. Эта полоса придает восстановленным кристаллам серый или черный цвет. Коэффициент поглощения в полосе, ассоциированной со связанными биполаронами, почти вдвое выше, чем в полосах, ассоциированных с уединенными поляронами, так как сила осциллятора пропорциональна количеству электронов в поглощающей системе.

4. Связанные дырочные поляроны малого радиуса формируются на анионах вблизи катионной вакансии, наиболее вероятно, возле V_{Li} . Формирование такого полярона может быть описано реакцией $O + h \rightarrow O^{\bullet}$. Данный тип поляронов может быть создан путем облучения LN электронами, рентгеновским излучением или интенсивным зеленым светом через многофотонные процессы. Связанные дырочные поляроны являются наименее изученным типом поляронов в LN, их вклад в термически и оптически активированный перенос заряда, а также энергии активации на настоящий момент изучены недостаточно.

Проводимость кристаллов LN и LT, прошедших восстановительную термообработку, значительно выше проводимости невосстановленных кристаллов (обычно от $10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ до $10^{-18} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в зависимости от степени химического восстановления). Однако при комнатной температуре транспорт носителей также осуществляется поляронами. Результаты, полученные в той или иной работе, сильно зависят от качества исходных кристаллов и степени восстановления, однако почти во всех случаях на температурных зависимостях электропроводности активация происходит с энергиями в диапазоне 0,54 эВ.. 0,79 эВ [192, 248, 252, 253]. Эти энергии обычно ассоциируют со связанными поляронами, локализованными на антиструктурных дефектах Nb_{Li} и вносящими основной вклад в электропроводность восстановленных кристаллов. Механизм с энергией активации $\approx 0,5$ эВ может обнаруживаться и в невосстановленных высокочистых кристаллах LN [254], что говорит об универсальности электропроводности поляронами, связанными на антиструктурном ниобии. Отметим, что у сильно восстановленных кристаллов (выдержка в течение нескольких часов при температурах выше 1000 °C) наблюдаются оба поляронных механизма проводимости – свободными поляронами с энергией активации 0,34 эВ и связанными поляронами с энергией 0,62 эВ [255]. Можно предположить, что в этом случае

количество вносимых аут-диффузией кислорода электронов превышает количество дефектов Nb_{Li} , более энергетически выгодных с точки зрения образования поляронов, и последние начинают также формироваться на структурных ионах Nb_{Nb} .

Подвижность связанных поляронов при комнатной температуре чрезвычайно мала и оценивается значениями $\mu \sim 10^{-3} \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ [256]. Информация о подвижности свободных поляронов в литературе отсутствует. Электропроводность вдоль оси x при комнатной температуре несколько выше, чем вдоль оси Z при примерно тех же энергиях активации (рисунок 21, а, б) [246, 248]. Нагрев кристаллов LN приводит к увеличению подвижности, однако низкие значения, характерные для прыжковой проводимости и подтверждающие поляронный механизм, сохраняются как минимум до $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

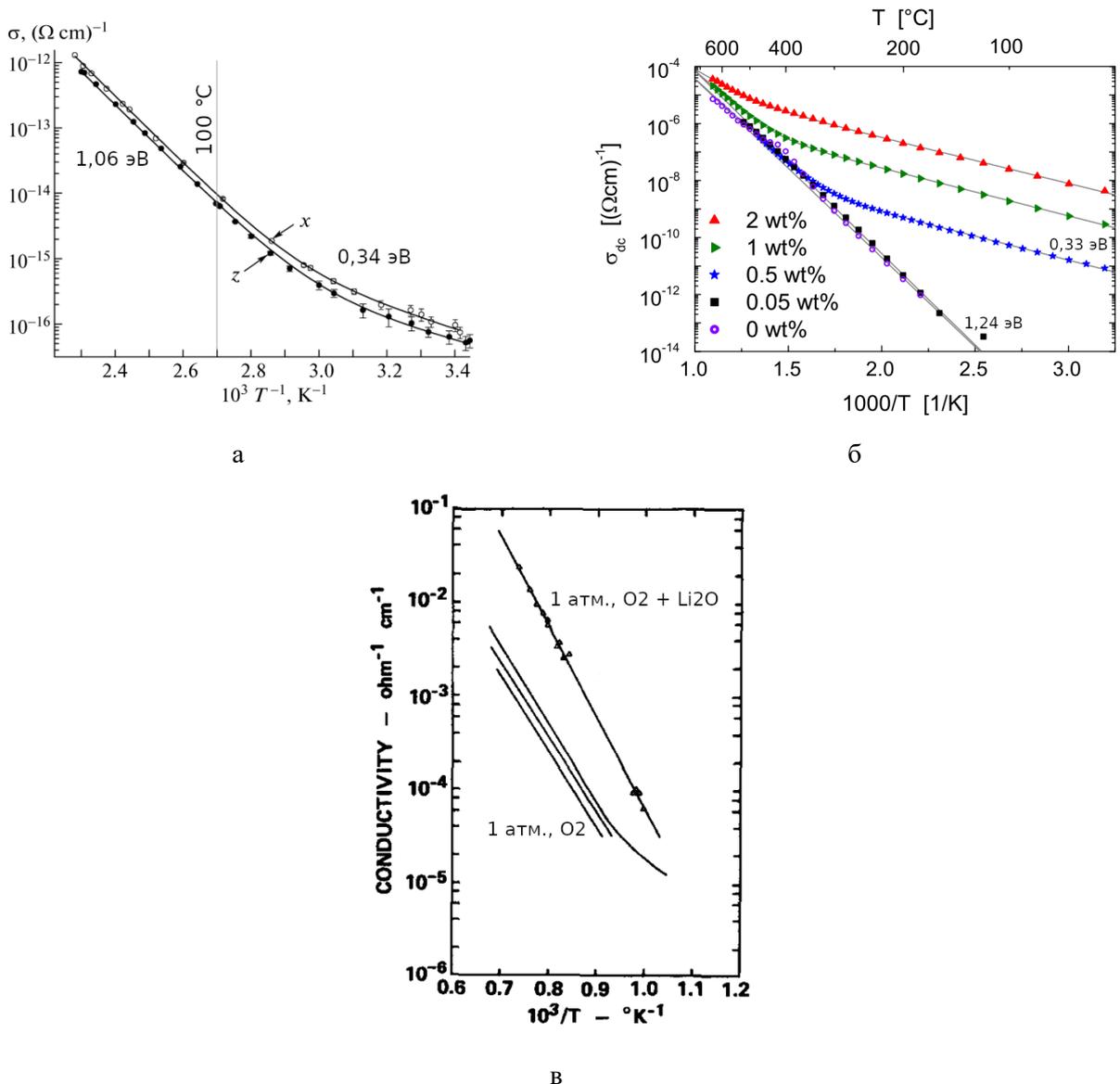


Рисунок 21 – Типичные графики температурной зависимости электропроводности кристаллов LN, полученные на воздухе: а) $20.. 180 \text{ }^\circ\text{C}$ [246]; б) $20.. 600 \text{ }^\circ\text{C}$ с различным уровнем легирования железом [249]; в) $700.. 1150 \text{ }^\circ\text{C}$ без и с добавлением Li_2O в окружающую атмосферу [186]

При повышенных температурах, начиная примерно со 100 °С и заканчивая 800 °С, проводимость невосстановленных кристаллов возрастает до значений, которые достаточно легко могут быть измерены на постоянном токе. Качественные изменения электрофизических свойств начинаются уже с температур 100.. 200 °С [42, 252].

В большинстве работ наблюдается активационный характер проводимости с энергиями в диапазоне от 0,9 эВ до 1,5 эВ. При этом ни состав кристаллов в пределах области гомогенности, ни уровень легирования не оказывают выраженного влияния на проводимость в этом температурном диапазоне. В LT заметный рост проводимости наблюдается при температурах порядка 150 °С. При этом сильно уменьшаются пороговые поля переключения доменной структуры внешним полем, исчезает асимметрия сегнетоэлектрического гистерезиса, наблюдается экспоненциальный рост электропроводности с энергией активации 0,72 эВ [221].

Как было упомянуто выше, одним из источников электропроводности с энергией активации $\approx 1,1$ эВ может выступать фоновая примесь Fe. Встраиваясь в катионную подрешетку, железо формирует два уровня энергии в запрещенной зоне, соответствующих степеням окисления железа +2 и +3. При этом характер температурных зависимостей электропроводности изменяется после дополнительной окислительной термообработки, то есть степенью окисления железа в решетке можно управлять. Как было показано в работах [249, 257], Fe^{2+} дает примесную электронную проводимость с энергией активации $\approx 0,34$ эВ, близкую к активации проводимости собственными свободными поляронами, а также приводит к кажущемуся уменьшению энергии активации некоторого уже имеющегося механизма. Активация электропроводности с энергией 1,1 эВ с обнаруживается во всех кристаллах, LN:Fe (например, легированных с целью голографической записи) [247, 258]. Однако при высоких уровнях легирования железом наблюдается заметное отклонение графика проводимости в логарифмических координатах от линейного активационного закона с энергией $\approx 1,1$ эВ [259]. При этом в номинально чистых кристаллах, в которых железо обнаруживается в следовых количествах, электропроводность также возрастает экспоненциально с энергией активации $\approx 1,1$ эВ, что может говорить об иной природе этой проводимости [246]. По-видимому, в данном случае примесь дает лишь некоторый вклад в уже имеющийся механизм электропроводности с близкой энергией активации [260], рисунок 21, б.

Железо – лишь один из примеров примесей, изменяющих уже имеющийся наклон температурной зависимости электропроводности в логарифмических координатах в диапазоне от 0,9 эВ до 1,5 эВ. Например, в работе [261] для конгруэнтных номинально чистых и легированных магнием и цинком кристаллов LN были получены энергии активации проводимости 1,06 эВ, 1,23 эВ и 1,18 эВ соответственно. По-видимому, в LN примеси переходных металлов, наиболее важных с технологической точки зрения, дают уровни энергии в запрещенной зоне, близкие к энергии активации одного из собственных транспортных механизмов.

Два наиболее вероятных механизма, ответственных за активацию проводимости с энергией $\approx 1,1$ эВ, – транспорт зарядов протонами и собственными ионами лития. Водород, являющийся в LN и LT фоновой примесью и формирующий в решетке ОН-группы, оказывает сильное влияние на электропроводность кристаллов LN и, например, ответственен за деградацию голограмм [262]. Ранние

исследования переноса протонов – положительно заряженных ядер водорода – демонстрировали энергии активации проводимости $\approx 1,23$ эВ [249, 260]. С другой стороны, в том же температурном диапазоне проводимость с близкой энергией активации могла обнаруживаться в кристаллах, не легированных водородом целенаправленно [263]. Позже в работах [254, 264] было показано, что электропроводность кристаллов LN в диапазоне 27.. 177 °С наилучшим образом аппроксимируется суммой трех экспоненциальных зависимостей с энергиями активации 0,29 эВ, 1,03 эВ и 1,33 эВ, которые были ассоциированы, соответственно, с проводимостью поляронами, протонами и ионами лития. Последние две энергии хорошо совпадают с энергиями активации диффузии водорода и лития, измеренными другими методами (см. ниже).

По-видимому, температурный диапазон, в котором транспорт протонов может играть значительную или доминирующую роль в проводимости кристаллов, можно продлить как минимум до 750 °С [231, 265], особенно для кристаллов, прошедших термообработку в H₂O-содержащей среде [245]. Проводимость протонами может давать значительный вклад в релаксацию оптических эффектов при комнатной температуре (наряду с поляронной проводимостью) [266], однако исчезает после длительной выдержки при температурах выше 160 °С в обезвоженной атмосфере [254, 267]. Предэкспоненциальный множитель в формуле для температурной зависимости электропроводности с энергией 1 эВ зависит от концентрации лития, однако данные в литературе противоречивы. Например, в работе [231] было показано, что он возрастает с обеднением по литию, а в [268] – что убывает.

В номинально беспримесных невосстановленных кристаллах с низким содержанием водорода доминирующим механизмом проводимости при температурах от 150.. 200 °С и как минимум до 800 °С является перенос ионов лития с энергией активации около 1,3 эВ. Зависимость электропроводности ионами лития от состава исследована до 177 °С в работе [269]; по полученным в работе данным электропроводность с энергией активации 1,33 эВ возрастает с приближением состава к стехиометрическому. Этот результат получен на кристаллах, содержащих также некоторое количество водорода, и поэтому требует дополнительного уточнения. При более высоких температурах (500.. 700 °С) электропроводность с близкой энергией активации возрастает с уменьшением концентрации лития [270].

Данные об электропроводности кристаллов LN и LT при температурах выше 800 °С чрезвычайно скудны и зачастую могут быть подвергнуты сомнению, так как в этих условиях начинается деградация электродов (например, в [245] глубина проникновения платины в LN из электрода после выдержки в течение 24 ч при 900 °С составила более 300 нм), а также в ряде случаев происходит загрязнение кристаллов материалом оснастки печи, например, кремнием [271]. При постоянном парциальном давлении кислорода (в том числе достаточно низком, чтобы вызывать химическое восстановление кристалла) и температурах 1050 °С и выше конгруэнтные кристаллы проводят лучше, чем стехиометрические [193]. Это же подтверждается тем, что в процессе монодоменизации кристаллов несколько ниже точки Кюри (1100 °С) установившийся ток при постоянном напряжении тем выше, чем сильнее отклонение от стехиометрии [89].

При температуре 1100 °С электропроводность кристаллов LN находится в пределах от десятых долей до нескольких единиц $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и сильно зависит от дефектности кристалла, примесей и

парциального давления кислорода. В ранних работах в температурном диапазоне 800 °С.. 1130 °С в не сильно обедненных по кислороду атмосферах (парциальное давление кислорода в измерительной ячейке более 0,1 Па) была получена энергия активации проводимости, равная $\approx 2,15$ эВ [186, 192]. Позднее несколько большее значение (2,5 эВ) было получено в том же температурном диапазоне для атмосферы с более сильным обеднением по кислороду [193]. С другой стороны, в работе [272] был установлен доминирующий характер ионной проводимости с энергией активации 1,43 эВ (по-видимому, ионами лития) вплоть до температуры 1050 °С, электропроводность при которой составила $8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

В сильно восстанавливающих атмосферах (водород, угарный газ) энергия активации температурной зависимости электропроводности может оставаться равной $\approx 0,7$ эВ (проводимость связанными поляронами) вплоть до 800 °С и даже несколько уменьшать свой наклон при температурах от 800 °С до 1150 °С, что согласуется с упомянутым выше истощением количества связанных поляронов и активацией проводимости на свободных поляронах, слабее связанных с ионом ниобия.

Отдельно отметим влияние атмосферы на результаты измерений электропроводности при высоких температурах. Как отмечалось выше, кристаллы LN при термообработке активно теряют структурный оксид лития в результате аут-диффузионных процессов. На интенсивность обеднения кристалла в том числе влияет парциальное давление Li_2O в измерительной ячейке. При этом в открытой измерительной камере большого объема, например, массивной резистивной печи без вакуумного уплотнения, парциальное давление Li_2O в газовой фазе не будет в равновесии с кристаллом, следовательно, будет происходить непрерывное изменение состава образца при измерениях. В пионерской работе [186] было обнаружено, что при температурах выше 727 °С добавление Li_2O в атмосферу закрытой измерительной ячейки с высоким парциальным давлением кислорода приводит увеличению электропроводности LN. Энергия активации в условиях установившегося равновесия с Li_2O составила 1,9 эВ (рисунок 21, в).

При низком парциальном давлении кислорода (восстановительная среда) влияние оксида лития в атмосфере на проводимость не обнаруживается, что может быть связано с доминированием в образцах электронной проводимости, которая в восстановительных условиях как минимум на два порядка превышает ионную [253]. В целом, невосстановленные образцы проводят в основном по ионному механизму, а восстановленные – путем переноса электронов (в форме свободных и связанных поляронов) [272].

Температурные зависимости коэффициента Зеебека в невосстановленном и восстановленном материалах сильно отличаются. Кристаллы, не прошедшие термообработку в восстановительной среде, демонстрируют положительное значение термоэлектрического коэффициента с нелинейным ростом при повышении температуры (рисунок 22, а). Положительное значение имеет место при средних температурах (достоверные данные для невосстановленных кристаллов имеются до 700 °С). Однако, если предположить справедливость того, что движущей силой формирования домена в условиях пространственного градиента температуры является термоэлектрическое поле (см. главу 2), то знак термо-эдс в невосстановленных кристаллах вблизи точки Кюри также должен быть положителен. По оценкам, сделанным в работе [273], при ФП коэффициент термо-эдс равен примерно 0,8 мВ/°С, что является достаточно хорошей экстраполяцией графика на рисунке 22, а в область высоких температур.

В восстановительной среде коэффициент термо-эдс отрицателен и линейно уменьшается (по модулю) с повышением температуры в широком диапазоне (рисунок 22, б, в). Таким образом, в восстановительной среде проводимость кристаллов LN обеспечивается в основном отрицательными зарядами.

Наиболее подвижными ионами в решетке LN являются протоны. Внушительное количество доступных исследований [171, 262, 274–277] позволяет с высокой уверенностью утверждать, что энергия активации диффузии протонов составляет около 1 эВ (и может незначительно изменяться с исходной концентрацией протонов и составом кристалла). Эта энергия совпадает с энергией активации протонной проводимости в широком диапазоне температур, что дополнительно подтверждает релевантность результатов, полученных разными коллективами с применением различных методов. Предэкспоненциальный множитель в уравнении для коэффициента диффузии варьируется в зависимости от источника, но по порядку величины составляет $10^{-3}.. 10^{-2}$ см²/с.

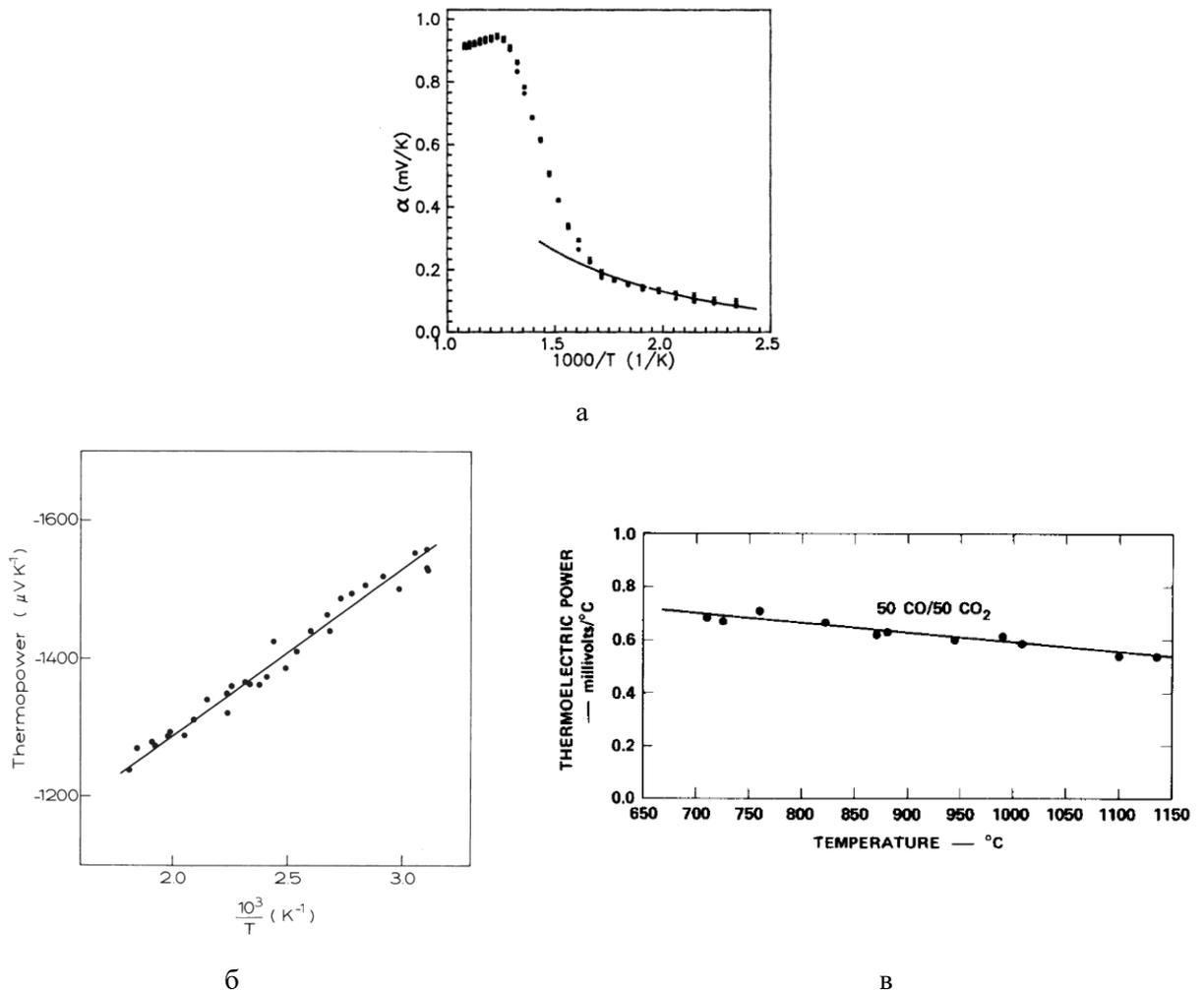


Рисунок 22 – Зависимости термо-эдс кристаллов LN от температуры: а) измерения на воздухе [263]; б) восстановленный кристалл, низкотемпературный диапазон [229], в) восстановленный кристалл, высокотемпературный диапазон [186]

Несколько большими энергиями активации, равными $\approx 1,33$ эВ, обладают электропроводности ионами лития в LN и LT (в двух материалах они совпадают с хорошей точностью [278]). Значения 1,2 эВ.. 1,4 эВ были независимо получены во многих работах различными методами и не вызывают сомнений [170, 171, 278–281]. Точно такая же энергия была получена в экспериментах по деградации голограмм при 230 °С и (по-видимому, ошибочно) была ассоциирована с переносом протонов [282]. Из данных уширения линий ЯМР в работе [283] было получено значение 1,62 эВ, которое может расцениваться как достаточно близкое, если учесть непрямой метод измерения. Близкое значение дают *ab initio* расчеты [220]. Энергия активации диффузии лития также совпадает с соответствующей энергией активации ионной проводимости (если предэкспоненциальный множитель в формуле для электропроводности содержит в знаменателе температуру [279]). Энергия активации диффузии лития не зависит от состава кристалла. Предэкспоненциальный множитель для коэффициента диффузии Li, напротив, зависит от состава и находится в диапазоне $10^{-3}.. 10^{-4}$ см²/с [170] (см. ниже).

Перечисленные выше результаты диффузии Li получены при температурах ниже 700 °С¹. При более высоких температурах исследователи сталкиваются с целым рядом проблем, не позволяющих провести измерения прямыми методами [278]. Наиболее распространенный метод изучения диффузии лития в LN и LT основан на анализе концентрационных профилей, сформировавшихся в кристаллах в результате ин- или аут-диффузионного эксперимента.

Относительно слабые связи Li с остальной решеткой и его высокая подвижность приводят к тому, что при высоких температурах эти ионы достаточно активно покидают кристалл в форме Li₂O в результате аут-диффузии [191, 284]. Возможен также обратный процесс, называемый ин-диффузией Li₂O и широко применяемый для получения кристаллов заданного состава VTE-методом. Расчеты *ab initio* показывают, что в условиях высокого химического потенциала Li₂O в окружающей среде энергетически выгодными становятся дефекты по Френкелю в литиевой подрешетке («дополнительные» ионы Li занимают пустые октаэдры, что может рассматриваться как разупорядочение, ср. с зависимостью заселенности положений Li от температуры в LT, рисунок 11), а концентрации вакансий и антиструктурных ионов ниобия становятся пренебрежимо малыми [163].

Исследования процессов ин- и аут-диффузии Li₂O из кристаллов LN и LT интенсивно велись с целью улучшения качества оптических волноводов, сформированных в приповерхностном объеме пластин, для устройств интегральной оптики. Чаще всего профили концентрации, сформировавшиеся в кристаллах LN и LT в результате ин- и аут-диффузии, рассчитывают из пространственного распределения одной из оптических характеристик, зависящих от состава (см. § 5). Например, результаты аут-диффузии хорошо определяются по изменению показателя преломления необыкновенной волны n_e при длительной выдержке на воздухе или в вакууме (с последующим окислительным отжигом). Глубина слоя с измененным показателем преломления может достигать сотен мкм после отжига в течение нескольких часов при температуре 1100 °С как в LN, так и в LT [284] (рисунок 23). В LN аут-диффузия происходит

¹ Кузьминов постулирует более высокое значение предельной температуры (1050 °С) для энергии активации $\approx 1,39$ эВ, очевидно с хорошей точностью согласующуюся с энергией активации диффузии ионов лития, на основании измерений проводимости [25]

гораздо интенсивнее, чем в LT при равных температурах, что коррелирует с более высокой температурой плавления во втором случае. Так как с уменьшением C_{Li_2O} в кристалле n_e возрастает линейно с наклоном -1,6 в LN и -0,8 в LT, становится возможным установить форму концентрационного профиля в относительно толстых кристаллах.

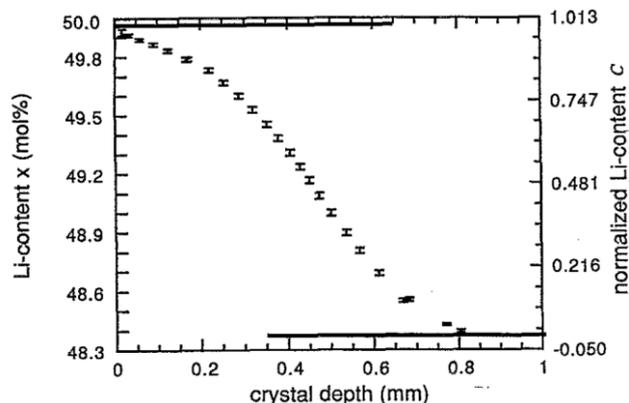


Рисунок 23 – Распределение концентрации лития по толщине после ин-диффузионного отжига с переносом Li_2O VTE-методом в кристалл LN исходно конгруэнтного состава из порошка $Li_2O : Nb_2O_5 = 0,65 : 0,35$ (мол.) при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 часов [285]

Процесс ин-диффузии оксида лития при VTE-отжиге происходит по-разному в зависимости от температуры и способа размещения кристалла относительно источника Li_2O . В случае физического контакта с Li_2O -обогащенной твердой фазой (например, порошком Li_2CO_3) активное насыщение кристалла литием возможно уже при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ [107]. Из газовой фазы процессы ин- и аут-диффузии наиболее активно происходят при температурах выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$. По оценкам, сделанным в работе [285], поверхностный коэффициент массопереноса Li_2O при этих процессах составляет не менее $0,1\text{ мкм/с}$.

Аут-диффузионный отжиг приводит к достаточно быстрому обеднению приповерхностного слоя по оксиду лития. При этом, если предварительно проводился ин-диффузионный отжиг достаточной длительности, область с повышенной концентрацией лития перемещается из объема к поверхности, что при правильном подборе условий термообработок позволяет создавать приповерхностные области с составом, близким к стехиометрическому, и достаточно резким концентрационным профилем. Аут-диффузия Li_2O из LT в течение длительного времени может приводить к возникновению трещин в приповерхностном слое, что, по-видимому, связано с значительным градиентом концентрации и сопутствующим накоплением внутренних напряжений [191].

Так как восстановительный отжиг также сопровождается аут-диффузией Li_2O , интересно проанализировать результаты, полученные для кристаллов, подвергнутых такой термообработке. Концентрационные профили, снятые методом TOF-SIMS на Z-поверхностях LN после отжига в сверхвысоком вакууме, демонстрируют повышенную относительно объема концентрацию ионов Li в приповерхностном слое. В кристаллах, отожженных при температурах $850\text{ }^\circ\text{C}$ и ниже, под обогащенным слоем залегает слой, обедненный по литию, в то время как в образцах, отожженных при $950\text{ }^\circ\text{C}$, спад

концентрации лития от поверхности вглубь объема имеет монотонный вид (рисунок 24). Очевидно, что подобные концентрационные профили являются следствием различия коэффициентов диффузии, а также скорости испарения ниобия и лития с поверхности. Для температуры ~ 900 °C характерно изменение кинетики процесса [155]. Заметим, однако, что представленный результат, как и большинство других данных по высокотемпературной диффузии в LN и LT, получен *ex situ*, то есть не исключает эффектов, способных повлиять на приповерхностную концентрацию лития при охлаждении.

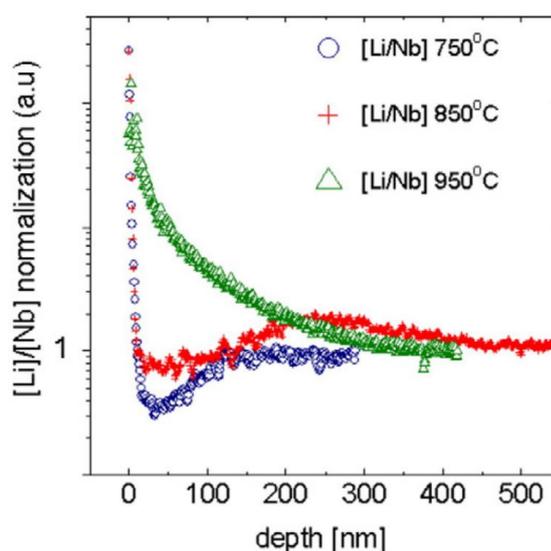


Рисунок 24 – Профили отношения концентраций лития и ниобия, полученные методом TOF-SIMS в приповерхностном слое кристаллов LN, отожженных атмосфере дейтерия в течение 2 часов при давлении 0,5 атм [155]

При температурах восстановительной термообработки 600 °C и выше кристалл начинает сильно терять в массе. Масс-спектропия газовой фазы в процессе восстановления в сверхвысоком вакууме демонстрирует доминирование парциального давления атомарного кислорода в аут-диффундирующей смеси газов $((1..5) \cdot 10^{-8}$ бар при 900 °C). При этом, даже несмотря на восстановительный характер окружающей атмосферы, парциальное давление O_2 – ниже на порядок. Предсказуемо, в газовой фазе при аут-диффузии с восстановлением наблюдается значительное парциальное давление Li_2O (всего лишь в несколько раз ниже парциального давления O), практически отсутствуют LiO , NbO и атомарный Li . Экстраполируя эти результаты на аут-диффузию на воздухе, можно предположить, что в основном потери кристалла происходят путём десорбции молекул Li_2O [155].

Главной сложностью при анализе результатов подобных экспериментов является необходимость учитывать несколько одновременно происходящих динамических процессов, информация о которых либо недостаточно точна, либо отсутствует. Например, в случае ин- и аут-диффузии необходима не только информация о равновесном парциальном давлении Li_2O в газовой фазе вблизи поверхности исследуемого образца, но и коэффициент испарения, зависящий, очевидно, от приповерхностной концентрации Li . Для решения указанных проблем могут быть использованы различные приближения и подгонки, например метод Больцмана-Матано, однако вносимая ими ошибка может приводить к достаточно противоречивым

результатам. Кроме того, как это было показано в § 3, при изменении концентрации Li_2O кроме диффузии Li в кристаллах идут процессы формирования или аннигиляции точечных дефектов, «дотраивания» или «разрушения» анионного каркаса, а также транспорта структурного и антиструктурного ниобия, каждый из которых может так или иначе лимитировать приповерхностные транспортные процессы и влиять на диффузию лития. Более того, по некоторым данным [107], на начальных стадиях VTE-процесса, проводимого при низких температурах ($\sim 600^\circ\text{C}$), ионы Li могут диффундировать вглубь кристалла не только по вакансионному, но и по межузельному механизму. При этом в приповерхностном слое накапливается значительная концентрация межузельных атомов, вызывающих возникновение внутренних механических напряжений и приобретение кристаллом коричневатой окраски. Отжиг при температурах около 1050°C приводит к перераспределению межузельных атомов в узлы решетки, снятию напряжений и исчезновению окраски.

По одной из версий приповерхностное химическое восстановление происходит через первоначальное образование фазы триниобата лития LiNb_3O_8 с последующей потерей ионов кислорода [286]. Поэтому анализ концентрационных профилей осложняется еще и изменением характера поверхности в диапазоне температур $300..900^\circ\text{C}$, связанным с эпитаксиальным ростом фазы триниобата лития (LiNb_3O_8) из-за пересечения линии сольвуса между одно- и двухфазной областью ФД [73, 152] и приводящим к изменениям условий ин- и аут-диффузии. Сравнивая данные работы [286] для восстановительного отжига с результатами, полученными в диссертации [73] и статье [287], можно предположить, что и в случае аут-диффузии на воздухе без химического восстановления потеря оксида лития с поверхности может происходить через промежуточную фазу LiNb_3O_8 (как минимум при температурах ниже 900°C).

Следствием такого комплексного характера процессов ин- и аут-диффузии являются противоречия между результатами определения энергии активации диффузии лития при температурах выше 900°C и экспериментальными данными, описывающими те же процессы при низких температурах.

Например, в работе [191] по результатам обработки профилей изменения n_e по толщине для восстановленных в вакууме кристаллов (с последующим окислением на воздухе) были вычислены значения энергий активации коэффициента диффузии ≈ 3 эВ и $\approx 2,2$ эВ для LN и LT соответственно. Близкие энергии получены в [288] тем же методом. Эти значения сильно отличаются от полученных в низкотемпературном диапазоне. Однако сами значения коэффициентов диффузии, полученные для высокотемпературного диапазона, достаточно хорошо согласуются с коэффициентами диффузии, рассчитанными из низкотемпературных констант. Например, для температуры 1100°C подстановка энергии активации $1,33$ эВ и предэкспоненциального множителя $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ (константы, полученные в низкотемпературном диапазоне) дает значение $D_{\text{Li}}(1100^\circ\text{C}) = 2,62 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ для кристалла конгруэнтного состава, тогда как для той же температуры в работах [191, 285] получено значение $\approx 4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, в [104] – $1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, а в [288] – $\approx 5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$. Учитывая, что указанные коэффициенты были получены непрямыми методами из профилей изменения состава кристаллов по глубине, т. е. результата совместной диффузии всех трех типов ионов, разброс результатов в несколько раз можно расценивать как достаточно хорошее совпадение (для сравнения – по данным работы [170] одно лишь изменение состава

кристаллов в пределах области гомогенности ведет к изменению коэффициента диффузии Li на порядок). Таким образом, наиболее правдоподобным представляется значение энергии активации диффузии лития во всем температурном диапазоне вплоть до температур, близких к точке плавления, равное $\approx 1,33$ эВ.

Рассмотрим теперь отдельно влияние состава на значение предэкспоненциального множителя коэффициента диффузии лития. В данном случае в литературе также имеет место несовпадение «низкотемпературных» и «высокотемпературных» данных. Учитывая наличие 1/3 пустых кислородных октаэдров в кристаллической решетке и вакансионный характер дефектной структуры LN и LT, логично предположить, что диффузия катионов должна происходить по вакансионному механизму. Тогда коэффициент диффузии катионов (а с ним и предэкспоненциальный множитель) должен быть тем выше, чем сильнее отклонение состава кристаллов от стехиометрии.

При низких температурах (как минимум до 500 °C) это предположение подтверждается экспериментальными результатами TOF-SIMS [170, 278] и согласуется с температурными зависимостями электропроводности [270]. Для высоких температур данные противоречивы. Например, в [104, 285] методами исследования процессов ин- и аут-диффузии получено, что с приближением к стехиометрии коэффициент диффузии становится выше. В VTE-отжигах с ин-диффузией Li₂O при 1100 °C изменение составило от $1 \cdot 10^{-8}$ см²/с в кристаллах конгруэнтного состава до $8 \cdot 10^{-8}$ см²/с в NSLN [104]. Напротив, в [169] для той же температуры 1100 °C было получено, что с ростом концентрации лития в исходных кристаллах скорость приближения состава к стехиометрическому при VTE-процессе уменьшается, что хорошо описывается моделью с уменьшением коэффициента диффузии при увеличении концентрации Li₂O в кристаллах.

Так же, как и в случае с энергией активации диффузии лития, здесь, по-видимому, играют роль сразу несколько процессов с разной скоростью, поэтому точный расчет коэффициента диффузии только Li затруднителен. Поэтому наиболее релевантными являются зависимости, полученные прямыми методами при средних температурах, предсказывающие рост коэффициента диффузии с отклонением от стехиометрии и вакансионный механизм транспорта ионов Li.

Диффузия кислорода в решетке LN описана в ограниченном количестве работ. В раннем исследовании [186] в связи с несовершенством использованных методов была получена необычно низкая энергия активации диффузии кислорода, равная 1,27 эВ. Позже анализ концентрационных профилей изотопа ¹⁸O (источник – газовая фаза), полученных методом TOF-SIMS, позволил уточнить значение энергии активации в диапазоне 775 °C.. 1000 °C [172, 198]. Было установлено, что коэффициент диффузии кислорода слабо зависит от состава кристаллов (несколько снижается при приближении к стехиометрии) и составляет $\approx 1 \cdot 10^{-8}$ см²/с при 1000 °C. У кристаллов, сильно обедненных по литию ($C_{Li_2O} = 47,1$ % (мол.)), энергия активации составила $\approx 3,5$ эВ, у образцов NSLN – ≈ 4 эВ. Предэкспоненциальные множители для двух названных случаев составили 64 см²/с и $1,4 \cdot 10^4$ см²/с соответственно. Предположительно, диффузия кислорода происходит по межузельному механизму без значительной анизотропии [198].

Наличие у ниобия лишь одного стабильного изотопа не позволяет провести исследование диффузионных процессов этого иона методом изотопов. В работе [289] был проведен анализ диффузии

тантала в LN с предположением, что характер переноса будет схожим с таковым для ионов Nb. Авторы установили, что скорость диффузии Ta в LN резко возрастает с отклонением состава от стехиометрического. Энергии активации коэффициента диффузии составили 2,75 эВ и 5,95 эВ, предэкспоненциальные множители – $1,57 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ и $2,13 \cdot 10^7 \text{ см}^2/\text{с}$ для кристаллов LN конгруэнтного состава и NSLN. Если экстраполировать эти данные на ион Nb, то можно предположить, что сильная зависимость коэффициента диффузии Nb от состава кристаллов LN является одной из причин неточности в определении коэффициентов диффузии Li из профилей концентрации. Сильная зависимость от дефектности кристалла позволяет сделать вывод, что транспорт Nb (как и Ta) в LN осуществляется по вакансионному механизму.

Таким образом, транспортные свойства кристаллов LN и LT определяются большим количеством параметров, главными из которых являются температура, парциальное давление кислорода и отклонение состава от стехиометрии. При низких температурах электропроводность кристаллов чрезвычайно мала, перенос носителей осуществляется в основном свободными поляронами в невосстановленных и связанными поляронами в восстановленных кристаллах. При повышении температуры значительный вклад в транспортные свойства дают проводимость и диффузионный перенос протонами и ионами лития. В невосстановленных кристаллах проводимость ионами Li, по-видимому, доминирует вплоть до температур, близких к температуре плавления, тогда как в восстановленных кристаллах во всем диапазоне существования твердой фазы электропроводность имеет электронный или поляронный тип. Диффузия кислорода и лития дают незначительный вклад в общие транспортные свойства кристаллов и демонстрируют ощутимые значения лишь при высоких температурах. Наиболее релевантные литературные данные по значениям энергий активации и предэкспоненциальных множителей для описанных в параграфе транспортных механизмов представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Некоторые энергии активации электропроводности и диффузии в кристаллах LN

Носитель	Свойство, предполагаемая температурная зависимость	Энергия активации	Предэкспоненциальный множитель	Источник
Свободный полярон Nb'_{Nb}	Электропроводность $\sigma = (\sigma_0)_{FP} \exp\left(-\frac{E_{FP}}{k_B T}\right)$	$E_{FP} = 0,2.. 0,3 \text{ эВ}$	$(\sigma_0)_{FP} = 10^{-11}.. 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	[264]
Связанный полярон $\text{Nb}^3_{\text{Li}}\bullet$	Электропроводность $\sigma = \frac{(\sigma_0)_{BP}}{T} \exp\left(-\frac{E_{BP}}{k_B T}\right)$	$E_{BP} = 0,6.. 0,7 \text{ эВ}$	$(\sigma_0)_{BP}$ сильно зависит от уровня восстановления кристалла	[255]
Протон H^+	Электропроводность $\sigma = \frac{(\sigma_0)_H}{T} \exp\left(-\frac{E_H}{k_B T}\right)$	$E_H = 1 \text{ эВ}$	$(\sigma_0)_H = 10^{-3}.. 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}$	[264]
	Диффузия $D = (D_0)_H \exp\left(-\frac{E_H}{k_B T}\right)$		$(D_0)_H = 10^{-3}.. 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$	[274]

Таблица 5 (продолжение)

Носитель	Свойство, предполагаемая температурная зависимость	Энергия активации	Предэкспоненциальный множитель	Источник
Литий	Электропроводность $\sigma = \frac{(\sigma_0)_{\text{Li}}}{T} \exp\left(-\frac{E_{\text{Li}}}{k_B T}\right)$	$E_{\text{Li}} = 1,3 \text{ эВ}$	$(\sigma_0)_{\text{Li}} = 0,1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}$	[264]
	Диффузия $D = (D_0)_{\text{Li}} \exp\left(-\frac{E_{\text{Li}}}{k_B T}\right)$		$(D_0)_{\text{Li}} = 10^{-3} \dots 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, уменьшается с ростом $C_{\text{Li}_2\text{O}}$	[170]
Кислород	Диффузия $D = (D_0)_O \exp\left(-\frac{E_O}{k_B T}\right)$	$E_O = 3,5 \dots 4 \text{ эВ}$, увеличивается с ростом $C_{\text{Li}_2\text{O}}$	$(D_0)_O = 10^2 \dots 10^4 \text{ см}^2/\text{с}$, увеличивается с ростом $C_{\text{Li}_2\text{O}}$	[172]
Ниобий	Диффузия $D = (D_0)_{\text{Nb}} \exp\left(-\frac{E_{\text{Nb}}}{k_B T}\right)$	$E_{\text{Nb}} = 2,75 \dots 5,95 \text{ эВ}$, увеличивается с ростом $C_{\text{Li}_2\text{O}}$, данные для диффузии Ta в LN	$(D_0)_{\text{Nb}} = 10^{-3} \dots 10^7 \text{ см}^2/\text{с}$, увеличивается с ростом $C_{\text{Li}_2\text{O}}$, данные для диффузии Ta в LN	[289]

§ 5. Способы определения состава кристаллов ниобата лития и танталата лития

Большинство свойств кристаллов LN и LT сильно зависят от состава кристаллов, поэтому важной задачей при исследовании и практическом применении этих материалов является определение их состава и однородности. В настоящем параграфе кратко перечислены основные методы, которые могут использоваться для определения состава кристаллов LN и LT. Изложение в общем следует логике обзора [232] с некоторой актуализацией источников и добавлением информации по кристаллам LT.

Имеющиеся в литературе эмпирические зависимости состава выращенных кристаллов от состава расплава (шихты) дают точность не выше 0,3 % (мол.) и могут сильно отличаться для различных условий выращивания [69, 92]. Химические методы анализа обычно требуют значительного количества материала и не позволяют с достаточной точностью определить состав кристалла (ошибка около 0,2 % (мол.) [92]), в связи чем редко применяются на практике. По этой причине чаще всего для определения состава кристаллов LN и LT используют косвенные методы, связанные с измерением каких-либо свойств, сильно зависящих от состава.

Основной проблемой при таком подходе является выбор эталонных (калибровочных) образцов с заранее известным соотношением $\text{Li}_2\text{O} : \text{Me}_2\text{O}_5$. В связи с тем, что выращивание однородных кристаллов заведомо известного состава возможно лишь для конгруэнтного отношения концентраций исходных оксидов, для получения калибровочных образцов чаще всего применяют VTE-отжижки в порошках LN или LT с заданным составом. Этот способ не лишен недостатков, так как ин- и аут-диффузия Li_2O в кристаллах

LN – комплексные транспортные процессы, и точность передачи состава обрабатываемому кристаллу от шихты не может быть абсолютной. Однако метод является почти безальтернативным и широко используется для построения калибровочных зависимостей.

Одним из наиболее доступных неразрушающих методов контроля состава кристаллов LN и LT является измерение параметров решетки при помощи рентгеновской дифракции. При комнатной температуре с увеличением концентрации лития в кристаллах параметры как ромбоэдрической, так и гексагональной ячейки уменьшаются. Исключение составляет угол ромбоэдрической решетки α_{rh} , который почти не зависит от состава, т. е. при отклонении от стехиометрии в основном изменяется длина диагонали ромбоэдра. Для чаще всего рассматриваемой гексагональной ячейки более заметным является изменение параметра c_{hex} . Также состав можно рассчитывать из объема V_{hex} ячейки, зависимость которого от концентрации Li_2O ближе к линейной, чем параметра c_{hex} . На основе данных работы [27], полученных на монокристаллах LN, имеем:

$$c_{hex_{LN}}(\text{Å}) = 14,17280 - 0,00630 \cdot C_{Li_2O}(\% \text{ мол.}) \quad (5.1)$$

$$a_{hex_{LN}}(\text{Å}) = 5,259248 - 0,00224 \cdot C_{Li_2O}(\% \text{ мол.}) \quad (5.2)$$

$$V_{hex_{LN}}(\text{Å}^3) = 339 - 0,4213 \cdot C_{Li_2O}(\% \text{ мол.}) \quad (5.3)$$

$$\begin{aligned} C_{Li_2O}(\% \text{ мол.}) &= 2248,39 - 158,658 \cdot c_{hex_{LN}}(\text{Å}) = \\ &= 2350,88 - 446,999 \cdot a_{hex_{LN}}(\text{Å}) = \\ &= 804,8 - 2,374 \cdot V_{LN}(\text{Å}^3) \end{aligned} \quad (5.4)$$

Авторы обзора [232] на основе данных, полученных для порошковых образцов в работе [102], получили следующие калибровочные зависимости:

$$V_{hex_{LN}}(\text{Å}^3) = 334,7 - 0,3338 \cdot C_{Li_2O}(\% \text{ мол.}) \quad (5.5)$$

$$C_{Li_2O}(\% \text{ мол.}) = 992,8 - 2,965 \cdot V_{hex_{LN}}(\text{Å}^3) \quad (5.6)$$

Расхождение коэффициентов в формулах (5.3), (5.4) с формулами (5.5), (5.6) показывает, насколько может варьироваться вид калибровочной зависимости в зависимости от способа подготовки образцов. Если в первом случае в качестве эталона стехиометрического состава использовался монокристалл, выращенный по методу Чохральского и подвергнутый ВТЕ-обработке в течение 800 ч, то во втором случае исследовались порошки, полученные измельчением кристаллов, выращенных из шихт различного состава методом бестигельной зонной плавки с ИК нагревом. Дополнительную ошибку вносит также различие в определении конгруэнтного состава (48,6 % в [27] и 48,5 % в [102]).

Еще одним широко применяемым методом определения состава LN и LT является измерение температуры Кюри кристаллов. Это связано с тем, что изменение температуры Кюри LN и LT практически линейно зависит от концентрации оксида лития в кристалле в широком диапазоне составов. Точку фазового перехода определяют методами дифференциального термического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии или диэлектрической спектроскопии. Достоинством метода является возможность получения информации о составе как монокристаллов, так и порошков. Эмпирические формулы по пересчету и положение линии сегнетоэлектрического перехода на фазовой диаграмме для LN [69, 102, 106, 290] и для LT [64, 76, 168, 291] несколько отличаются в зависимости от

источника. По наиболее свежим данным концентрация оксида лития C_{Li_2O} и температура Кюри T_C монокристаллических образцов связаны следующими эмпирическими зависимостями для LN [106]:

$$T_{C_{LN}}(^{\circ}C) = -746,73 + 39,064 \cdot C_{Li_2O} \quad (5.7)$$

$$C_{Li_2O} = 19,149 + 2,557 \cdot 10^{-2} \cdot T_{C_{LN}}(^{\circ}C) \quad (5.8)$$

и для LT [64]:

$$T_{C_{LT}}(^{\circ}C) = -1054,2 + 34,682 \cdot C_{Li_2O} \quad (5.9)$$

$$C_{Li_2O} = 30,396 + 2,883 \cdot 10^{-2} \cdot T_{C_{LT}}(^{\circ}C) \quad (5.10)$$

Главным недостатком метода (это относится только к кристаллам NSLN) является близость температуры Кюри к температуре плавления. Это становится особенно существенным в случае NSLN кристаллов, в которых разложение, связанное с переходом в двухфазную область фазовой диаграммы, происходит раньше, чем достигается точка Кюри. В этом случае для определения температуры фазового перехода может использоваться дилатометрия [92]. Кроме того, метод является интегральным и не позволяет исследовать локальные профили изменения состава.

Исторически одним из первых оптических методов, который использовался для определения состава кристаллов LN и LT, является контроль края фундаментального поглощения материала [233, 292]. В этом случае снимаются спектры пропускания исследуемых кристаллов с использованием поляризованного света. Дихроизм кристаллов является достаточно слабым и меняет знак при концентрации Li_2O в LN, равной 49,3 % (мол.). Положение края зависит от состава нелинейно, однако линейаризации поддается зависимость $E = f(50 - C_{Li_2O})$, где E – энергия, а концентрация Li_2O выражена в мольных процентах (рисунок 25).

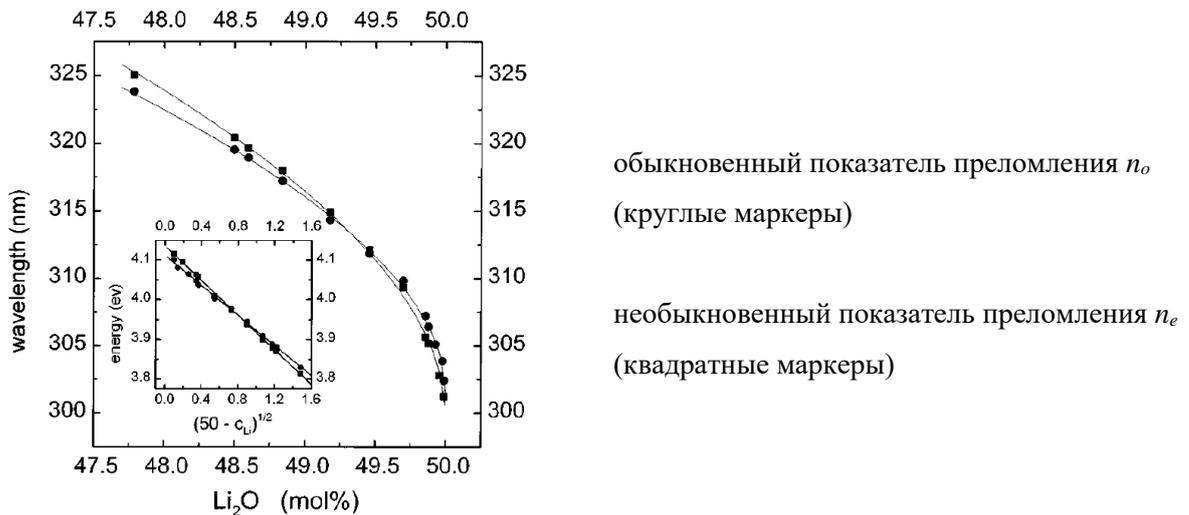


Рисунок 25 – Зависимость края фундаментального поглощения LN от состава кристалла; во вставке – зависимость энергии излучения, соответствующего краю фундаментального поглощения, от состава кристалла (положение края определено по коэффициенту поглощения, равному 20 см^{-1}) [233]

Несмотря на достаточно высокую чувствительность метода и удобство реализации, в литературе можно найти несколько различных вариантов для формулы расчета концентрации из положения

фундаментального края. Это связано с тем, что экспериментально измеряемой характеристикой кристаллов является пропускание, тогда как положение края собственного поглощения определяется из коэффициента поглощения. Пересчет пропускания в поглощение требует знания коэффициента отражения, расчет которого, в свою очередь, требует знания как минимум одного из показателей преломления. Последние зависят от состава и длины волны падающего излучения, и приближенно рассчитываются с помощью уравнения Зелмейера. На каждом этапе такого расчета неизбежно вносится ошибка. Дальнейшие разночтения возникают при определении значения показателя поглощения, соответствующего положению фундаментального края. Обычно считают, что положение края определяется по коэффициенту поглощения, равному 20 см^{-1} , однако встречаются расчеты и для других значений. Калибровочные зависимости для LN и LT при различных вариантах измерений можно найти в работах [232, 233, 293]. Точные измерения этим методом возможны только для толстых образцов (от 1 мм).

Еще одним оптическим методом, чувствительным к изменению состава кристаллов LN и LT, является рамановская спектроскопия. В связи с повышением дефектности кристаллов при отклонении состава от стехиометрии происходит дополнительное демпфирование колебательных мод решетки, что выражается в уширении линий на спектрах комбинационного рассеяния света. У LN и LT наблюдается уширение всех линий в рамановских спектрах при уменьшении концентрации Li_2O , однако наиболее чувствительными к составу являются моды $E(\text{TO}_1)$ и $A_1(\text{LO}_4)$ с волновыми числами 153 см^{-1} и 876 см^{-1} у LN [294] и 142 см^{-1} и 861 см^{-1} у LT [295]. В зависимости от конфигурации спектрометра эти моды могут быть зарегистрированы в геометрии обратного или поперечного рассеяния. Преимуществом геометрии обратного рассеяния является возможность использования рамановской микроскопии в режиме картирования с высоким пространственным разрешением (единицы мкм). Мода $E(\text{TO}_1)$ может использоваться для картирования состава в плоскости X - и Y -срезов, мода $A_1(\text{LO}_4)$ – в кристаллах Z -среза. Недостатком моды $E(\text{TO}_1)$ с этой точки зрения является необходимость использовать скрещенные поляризаторы для падающего и рассеянного излучения. Если это невозможно реализовать, то для картирования может быть использована ширина одной из полос $A_1(\text{TO})$, спектр которых регистрируется в геометрии $Y(\text{ZZ})Y$ [296]. Наиболее чувствительной к изменению состава в этой геометрии является полоса $A_1(\text{TO}_1)$, однако она сливается на спектре с полосой $A_1(\text{TO}_2)$, и разделение пиков математическими методами несколько снижает точность определения состава. ПШПВ пиков линейно зависит от концентрации Li_2O в кристаллах, однако калибровочные зависимости, приведенные в литературе (см., например, [294–297]), необходимо использовать с осторожностью и по возможности проверять на имеющихся образцах с известным составом, так как точность определения ПШПВ рамановских пиков зависит от спектральных характеристик прибора и метода аппроксимации.

Кроме положения края собственного поглощения и ширин рамановских пиков, среди оптических свойств от состава также зависят двулучепреломление, температура и угол фазового синхронизма ГВГ, угол спонтанного неколлинеарного удвоения частоты. Методы измерения этих характеристик с аппаратной точки зрения сложнее, чем приведенные выше, поэтому здесь подробно не рассматриваются.

Глава 2. Доменная структура, формирующаяся в кристаллах ниобата лития и танталата лития при сегнетоэлектрическом фазовом переходе

При охлаждении кристаллов LN и LT с переходом через точку Кюри в них формируются сегнетоэлектрическая доменная структура, морфология которой определяется не только стохастическими процессами в объеме материала, но также внутренними и внешними силовыми полями, приложенными к кристаллам извне или существующими в них как следствие тех или иных неоднородностей. Целью данной главы является обобщение и сравнительный анализ влияния различных силовых полей на основе литературных данных и собственных результатов автора работы, полученных им при подготовке диссертации. Изложение приведенных ниже данных в основном соответствует работе [298, 299] и в первую очередь ориентировано на технологию изготовления БК.

§ 6. Методы выявления и контроля доменной структуры

Выявление доменной структуры кристаллов LN и LT тесно связано с определением знака полярных граней и основано либо на различии отклика доменов с различающимся знаком поверхности на то или иное воздействие, либо на детектировании вносимых доменными стенками локальных изменений физических свойств. Среди широкого набора методов, позволяющих визуализировать домены в кристаллах LN и LT, наиболее важными для технологии БК являются селективное травление и силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика (PFM).

Благодаря простоте реализации селективное травление очень часто применяется для экспресс-контроля доменной структуры в кристаллах LN и LT несмотря на то, что метод является разрушающим. При этом в подавляющем большинстве случаев используют травители на основе плавиковой кислоты (чаще всего – раствор $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1 : 2$ (об.)). В связи с тем, что отрицательные грани в травителе растворяются быстрее положительных, на предварительно отполированных шлифах после такой химической обработки проявляется топография, соответствующая доменной структуре приповерхностного слоя. Селективное действие плавиковой кислоты проявляется на всех полярных направлениях кристаллов LN и LT, что позволяет выявлять домены не только на гранях с ненулевой проекцией оптической оси на нормаль, однако при этом необходимо проявлять внимательность при интерпретации результатов, т. к. тип домена определяется знаком проекции спонтанной поляризации только на ось Z.

Для изучения доменной структуры в поперечных срезах пластин могут использоваться косые и прямые (поперечные) шлифы. В первом случае плоскость шлифа составляет некоторый не прямой угол с основной плоскостью пластины, во втором – этот угол равен 90° . Косые шлифы позволяют визуально «растянуть» доменную структуру, что облегчает ее последующее микроскопическое исследование,

однако при этом снижается локальность, и при численных расчетах необходимо вносить поправку на увеличение ширины шлифа. Кроме того, острые края шлифа часто подвержены сколам. Этому недостатка лишены протравленные прямые шлифы. В то же время подготовка таких шлифов является несколько более трудоемкой, т. к. при неправильно выбранных параметрах механической обработки чаще возникает «завал» края шлифа. Другим ограничением является невозможность выявлять доменную структуру в БК Z-среза на поперечных шлифах, приготовленных перпендикулярно направлениям X. Обычно при подготовке шлифа с помощью отрезания или грубой шлифовки предварительно удаляют 1..2 мм материала с целью избежать неверного трактования результатов эксперимента из-за возможных краевых эффектов. При экспресс-подготовке образцов для оптической микроскопии травление часто производят в кипящем травителе, в то время как для получения более воспроизводимых результатов при исследовании доменов малых размеров или тонких приповерхностных слоев с инвертированным вектором спонтанной поляризации может применяться травление при комнатной температуре в течение длительного времени [300, 301].

В то время как селективное травление используется в основном для выявления доменов размером не менее 1 мкм, разрешение силовой PFM позволяет исследовать особенности доменной структуры вплоть до субнанометровых размеров. PFM, впервые предложенная в 1992 г. в работе [302] для визуализации сегнетоэлектрических доменов, поляризованных кантилевером зондового микроскопа в полимерной пленке, в наши дни является одной из основных мод (методик) атомно-силовой микроскопии для изучения сегнетоэлектриков и включается в качестве опции во многие коммерчески доступные зондовые микроскопы. При исследовании доменной структуры в режиме PFM кантилевер находится в контакте с поверхностью. Прикладываемый к зонду периодический электрический сигнал вызывает локальные механические колебания поверхности образца под действием обратного ПЭ эффект, передающиеся на кантилевер. Анализ перемещений кантилевера позволяет различать домены с различной поляризацией, а также, совместно с информацией о кристаллографической ориентации образца, устанавливать направления вектора спонтанной поляризации в соседних доменах. Детальная информация об особенностях применения PFM при исследовании образцов различных типов может быть найдена в обзорах [303, 304]. Для изучения доменной структуры в БК с помощью PFM подготавливают поперечные срезы кристаллов в виде тонких полированных пластин толщиной несколько сотен микрометров. С помощью электропроводящей пасты, выполняющей роль нижнего электрода, пластинки закрепляют в держателе образцов атомно-силового микроскопа. Процедура подготовки кристаллов LN и LT для исследования с помощью PFM детально описана в работах [256, 305–307].

Взаимное соответствие картин доменной структуры, выявленных методом селективного травления и PFM представлено на рисунке 26.

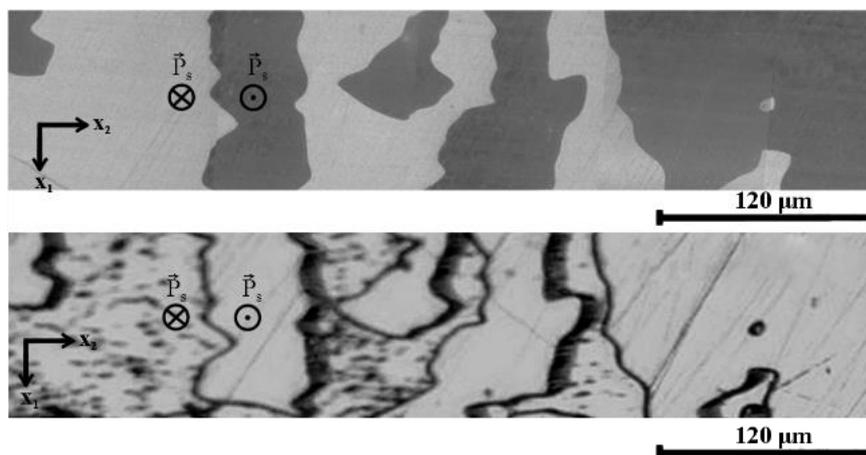


Рисунок 26 – Взаимное соответствие картин доменной структуры, полученных методами PFM (сверху) и селективного травления (снизу), собственный результат [305]

Кроме двух перечисленных выше методов, в изучении доменных структур в кристаллах LN получили применение (на настоящий момент достаточно ограниченное) также такие неразрушающие методы, как: акустическая микроскопия [308] (в том числе в комбинации с зондовой микроскопией [309]), а также ряд оптических методик, включая: конфокальную рамановскую [310, 311] и люминесцентную [312] микроскопии; электрооптическую ближнепольную микроскопию [313], оптическую когерентную томографию [314], регистрацию и анализ второй гармоники лазерного излучения, генерируемой на доменной стенке (в дальнепольном [315] и ближнепольном [315, 316] режимах, а также по механизму Вавилова-Черенкова [317–319]); рентгеновскую топографию [320]. Примеры изображений, полученных последними двумя методами, приведены на рисунках 27 (а) и (б), соответственно. Столь широкий набор методов обусловлен тем, что доменная стенка, являясь двумерным дефектом, создает в кристалле область с внутренними механическими напряжениями, измененным показателем преломления света, а также скачкообразным изменением поляризации кристалла. В связи с необходимостью в достаточно сложном оборудовании для реализации этих методов они получили меньшее распространение для рутинных исследований доменной структуры по сравнению с селективным травлением и PFM.

Для неразрушающего контроля положения доменной границы в БК достаточной площади могут также использоваться импедансная спектроскопия и измерение пирозлектрического коэффициента.

Метод контроля доменной структуры по анализу импедансных спектров основан на том, что при возбуждении переменным электрическим сигналом толщинных колебаний в монодоменной пластине на импедансных спектрах отсутствуют обертоны четных порядков, тогда как при наличии второго домена четные обертоны могут возбуждаться [321, 322]. (рисунок 28, а). Если граница отстоит на расстоянии Δ от одной из граней кристалла толщиной t (для расчета используют меньшее из расстояний), то коэффициент k_n электромеханической связи (КЭМС) n -ой четной гармоники толщинного колебания зависит от толщины Δ меньшего из доменов согласно формуле

$$k_n(\Delta, k_t) = \sqrt{\frac{f_{a,n}^2 - f_{r,n}^2}{f_{a,n}^2}} = \frac{\sqrt{2}k_t}{n\pi} \left| 1 + \cos n\pi - 2 \cos\left(n\pi \frac{\Delta}{t}\right) \right|, \quad (6.1)$$

где k_t – КЭМС толщинного колебания монокристалла, аналогичного по геометрии изучаемому, на основной гармонике,

$f_{r,n}$ и $f_{a,n}$ частоты резонанса и антирезонанса n -го обертона.

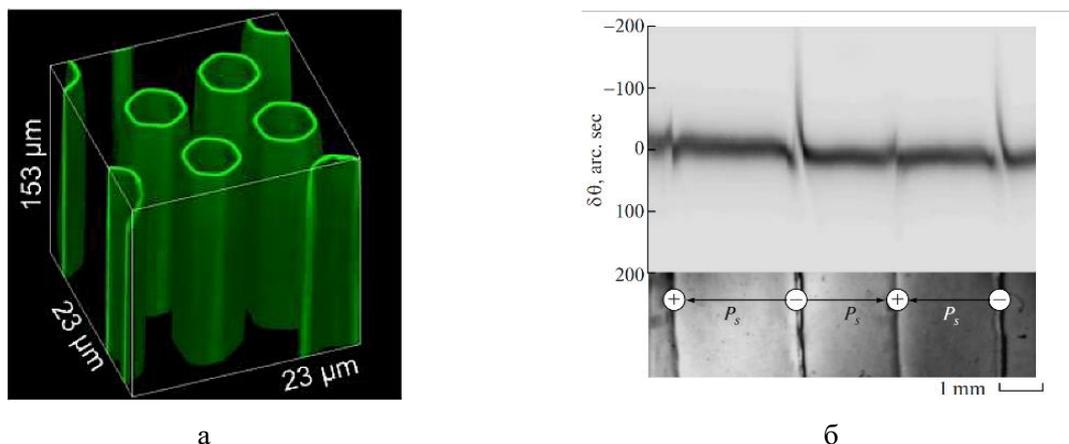


Рисунок 27 – Визуализация доменных стенок типа «голова-к-хвосту» с помощью ГВГ по механизму Вавилова-Черенкова [317] (а) и рентгеновская топограмма кристалла с заряженными доменными стенками [320] (б)

Значение левой части уравнения (6.1) может быть получено из частотной зависимости импеданса БК в области n -го обертона. Для расчета правой части уравнения (6.1) необходима информация о величине КЭМС монокристалла на основной гармонике, которую можно получить прямым измерением импеданса эталонного образца с геометрией, аналогичной геометрии исследуемого БК. Для снижения ошибки определения величины Δ может быть использован регрессионный анализ по результатам измерений на нескольких четных обертонах.

Измерение величины пьезоэлектрического тока, протекающего через кристалл при изменении его температуры, также может быть использовано в качестве неразрушающего метода определения глубины залегания междоменной границы в БК благодаря тому, что пьезоэлектрические токи встречно поляризованных доменов вычитаются. Эффективный ток через внешнюю цепь при линейном изменении температуры со скоростью α может быть найден по формуле

$$I_p(\Delta) = \alpha\gamma S \left(1 - \frac{2\Delta}{t}\right), \quad (6.2)$$

где γ – эффективный пьезоэлектрический коэффициент в направлении, перпендикулярном плоскости БК, S – площадь электродов [301].

В случае идеального БК (домены имеют равный объем) пьезоэлектрический ток уменьшается до нуля (рисунок 28, б). Формула (6.2) не учитывает конечную проводимость образца, в связи с чем не может быть использована, например, для кристаллов LN и LT, прошедших термообработку в восстановительной среде. Учет конечной проводимости образцов приведен в работе [323].

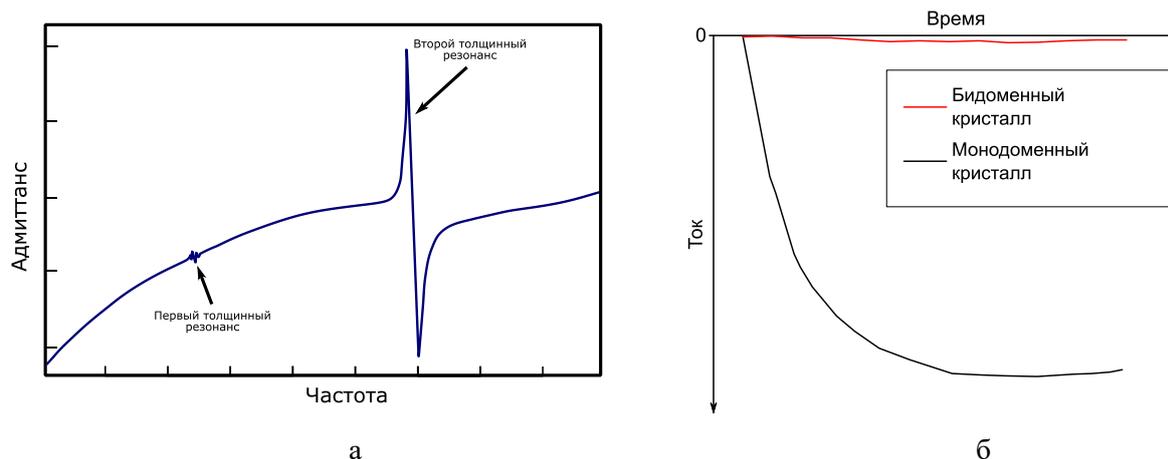


Рисунок 28 – (а) – импедансный спектр БК [322]; (б) – зависимость пирозлектрического тока от времени при нагреве для моно- и БК [301]

Главным недостатком пирозлектрического метода оценки глубины залегания междоменной границы в БК является невозможность различить регулярную доменную структуру от хаотической. Действительно, полностью полидоменный кристалл или БК с широкой полидоменной областью, в которых суммарные объемы доменов одной и другой поляризаций равны, также будут давать при изменении температуры пирозлектрический ток, близкий к нулю, ложно сигнализируя о положении междоменной границы на равном расстоянии от граней пластины.

Несмотря на то, что импедансная спектроскопия и измерение пиротока являются прямыми методами и просты в реализации, они позволяют определять только макроскопическую поляризацию кристаллов, тогда как с исследовательской точки зрения зачастую оказывается более важным контроль строения сегнетоэлектрических доменов и междоменной границы на микро- и наноразмерном уровнях.

Сравнение перечисленных методов выявления и контроля доменной структуры в кристаллах LN и LT представлено в таблице 6

Таблица 6 – Методы выявления и контроля доменной структуры в кристаллах LN и LT

Метод	Основная аппаратура, расходные материалы	Разрешающая способность	Примечания
Селективное травление шлифов	Установка полирования кристаллов, вытяжной шкаф, оптический микроскоп абразивы плавиковая кислота, азотная кислота	единицы мкм	– разрушающий метод; – экспрессный, низкие требования к подготовке образцов, доступен почти в любой лаборатории; – визуализируется только двухмерное сечение реальной трехмерной структуры; – могут уничтожаться и не визуализироваться тонкие приповерхностные домены

Таблица 6 (продолжение)

Метод	Основная аппаратура, расходные материалы	Разрешающая способность	Примечания
Силовая микроскопия пьезоотклика (PFM)	Атомно-силовой микроскоп с интегрированной PFM-опцией, желателно – установка полирования кристаллов, кантилеверы, абразивы	единицы нм	<ul style="list-style-type: none"> – требует наличия дорогостоящего оборудования; – неразрушающий метод, если нет необходимости изучать домены в объеме; – умеренные или высокие требования к подготовке поверхности; – визуализируется только двухмерное сечение реальной трехмерной структуры; – возможно исследования доменной структуры на наноразмерном уровне в других режимах атомно-силовой микроскопии
Акустическая микроскопия	Акустический микроскоп, желателно – установка полирования кристаллов	десятки мкм	<ul style="list-style-type: none"> – оборудование не распространено широко; – неразрушающий метод; – умеренные требования к подготовке поверхности; – визуализация трехмерной доменной структуры с невысоким разрешением
Оптические методы, включая рентгеновскую топографию (перечисление см. выше)	Источник и приемник соответствующего излучения, оптика для фокусировки и микромеханические подвижки	единицы мкм	<ul style="list-style-type: none"> – оборудование не распространено широко или требует модификации; – неразрушающие методы; – высокие требования к подготовке поверхности; – визуализация трехмерной доменной структуры в объеме с достаточно высоким пространственным разрешением
Импедансная спектроскопия	Измеритель частотных зависимостей импеданса с максимальной частотой не менее 1 МГц	только «интегральная» доменная структура	<ul style="list-style-type: none"> – низкие требования к подготовке поверхности; – доступное оборудование; – подходит только для БК
Измерение пиротока	Установка для измерения пирозлектрического тока в кристаллических пластинах	образца в целом	<ul style="list-style-type: none"> – низкие требования к подготовке поверхности; – оборудование не распространено широко; – подходит только для БК

§ 7. Равновесная полидоменная структура кристаллов ниобата лития и танталата лития

Формирование в сегнетоэлектрике доменной структуры при охлаждении в неоднородном силовом поле приводит с одной стороны к частичному понижению общей свободной энергии кристалла за счет взаимной компенсации электрических полей доменов, различным образом поляризованных по отношению друг к другу, а с другой – к возникновению дополнительного вклада механических напряжений, связанных с образующимися междоменными границами (т. н. доменными стенками), в свободную энергию. Главной характеристикой, описывающей доменную стенку, является угол инклинации ψ , образуемый вектором спонтанной поляризации кристалла и поверхностью границы. В связи с одноосным характером сегнетоэлектрических свойств в LN возможно существование на уровне кристаллической структуры трех типов доменных стенок – «голова-к-хвосту», «голова-к-голове» (НН) и «хвост-к-хвосту» (ТТ) [324]. В доменных границах, относящихся к первому из трех перечисленных типов, поверхность, разделяющая два соседних домена, параллельна векторам спонтанной поляризации ($\psi = 0^\circ$). Напротив, границы, относящиеся к типам НН и ТТ, составляют с векторами спонтанной поляризации граничащих доменов угол $\psi = \pm 90^\circ$. В настоящей работе положительным принимается угол для границы типа ТТ и отрицательным для границы типа НН. На макроскопическом уровне доменная стенка является комбинацией большого количества «ступенек» элементарной ячейки (т. н. кинков [325]), в связи с чем она может иметь любой угол инклинации в диапазоне $-90^\circ < \psi < 90^\circ$. Доменные стенки любого типа способны вносить в структуру механические напряжения, что подтверждается, например, данными рентгеновской топографии, полученными на периодически поляризованных и полидоменных кристаллах LN [320, 326]. Искажения структуры, а также высокая плотность связанных зарядов являются причиной локальных изменений электрофизических свойств материала в области доменных стенок, что выражается в накоплении примесей на междоменных границах [327], увеличении электропроводности [328–330], дополнительных резонансах на диэлектрических спектрах [331] и появлении мемристивных свойств [332], изменении показателя преломления и дополнительном двулучепреломлении [326, 333], аномалиях на рамановских спектрах [334–336]. Кроме того, расчеты из первых принципов предсказывают изменение типа проводимости на металлический в стенках типа НН [337].

Согласно данным высокоразрешающей ПЭМ доменные стенки типа «голова-к-хвосту» в LN и LT имеют нулевую ширину: направление дипольного момента изменяется в соседних элементарных ячейках скачком, расстояние между различным образом поляризованными цепочками ионов $\{\text{Nb} (\text{Ta}), \square, \text{Li}\}$ и $\{\text{Nb} (\text{Ta}), \text{Li}, \square\}$ составляет около 0,28 нм, что примерно равно одному межплоскостному расстоянию в направлении Y [338]. Аналогичные экспериментальные данные для протяженных доменных стенок НН и ТТ на данный момент отсутствуют, однако можно предположить, что в связи с одноосным характером доменной структуры и высокими коэрцитивными полями ширина таких стенок также не будет превышать удвоенную высоту кислородного октаэдра вдоль оси Z ($2/3$ параметра c_{hex}).

Междоменные границы типа «голова-к-хвосту» обладают невысокой свободной энергией, так как практически не требуют компенсации связанного заряда ионов подвижными носителями, т. е. являются

либо незаряженными, либо слабозаряженными. На рисунке 29 изображена компьютерная реконструкция микроскопического строения доменной стенки с углом инклинации, близким к 0° («голова-к-хвосту»), полученная на основе данных просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Границы НН и ТТ, напротив, нуждаются в компенсации связанного заряда, т. к. с точки зрения электростатики являются интерфейсами с близко расположенными одноименными полюсами диполей спонтанной поляризации. В связи с этим доменные стенки НН образуют потенциальные ямы для отрицательно заряженных подвижных носителей, а стенки ТТ для положительно заряженных носителей. В зависимости от собственной проводимости кристалла область с измененными электрофизическими свойствами вокруг заряженных доменных стенок может иметь ширину в диапазоне от долей до десятков микрометров [256].

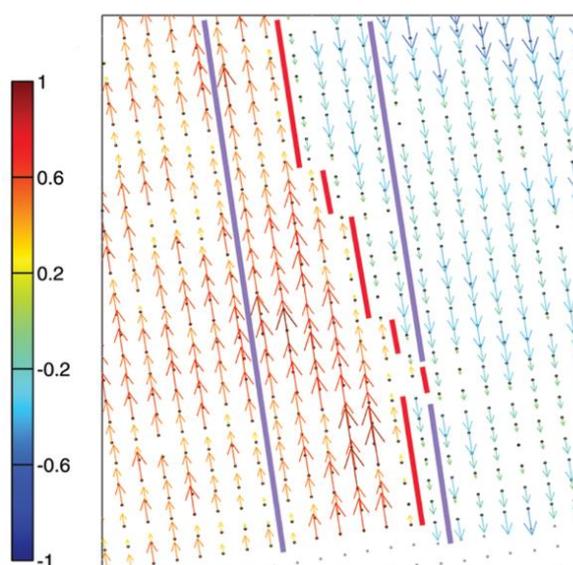


Рисунок 29 – Строение доменной стенки типа «голова-к-хвосту» на атомарном уровне, реконструированное на основе данных просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (стрелки иллюстрируют относительные смещения атомов Nb от их центросимметричных положений внутри кислородных октаэдров вдоль оси z , неполярное направление $[11\bar{2}0]$ перпендикулярно стрелкам) [325]

Возникновение в кристалле заряженной доменной границы с углом инклинации $\psi \approx \pm 90^\circ$ является невыгодным с энергетической точки зрения процессом. В связи с тем, что основным способом компенсации электрического поля заряженной доменной стенки является экранирование его подвижными носителями заряда, геометрическая форма и размеры доменов в сегнетоэлектрических материалах определяются в общем случае набором возможных направлений вектора спонтанной поляризации и электропроводностью при температуре формирования доменной стенки. Так, в одноосных LN и LT, которые при низких температурах являются диэлектрическими, приложение внешнего электрического поля, превышающего коэрцитивное значение, приводит к формированию иглообразных доменов с практически незаряженными стенками «голова-к-хвосту». Тем не менее, даже в этом случае на

морфологию доменных стенок значительное влияние оказывает дефектное состояние кристалла. Например, при комнатной температуре домены, полученные путем переключения внешним полем, в проекции на плоскость (0001) имеют в LN шестиугольную форму, а в LT – треугольную, в то время как при температуре 125 °С шестиугольная форма доменов наблюдается у обоих материалов, что связывают с разрушением дефектных комплексов в LT при повышении температуры [339].

Напротив, в условиях высоких температур (и, как следствие, высокой электропроводности), а также низких коэрцитивных полей при фазовом переходе параэлектрик→сегнетоэлектрик геометрия доменных стенок в кристаллах LN и LT практически не связана с кристаллографией материала. В условиях отсутствия внешних и внутренних силовых полей, способных влиять на доменную структуру кристаллов, образующаяся полидоменная структура содержит стохастически распределенные в объеме домены неправильной формы, разделённые доменными стенками со всеми возможными углами инклинации. На практике, однако, бывает затруднительно полностью устранить внутренние силовые поля, связанные, например, с неоднородностью состава или внутреннего теплового поля. При этом, несмотря на одинаковую кристаллическую структуру и схожие свойства при комнатной температуре, характеры равновесной полидоменной структуры в LN и LT различаются (рисунок 30).

В частности, технологически сложным является устранение влияния градиента концентрации на доменную структуру *нестехиометрического* LN, т. к. при температурах, близких к точке фазового перехода, активно происходит аут-диффузия оксида лития, что приводит к формированию градиента концентрации собственных точечных дефектов в кристалле и возникновению силового поля, поляризующего кристалл в направлении от поверхности в объем. Отсюда следует, что в LN равновесная полидоменная структура формируется лишь в объеме крупных *as-grown* кристаллов вдали от поверхности (рисунок 30, а), а в тонких пластинах может быть получена только в условиях достаточно быстрых термообработок (но при этом не настолько быстрых, чтобы градиент температуры мог влиять на формирование доменов) (рисунок 30, б). Одновременно с этим, у LN *стехиометрического* состава температура Кюри выше температуры разложения, в связи с чем, например, при выращивании кристаллов NSLN по методу двойного тигля на монодоменной затравке растут монодоменные кристаллы [340]. Интересно, что при выращивании NSLN из под флюса температура фазового перехода также находится выше температуры кристаллизации, и доменная структура полностью определяется внешними и внутренними силовыми полями [32]. Напротив, значительная разница между температурами сегнетоэлектрического фазового перехода и плавления у LT приводит к тому, что при переходе через точку Кюри в отсутствие внешних и внутренних силовых полей и в конгруэнтных, и в стехиометрических кристаллах формируется полидоменная структура. При этом концентрация свободных носителей гораздо ниже, чем в LN при аналогичном фазовом переходе, то есть экранирование должно происходить менее активно, поэтому значительное влияние на морфологию доменов начинают оказывать собственный и примесный состав кристалла, а также пироэлектрические внутренние поля. Так, в кристаллах LT конгруэнтного состава размеры доменов составляют порядка единиц микрометров, а в NSLT достигают десятков микрометров, приближаясь к размерам доменов в LN (рисунок 30, в, г). Наличие же градиента состава приводит к формированию БК с полидоменной областью между макродоменами, образующими

БС, причем на общую конфигурацию доменов может влиять оснастка, соприкасавшаяся с кристаллом в процессе отжига (рисунок 30, д).

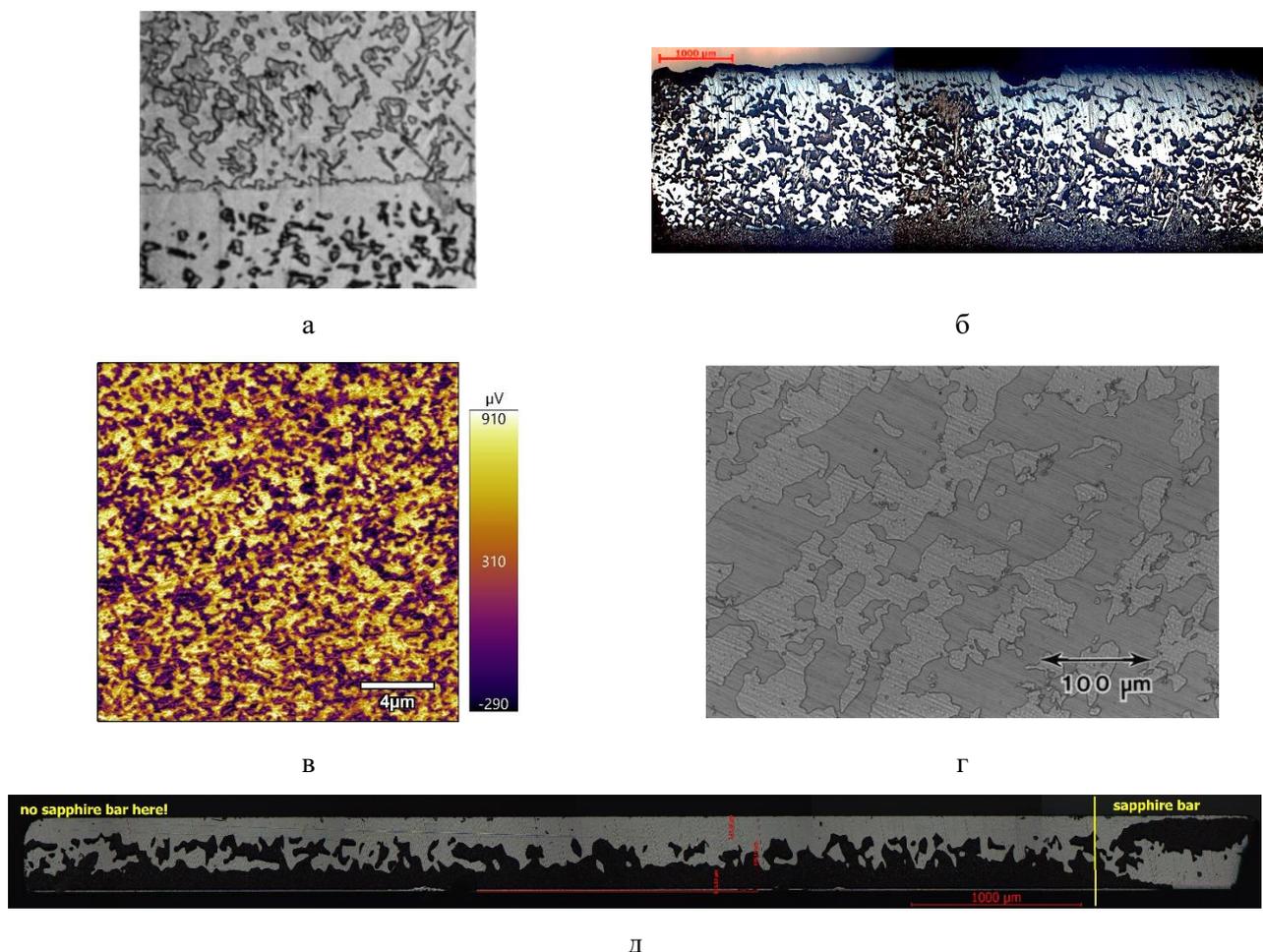


Рисунок 30 – Различные морфологии доменной структуры в кристаллах LN и LT, полученные в отсутствие внешних силовых полей: а) *as-grown* кристалл LN конгруэнтного состава (горизонтальная линия – двойниковая граница) [34]; б) пластина кристалла LN конгруэнтного состава толщиной 1,6 мм, отожженная в течение 40 минут при температуре выше точки Кюри, собственный результат; в) пластина кристалла LT конгруэнтного состава толщиной 0,5 мм, отожженная с короткой выдержкой выше точки Кюри, собственный результат; г) *as-grown* кристалл NSLT, выращенный из двойного тигля [90]; д) для сравнения – пластина кристалла LN конгруэнтного состава толщиной 0,5 мм, отожженная при тех же условиях, что и на рисунке (б), собственный результат. Изображение доменной структуры на рисунке (в) получено с помощью PFM, на остальных изображениях – при помощи селективного травления. Инверсия БС с морфологии НН на ТТ справа на рисунке (д) связана с соприкосновением края кристалла в процессе отжига с сапфировой оснасткой

§ 8. Использование градиентных силовых полей для формирования бидоменной структуры

БС в кристаллах LN или LT формируют с помощью термообработок при температурах, близких к точке Кюри или превышающих ее. В зависимости от метода формирования доменов могут использоваться предварительные термообработки и выдержки в расплавах слабых органических кислот для создания необходимого распределения концентрации примеси или точечных дефектов в кристалле. Отжиг приводит к формированию в пластине двух доменов с встречно направленными векторами спонтанной поляризации (если максимальная температура была выше точки Кюри), либо приповерхностного инверсного домена в монодоменном кристалле (при отжиге ниже точки Кюри). В результате после охлаждения обе грани БК имеют один и тот же знак (обе положительные или обе отрицательные), а домены либо разделены резкой границей типа НН или ТТ (согласно общепринятой терминологии [256, 307]), либо полидоменной переходной областью конечной ширины [305, 306]. Положением и морфологией междоменной границы можно управлять, изменяя условия отжигов.

Для формирования в кристалле двух или более доменов, разделенных заряженной доменной стенкой типа НН или ТТ, необходимо наличие в объеме некоторого силового поля, представляющего собой пространственный градиент некоторого свойства или воздействия (потенциала), способного влиять на ориентацию вектора спонтанной поляризации. Наиболее очевидной разновидностью такого силового поля является электрическое поле \vec{E} (противоположное по направлению градиенту электрического потенциала $\varphi(\vec{r})$, где \vec{r} – координата в трехмерном пространстве). Следует отметить, что здесь мы не конкретизируем это силовое поле, подразумевая возможность влияния на доменную структуру кристаллов градиентов различной природы. Однако, так как величина и направление поляризации, по сути, являются чисто электрическими свойствами, любое силовое поле, способное влиять на доменную структуру сегнетоэлектрического кристалла, может быть описано в терминологии некоторого эквивалентного электрического поля (внутреннего или внешнего).

LN и LT являются одноосными сегнетоэлектриками, т. е. на доменную структуру влияет только проекция силового поля на ось Z, что позволяет рассматривать процессы формирования доменной структуры в одномерном случае. Переключение домена (изменение направления вектора спонтанной поляризации \vec{P}_S) может произойти, только если величина силового поля превышает некоторую коэрцитивную величину. При температурах, близких к точке Кюри или выше нее, величина коэрцитивного поля может быть исчезающе мала, в то время как при комнатной температуре коэрцитивное поле, необходимое для переключения домена, может достигать огромных величин.

С точки зрения распределения потенциала в кристалле способы формирования БС можно разделить на две группы. Во-первых, силовое поле может превышать коэрцитивную величину в некотором ограниченном объеме, а в остальной части кристалла быть недостаточным для переключения поляризации. В этом случае потенциал силового поля на границе изменяется монотонно (рисунок 31, а). Во-вторых, силовое поле может превышать коэрцитивную величину практически во всем объеме

кристалла, изменяя направление на противоположное в некоторой области. Тогда в области формирования междоменной границы потенциал силового поля имеет экстремум (рисунок 31, б).

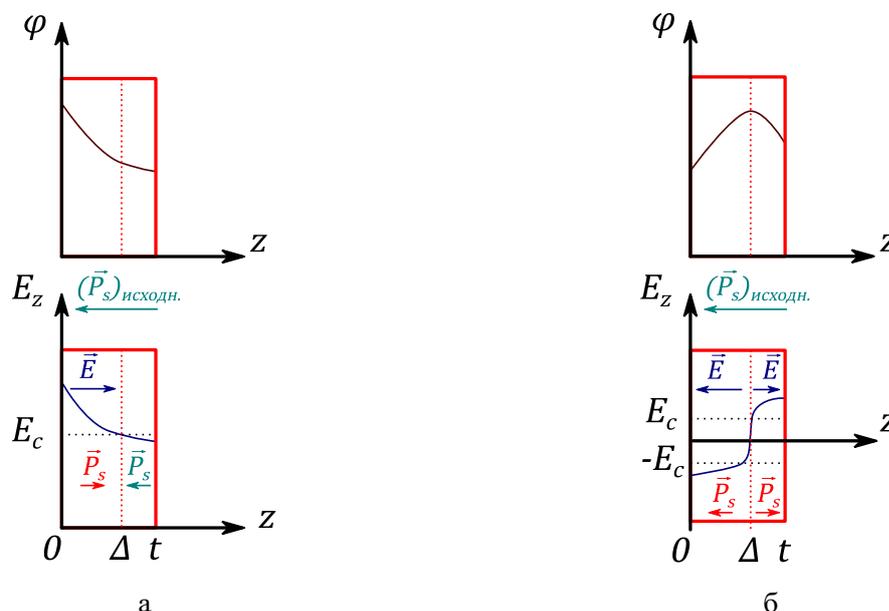


Рисунок 31 – Формирование БС на примере электрического поля

$E = -\frac{d}{dz}\varphi(z)$ с монотонно изменяющимся потенциалом (а) и с потенциалом, имеющим экстремум (б) (здесь $(\vec{P}_s)_{\text{исходн.}}$ – вектор спонтанной поляризации в исходном монодоменном состоянии, E_c – коэрцитивное электрическое поле)

Следует также различать формирование БС без перехода в параэлектрическую фазу и с таким переходом. В первом случае внутри исходно монодоменной области образуется домен противоположного знака (так называемый инверсный домен). При этом требуются поля значительной амплитуды, однако граница между соседними доменами отчетлива и непрерывна. Во втором случае доменная структура формируется при охлаждении и переходе через точку Кюри, т. е. вся информация о предыдущей доменной структуре теряется (здесь мы не учитываем возможные эффекты памяти [341, 342], связанные, по-видимому, с внутренними силовыми полями той же природы, что отвечает за формирование БС, например, неоднородным распределением примесей и дефектов – см. ниже). Вследствие этого те области кристалла, где амплитуда силового поля недостаточна для однозначной «фиксации» направления спонтанной поляризации, остаются полидоменными, образуя протяженную переходную область между двумя макродоменами. Эта область, впрочем, не сильно ухудшает эксплуатационные характеристики актюаторов на основе БК (наибольший вклад в деформацию дают приповерхностные слои).

При низких температурах единственным известным на настоящий момент силовым полем, способным изменять ориентацию вектора спонтанной поляризации в кристаллах LN и LT, является электрическое поле. При комнатной температуре коэрцитивное электрическое поле переключения в конгруэнтных кристаллах LN и LT составляет $\sim 2 \cdot 10^5$ В/см [2]. Следовательно, для формирования БС необходимо создать такое распределение электрического потенциала в кристалле, чтобы нормальное к

плоскости предполагаемой междоменной границы поле в одном из доменов превышало это коэрцитивное значение. Такая напряженность поля легко может быть получена в тонких пластинах посредством системы электродов, подключенных к внешнему высоковольтному источнику напряжения, зарядкой поверхности с помощью бомбардировки ионами или электронами, или за счет пироэлектрических или ПЭ эффектов.

Однако в связи с тем, что при низких температурах концентрации подвижных носителей зарядов в кристаллах LN и LT крайне малы, а процессы объемного экранирования крайне медленны, переполяризация происходит с образованием в первую очередь доменных стенок с малым углом наклона относительно полярной оси (доменная структура типа «голова-к-хвосту»), обладающих минимальным электрическим полем и потенциальной энергией [343]. Как следствие, все перечисленные выше способы получения в кристалле электрического поля, превышающего коэрцитивное, вызывают при низких температурах рост иглообразных доменов (как в полярных, так и неполярных кристаллографических срезах) [256, 344–349] и поэтому непригодны для формирования БС.

При нагреве кристалла коэрцитивное поле переключения уменьшается (до сотен В/см в LT и единиц В/см в LN вблизи точки Кюри [224, 342]), а концентрация подвижных носителей заряда увеличивается, и объемное экранирование становится более эффективным. Заряженные доменные стенки, направление нормали к которым составляет небольшой угол с полярной осью, образуются гораздо легче, и появляется возможность формирования плоских протяженных междоменных границ НН и ТТ, а количество силовых полей различной природы, способных влиять на доменную структуру, увеличивается. Непосредственно при температуре СФП на доменную структуру, кроме внешнего электрического поля, влияют:

- градиент температуры;
- градиент состава (собственных точечных дефектов);
- градиент концентрации примеси.

§ 9. Формирование бидоменной структуры во внешнем электрическом поле

Сформировать распределение электрического потенциала с экстремумом в средней плоскости кристаллической пластины можно с помощью внешнего источника напряжения. Для этого может использоваться электротермическая ячейка, предложенная в работе [350]. На некотором небольшом расстоянии над и под пластиной располагают с определенным периодом набор тонких проволочных электродов, находящихся под общим электрическим потенциалом. Второй электрод (заземляемый) представляет собой либо металлический внешний корпус печи, либо металлические пластины большой площади, находящиеся снаружи печи. В случае, если проволоки в первом электроде достаточно тонкие, а второй электрод находится на достаточном удалении, реализуется радиальное распределение электрического потенциала вокруг проволочного электрода, а электрическое поле каждой отдельной

проволоки уменьшается обратно пропорционально расстоянию от ее оси (рисунок 32, а). Правильный подбор расстояния между проволоками и их толщины позволяет получить экстремум электрического потенциала и нулевое электрическое поле в некоторой плоскости внутри кристалла, как это изображено на рисунке 32, б. Разность потенциалов прикладывают к электродам во время охлаждения через температуру Кюри.

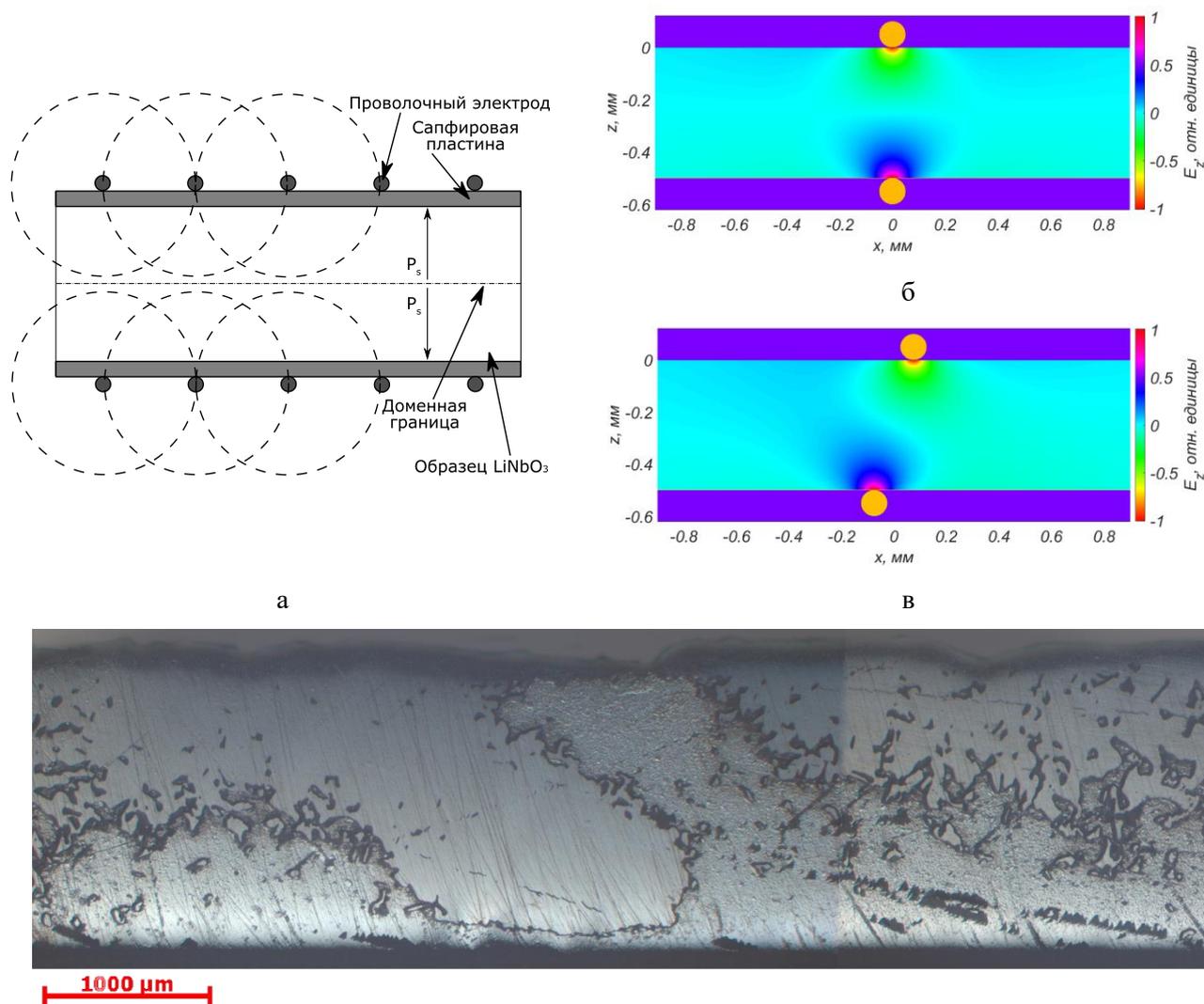


Рисунок 32 – (а) – схема электротермической ячейки, предложенной для формирования БС; (б), (в) – распределение электрического потенциала при симметрично расположенных и смещенных друг относительно друга электродах; (г) доменная структура, формирующаяся при смещении электродов (собственный результат) [350]

Несмотря на кажущуюся простоту, отжиг в электротермической ячейке не получил широкого применения для формирования БС по двум причинам. Во-первых, небольшое смещение электродов друг относительно друга, например, вследствие удлинения проволоки при нагреве, приводит к значительному изменению характера доменной структуры и возникновению доменных стенок «голова-к-хвосту» (рисунок 32, в, г). Во-вторых, высокая электропроводность LN при температурах в области

сегнетоэлектрического фазового перехода приводит к экранированию электростатического поля на небольшой глубине, вследствие чего метод неприменим к толстым пластинам (понятно, что на LT, имеющего фазовый переход при температуре порядка 600 °С, данное замечание не распространяется). Отдельную сложную технологическую задачу представляет подвод электрического потенциала к электротермической ячейке: при высокой температуре повышается электропроводность оснастки печи, что приводит к трудно обнаруживаемым утечкам тока и необходимости применять сложные вводы, изолированные кварцем или сапфиром.

§ 10. Формирование бидоменной структуры в неоднородном тепловом поле

К счастью, кроме внешнего электрического поля, на доменную структуру кристаллов LN и LT при температурах вблизи точки Кюри оказывает влияние целый ряд других внутренних и внешних факторов, управление которыми позволяет создавать БК, не используя сложно устроенных электротермических ячеек.

Так, влияние на доменную структуру при переходе из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую начинает оказывать пространственный градиент температуры. Возможность поляризации кристаллов LN во внешнем неоднородном тепловом поле была продемонстрирована на заре исследований ниобата лития и танталата лития Тассоном с соавторами в экспериментах по измерению поляризации кристаллов при смещении образцов относительно центра симметрии теплового поля печи [341, 351]. Исходно монодоменные пластины LN Z-среза толщиной 0,5 мм нагревали на 20 ° выше точки Кюри и затем охлаждали в области с пространственным градиентом температуры 100 °С/см (перепад температуры на образце около 5 °С). При фазовом переходе ориентация вектора спонтанной поляризации соответствовала наличию положительного электрического потенциала на грани кристалла с меньшей температурой (т. е. \vec{P}_s поворачивался в направлении градиента температуры).

Явление моно- и бидоменности кристаллов LN в направлении проекции пространственного градиента температуры на полярную ось наблюдается при выращивании кристаллов малого размера. Так, в нитевидных кристаллах LN, выращенных в направлении оси Z методом бестигельной зонной плавки с лазерным нагревом, вектор спонтанной поляризации в перекристаллизовавшейся части материала ориентирован в направлении горячей зоны [273, 352]. При этом доменная структура затравки не наследуется; при несовпадении направления спонтанной поляризации в затравке с направлением, диктуемым тепловым полем, ребра, ограняющие кристалл, поворачиваются вокруг оси Z на 60°. В нитевидных кристаллах, выращенных в неполярном направлении X, образуется БС с междоменной границей типа «хвост-к-хвосту», перпендикулярной оси Z (рисунок 33). Ориентация векторов \vec{P}_s соседних доменов «из объема» обусловлена формой фронта кристаллизации, имеющего вогнутый вид с минимумом температуры в центральной части кристалла. Изменяя условия выращивания, можно добиться смещения минимума температуры от оси кристалла и, как следствие, смещения междоменной границы. В массивных

кристаллах, выращенных по методу Чохральского, возникновение БС не наблюдается в связи с малыми перепадами температуры внутри булы.

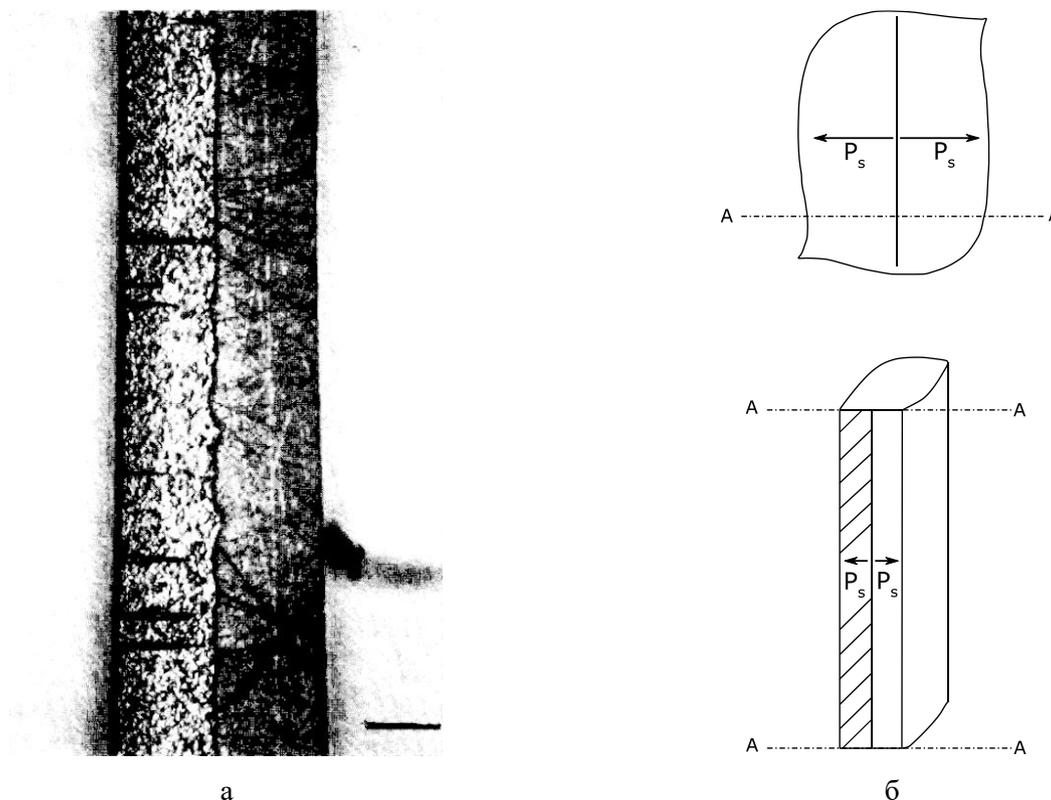


Рисунок 33 – БС, формирующаяся в нитевидных кристаллах LN, выращенных методом бестигельной зонной плавки с лазерным нагревом в направлении оси X – протравленная поверхность (а) и схема доменной структуры (б) [273]

Градиент температуры внутри кристалла может быть использован для формирования БС в пластинах LN и LT для последующего использования в приборах. Одним из способов, предложенных в литературе для формирования неоднородного теплового поля в кристаллах, является термообработка в малоинерционной печи (например, содержащей инфракрасные лампы в качестве нагревательных элементов) с хорошей латеральной однородностью теплового поля. Управление распределением температуры осуществляется с помощью изменения условий отражения потоков инфракрасного излучения от верхней и нижней части пластины, а также скоростью охлаждения. Формирование БС происходит при охлаждении из параэлектрической фазы, причем может быть реализован как технологический процесс с монотонно изменяющимся пространственным распределением температуры [353], так и с экстремумом внутри пластины [354]. Второй метод проще в реализации, так как достаточно симметричное тепловое поле в кристалле может быть сформировано при достаточно быстром охлаждении пластины (около $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) в области температуры фазового перехода. Следует отметить, что, если температурный профиль изменяется достаточно плавно в области экстремума, то между двумя макродоменами образуется протяженная полидоменная область [305, 306] (см. § 18). Качество обработки поверхностей пластины-заготовки практически не изменяет качественной картины

БС при формировании ее в неоднородном тепловом поле. Отжиг в неоднородном тепловом поле может с одинаковым успехом быть применен к полярным срезам LN и LT, причем во втором случае переходная область значительно уже (см. § 18).

§ 11. Формирование доменной структуры в условиях градиента состава

Наряду с неоднородным распределением температуры на доменную структуру влияет градиент концентрации собственных компонентов, а также некоторых примесей. Такие градиенты могут быть сформированы в кристалле при выращивании, а также созданы с помощью диффузионных процессов (например, VTE-отжигом, проведенным не до полного уравнивания состава), проводимых как выше, так и ниже точки Кюри.

В классическом VTE длительная выдержка кристаллов при температуре, близкой к точке плавления, приводит к изменению состава кристалла по всему объему вследствие диффузионных процессов. Если же длительность выдержки недостаточна для выравнивания состава, то в приповерхностных областях кристалла вследствие разницы скоростей объемной и межфазной ин- или аут-диффузии возникает градиент концентрации Li_2O (или, что то же самое, градиент соотношения Li/Nb (Li/Ta), который можно также рассматривать, как градиент концентрации собственных точечных дефектов), способный влиять на направление спонтанной поляризации в кристалле. Такой метод формирования БС можно условно назвать диффузионным отжигом.

Исторически первым из методов, предложенных для формирования БС в кристаллах LN и LT, являлся отжиг с выдержкой при температуре несколько ниже точки Кюри. В пионерских работах Евлановой и Рашковича в СССР [21, 22] и независимо Огниши в Японии [23] было показано, что при такой термообработке на исходно положительной Z-границе кристалла LN образуется тонкий слой с инвертированным направлением вектора спонтанной поляризации. Образовавшаяся доменная стенка типа НН параллельна полярной грани кристалла и отстоит от нее на расстоянии, определяемом временем и температурой выдержки. Наличие зависимости характера доменной структуры от атмосферы [355, 356], а также результаты анализа состава кристалла на различном расстоянии от поверхности [191, 284] позволяют сделать вывод о том, что возникновение инверсного домена при отжиге ниже точки Кюри связано с изменением состава кристалла в приповерхностной области.

При диффузионном отжиге ниже точки Кюри основной объем кристалла сохраняет исходную поляризацию на протяжении всего времени термообработки. Инверсный по отношению к этой поляризации домен постепенно разрастается вместе с увеличением объема приповерхностной области, имеющей градиент состава. Это приводит к постепенному перемещению междоменной границы вглубь кристалла вплоть до ее стационарного положения, совпадающего со средней плоскостью пластины. Минимальная температура, необходимая для формирования инверсного домена, который можно наблюдать после селективного травления с помощью оптического микроскопа, находится по данным

различных источников в диапазоне от 800.. 900 °С [23] до 1000 °С [357] и, по-видимому, достаточно сильно зависит от атмосферы отжига. Так, в работе [356] для полной «бидоменизации» пластины LN Z-среза толщиной 0,5 мм требовалось около 10 часов отжига при 1110 °С в смеси аргона и водяного пара и 5 часов при отжиге на воздухе, а в [358, 359] – около 1 часа при 1100 °С.

По некоторым данным [356] на толщину инверсного слоя также может влиять скорость охлаждения, что легко объясняется тем, что градиент температуры в кристалле относится к силовым полям, способным изменять направление спонтанной поляризации.

В технологически важном случае отжига на воздухе при не очень быстрых скоростях изменения температуры минимальные температура и время, необходимые для образования инверсного приповерхностного домена толщиной 1 мкм, составляют около 1000 °С и 1 часа, соответственно [357] (рисунок 34).

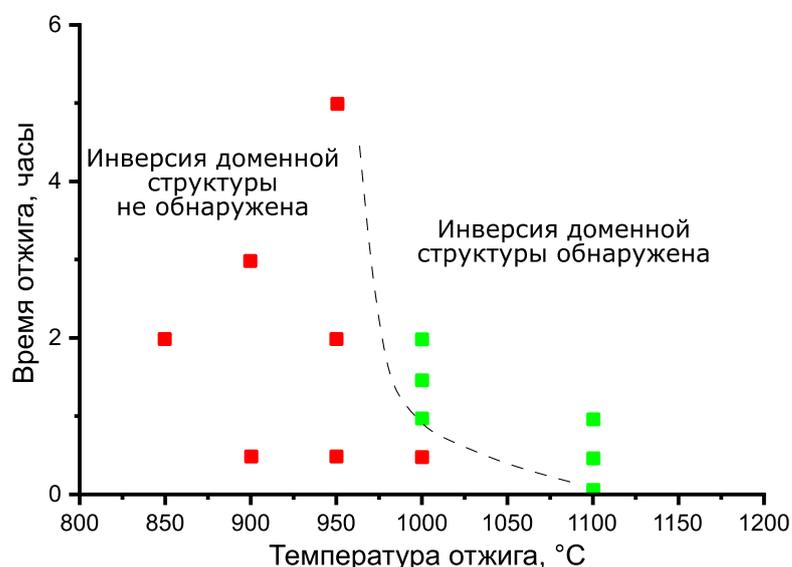


Рисунок 34 – Появление инверсного слоя на +Z грани LN:Mg при в зависимости от температуры и времени отжига [357]

БС в кристаллах LN может быть сформирована также диффузионным отжигом при температурах выше точки Кюри. В случае LT отжиг в параэлектрической фазе является единственным методом, способным вызвать сколько-нибудь активную аут-диффузию Li_2O .

При термообработке выше точки Кюри весь кристалл деполяризуется, и морфология образовавшейся при охлаждении доменной структуры определяется (в отсутствие других силовых полей, способных влиять на направление \vec{P}_s) объемным градиентом концентрации Li_2O . В зависимости от времени выдержки сформированная доменная структура может содержать два макродомена со встречно направленными векторами спонтанной поляризации, разделенных либо переходной полидоменной областью, либо достаточно искривленной границей. Ширина переходной области уменьшается с увеличением времени выдержки, что в принципе позволяет формировать БС в кристаллах LN с характеристиками, схожими с таковыми для случая отжига в неоднородном тепловом поле

(рисунок 35, а). В кристаллах LT диффузионные процессы при аналогичных температурах происходят гораздо медленнее. Это приводит к тому, что градиент концентрации Li_2O , достаточный для изменения направления спонтанной поляризации, формируется в узком приповерхностном слое, а основная часть кристалла остается полидоменной (рисунок 35, б). Как в случае LN, так и в случае LT доменная структура, образующаяся при диффузионном отжиге выше точки Кюри, имеет морфологию типа НН, т. е. спонтанная поляризация направлена от поверхности в объем кристалла [360].

По сравнению с диффузионным отжигом ниже точки Кюри, аут-диффузия в параэлектрической фазе происходит в LN очень активно, что приводит к быстрому формированию неоднородного распределения Li_2O в достаточно большом приповерхностном объеме еще при нагреве. Это затрудняет контроль размеров доменов, поэтому диффузионный отжиг на воздухе выше точки Кюри менее удобен для формирования тонких приповерхностных доменов, инвертированных относительно основного объема кристалла.

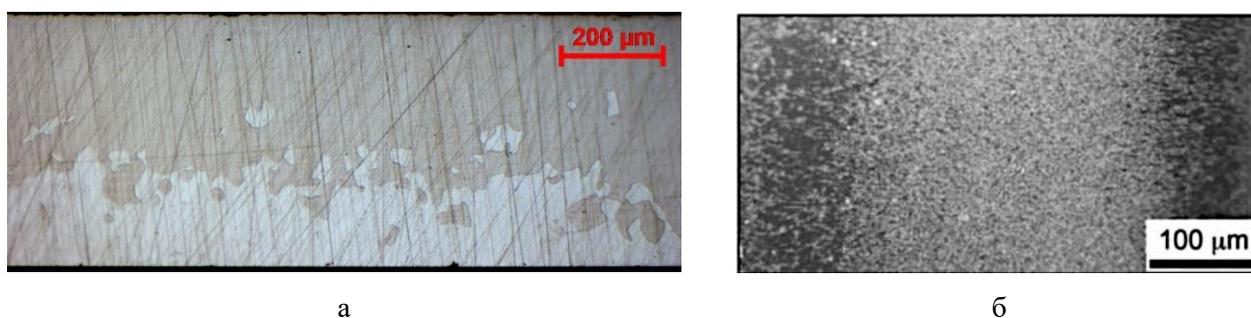


Рисунок 35 – Микрофотографии протравленных поперечных срезов кристаллов LN и LT с доменной структурой, сформированной в условиях аут-диффузии Li_2O при отжиге выше точки Кюри на воздухе: (а) ниобат лития, выдержка на воздухе при $1150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, собственный результат; (б) танталат лития, отжиг стехиометрического кристалла на воздухе при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов [361]

Идеи формирования БС отжигом пластин LN при температурах несколько ниже точки Кюри нашли развитие в работах Накамуры с соавторами [322, 355, 356, 362]. Было показано, что возникновение инверсного домена происходит не только в кристаллах Z-среза, но также в пластинах $Y+36^\circ$ -, $Y+127,86^\circ$ - и $Y+163^\circ$ -срезов, являющихся пригодными для изготовления изгибных и крутильных ПЭ преобразователей. На начальных стадиях термообработки междоменная граница является достаточно ровной, однако по достижении середины пластины доменная стенка становится изрезанной, а величина отклонения от прямой линии на протравленном поперечном шлифе достигает 50 мкм. В некоторых случаях длительный отжиг приводил к появлению в БК двух дополнительных тонких приповерхностных доменов, инверсных по отношению к ранее образовавшейся конфигурации НН (тетрадоменная структура) [356]. Напротив, в кристаллах X- и Y-срезов возникновение БС не наблюдалось [322, 356]. Отсюда следует, что для формирования инверсного приповерхностного домена необходимо наличие ненулевой проекции градиента концентрации Li_2O внутри кристалла на направление сегнетоэлектрической поляризации (ось Z).

Создавая сильно асимметричные условия для аут-диффузии, можно добиться того, что толщина инверсного домена превысит половину толщины пластины. Так, при отжиге двух кристаллов, сложенных вместе Z гранями, значительно снижается возможность аут-диффузии Li_2O из соприкасающихся поверхностей. Это приводит к тому, что максимум концентрации оксида лития в кристаллах оказывается на исходно отрицательных гранях кристалла, и междоменная граница при достаточно длительной термообработке смещается в объем дальше середины пластины. Схожее влияние на положение междоменной границы при диффузионном отжиге ниже точки Кюри оказывает порошок LiNbO_3 , нанесенный на поверхность пластины: большая удельная площадь поверхности приводит к тому, что аут-диффузия Li_2O из порошка происходит активнее, чем из монокристалла, и парциальное давление паров оксида лития локально повышается, ограничивая аут-диффузию из кристалла [359, 363]. Однако с практической стороны способность междоменной границы «проникать» при отжиге с асимметричными условиями диффузии на расстояние, превышающее половину толщины пластины, мало востребовано, так как получаемая доменная структура аналогична случаю, когда толщина инверсного домена не успевает достичь середины пластины. В то же время, с фундаментальной точки зрения влияние асимметрии при отжиге на образующуюся БС важно тем, что еще раз подтверждает диффузионную природу образующегося инверсного домена и позволяет установить многие важные закономерности доменообразования при диффузионных отжигах LN и LT.

Простой диффузионный отжиг позволяет сформировать БС НН по всей площади кристалла. Этого достаточно, например, когда на основе кристалла в дальнейшем изготавливается простой изгибный актуатор или устройство сбора бросовой энергии. Однако практический интерес также представляет возможность формирования встречнополяризованных доменов с границей НН или ТТ по заданной маске, например, с целью создания периодической доменной структуры для систем генерации кратных гармоник лазерного излучения, актуаторов или сенсоров с нестандартной геометрией, а также исследования свойств заряженных доменных стенок и устройств на их основе [252]. Для решения этой задачи можно наносить на поверхность материалы-геттеры, активизирующие аут-диффузию оксида лития, противодиффузионные барьеры, а также вносить в кристалл примеси, способные влиять на доменную структуру.

Некоторые оксиды, будучи нанесенными на поверхность LN, способны ускорять диффузию Li_2O из объема кристалла при высокотемпературной термообработке. Так, после отжига кристаллов с нанесенной по маске пленкой оксида кремния SiO_x при температуре $1080\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается образование инверсных доменов под участками с пленкой [364–366]. Отметим, что в одной из работ [367] описана ситуация, когда инверсия доменов при формировании РДС в LN происходила вне слоя SiO_x , т.е. оксид кремния выступал противодиффузионным барьером; авторам настоящей статьи, однако, не удалось найти в литературе иных свидетельств подобного явления, в связи с чем можно предположить, что причиной расхождения с экспериментальными данными из других источников стала ошибка трактования картин травления в указанной работе или радикально отличающиеся условия опыта.

Автором диссертации было установлено, что схожим с SiO_x влиянием на доменную структуру в кристаллах LN обладает оксид Al_2O_3 . Одним из косвенных подтверждений стимулированного

массопереноса Li_2O между LN и вышеупомянутыми оксидами также является помутнение кварцевой и сапфировой оснастки в печи на участках, находившихся при отжиге в непосредственной близости к кристаллу. Влияние материала оснастки на аут-диффузионные процессы снижается в случае термообработки в непрерывном потоке газа [368], однако такой подход значительно усложняет технологический процесс и требует более дорогостоящего оборудования.

В то же время оксид магния может использоваться при высокотемпературных отжигах, как противодиффузионный барьер: при отжиге инверсия доменов происходит на участках, где отсутствует маска из MgO_x [357]. При этом сам оксид магния широко применяется для легирования LN в качестве примеси, увеличивающей оптическую стойкость, но радикально доменную структуру не изменяет, лишь несколько увеличивая ее стабильность в кристаллах с ростовой (см. ниже) РДС [369].

Влияние перечисленных оксидов может быть объяснено путём анализа фаз и соединений, образующихся в системах $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO}$. Так, в квазибинарной системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ при температурах ниже 1100°C образуется ряд промежуточных силикатов, в том числе Li_8SiO_6 , Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (не учитывая метастабильных) [370–372], а в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ – алюминатов Li_5AlO_4 , LiAlO_2 , LiAl_5O_8 [77, 373], то есть свободная энергия интерфейса кристалл – окисная пленка ступенчато понижается с образованием новых соединений, чему также способствует поликристаллическое строение нанесенной маски.

Напротив, в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO}$ наблюдается простая эвтектика при 1416°C , ниже этой температуры оксид лития и оксид магния сосуществуют в виде двух отдельных фаз с ограниченной взаимной растворимостью [374, 375]. Область твердых растворов с кристаллической решеткой LN при температурах ниже 1150°C ограничена концентрацией MgO ~6 ат. % [376]. Коэффициент диффузии магния D_{Mg} в LN ниже коэффициента диффузии лития D_{Li} на 1.. 2 порядка (в зависимости от температуры, например, при 1000°C $D_{\text{Mg}} \approx 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ [377] против $D_{\text{Li}} \approx 8 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ [191]), поэтому при достаточной толщине пленки MgO_x ионы Mg не проникают глубоко в кристалл [378], формируя на поверхности при термообработке противодиффузионный барьер. Более того, легирование приповерхностных слоев магнием приводит к локальному увеличению температуры Кюри [379], то есть к повышению потенциального барьера переключения домена, что дополнительно стабилизирует доменную структуру и предотвращает локальную инверсию доменной структуры. Учитывая идентичное влияние на температуру Кюри [379], близкие значения предельной растворимости в твердой фазе при температурах ~ 1000°C [380, 381] и схожий вид фазовых диаграмм $\text{MO} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ [375, 381, 382], можно предположить, что в ряду металлов ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Ca}$), образующих оксиды с валентностью +2, могут быть также обнаружены элементы, способные эффективно подавлять аут-диффузию с поверхности LN и LT. Это косвенно подтверждается тем, что нанесение тонких пленок LN на кремниевые подложки с буферными слоями MgO или ZnO позволяет получать структуры более высокого качества, чем при нанесении на подложку без буферного слоя [383, 384]. Отметим, однако, что имеются также свидетельства того, что слой MgO может проявлять и геттерирующие свойства по отношению к Li_2O [385], что не позволяет сделать однозначного вывода о характере аут-диффузионных процессов с нанесением таких масок и говорит о необходимости более детальных исследований.

Подавлять аут-диффузию Li_2O могут тонкие пленки платины или палладия (по крайней мере, при температурах ниже $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [245]), что также может применяться для создания аут-диффузионных масок.

Очевидно, что использование противодиффузионного барьера для формирования рисунка встречнополяризованных доменов требует тщательного подбора толщины маскирующей пленки, времени и температуры отжига, так как длительная термообработка при высокой температуре совместно с высокой подвижностью и малым радиусом иона лития неминуемо будет приводить к постепенной деградации маски.

§ 12. Формирование бидоменной структуры в условиях градиента концентрации примеси

Среди металлов, традиционно используемых для формирования инверсных доменов в кристаллах LN по маске, необходимо отдельно упомянуть титан. Исторически легирование титаном приповерхностных слоев LN использовалось для создания областей с измененным показателем преломления с целью получения оптических волноводов (см., например, [386]) для устройств интегральной оптики. Возникновение инверсного домена при отжиге кристаллов с пленкой титана на поверхности было впервые обнаружено в работе [387] при анализе картин травления поверхности образцов, отожженных при температурах от $980\text{ }^\circ\text{C}$ до $1100\text{ }^\circ\text{C}$, и сначала рассматривалось как нежелательный эффект, ухудшающий характеристики Ti-диффузионных волноводов. Было установлено, что выдержка кристалла с нанесенной на его поверхность пленкой Ti толщиной всего 50 нм в течение 5 часов при температурах от $980\text{ }^\circ\text{C}$ до $1020\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к частичной реполяризации $+Z$ -поверхности кристалла, а при температурах от $1030\text{ }^\circ\text{C}$ до $1100\text{ }^\circ\text{C}$ – к полной, причем толщина инверсного слоя достигала 20 мкм . Эффект формирования приповерхностного инверсного домена не наблюдался при диффузии титана в $-Z$ -поверхность кристалла LN (позднее было показано, что диффузия Ti в отрицательную полярную грань кристалла в целом происходит медленнее [388] и приводит к увеличению поверхностной плотности холмов положительных микродоменов на картинах травления $-Z$ -грани [388, 389]).

В дальнейшем взгляды на возникновение инверсных доменов при ин-диффузии титана, как на негативное явление, были пересмотрены. Возможность формирования регулярных доменных структур (РДС) в приповерхностных слоях $+Z$ -грани кристаллов делает Ti-диффузионный отжиг полезным методом с точки зрения создания эффективных устройств ГВГ лазерного излучения для приборов интегральной оптики. Так, в работах [390, 391] на регулярной доменной структуре с периодом $\sim 20\text{ мкм}$ (рисунок 36) была получена ГВГ с эффективностью преобразования $4..5\text{ \%}/(\text{Вт}\cdot\text{см}^2)$ и показана возможность достижения величины $95\text{ \%}/(\text{Вт}\cdot\text{см}^2)$, а годом позже авторам работы [392] удалось экспериментально достигнуть эффективности преобразования $38\text{ \%}/(\text{Вт}\cdot\text{см}^2)$. При этом в случае необходимости формирования оптических волноводов ин-диффузией Ti без формирования инверсного домена может использоваться $-Z$ -грань кристалла [393].



Рисунок 36 – Протравленная поверхность кристалла LN с РДС, сформированной при помощи ин-диффузии Ti (период 10 мкм) [391]

Атомы титана способны растворяться в кристаллах LN в достаточно больших концентрациях (до 20 % (ат.) при 1187 °С в кристаллах конгруэнтного состава [290]) и значительно понижать температуру Кюри (с 1143 °С до 973 °С; для сравнения – аут диффузия Li_2O до концентраций, соответствующих границе между LiNbO_3 и двухфазной областью $\text{LiNb}_3\text{O}_8 + \text{LiNbO}_3$, приводит к понижению температуры Кюри до 1035 °С [106]). Коэффициент диффузии титана в LN при 1000 °С составляет $D_{\text{Ti}} \approx 1,7 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ [394], что примерно на порядок ниже коэффициента диффузии магния и на три порядка меньше коэффициента диффузии лития.

Среди возможных причин формирования инверсных доменов в Ti-диффузионных волноводах назывались внутреннее электрическое поле, создаваемое неоднородным распределением ионов титана [18], а также внутренние напряжения, вносимые в кристаллическую решетку примесью [389]. Однако причиной возникновения приповерхностного инверсного домена на участках, содержащих пленку Ti, также может быть и геттерирование приповерхностного слоя, как это происходит в случае с оксидами SiO_2 и Al_2O_3 : при отжиге на воздухе титан окисляется, и слой TiO_2 «вытягивает» Li_2O из кристалла, образуя ряд промежуточных соединений (стабильными на фазовой диаграмме $\text{Li}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ являются Li_4TiO_4 , Li_2TiO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [395], а промежуточной фазой при образовании указанных соединений является, по-видимому, твердый раствор LiNb_3O_8 в TiO_2 , имеющий структуру рутила [396, 397]). После отжига на тех участках поверхности кристаллов, где была нанесена достаточно толстая пленка Ti, остается слой желтоватого цвета, который, по-видимому, представляет собой смесь вышеназванных соединений (рисунок 37). Однако, даже если толщина пленки не превышает нескольких десятков нанометров, при отжиге могут возникать встречные диффузионные потоки атомов Li и Ti, способные становиться причиной возникновения пространственного градиента концентрации Li_2O в кристалле и вызывать формирование инверсного домена. Возникает ситуация, когда сосредоточенные вблизи поверхности ионы титана, с одной стороны, понижают потенциальный барьер переключения доменной структуры, а с другой стороны – имеется слой, имеющий высокое сродство к Li_2O , вызывающий обеднение по литию и приводящий к ситуации, аналогичной случаю аут-диффузионного отжига. Наличие обедненного по Li_2O слоя глубиной 5 мкм в области ин-диффузии титана при 1027 °С в течение 12 часов было продемонстрировано в работе [296]

Предложенная версия подтверждается также тем, что РДС, образующиеся при отжиге как с маской SiO_x , так и с маской Ti , имеют в поперечном сечении одинаковую треугольную форму, а также возможностью «стирать» (обратно переполаризовывать) Ti -диффузионные инверсные домены длительным VTE отжигом ниже температуры Кюри в атмосфере, обогащенной Li_2O [393]. Отметим также, что по некоторым свидетельствам [300] пленка TiO_2 , нанесенная на кристалл LN, при низких температурах (менее 950°C) и коротких по времени выдержках, напротив, способна препятствовать аут-диффузии Li_2O .

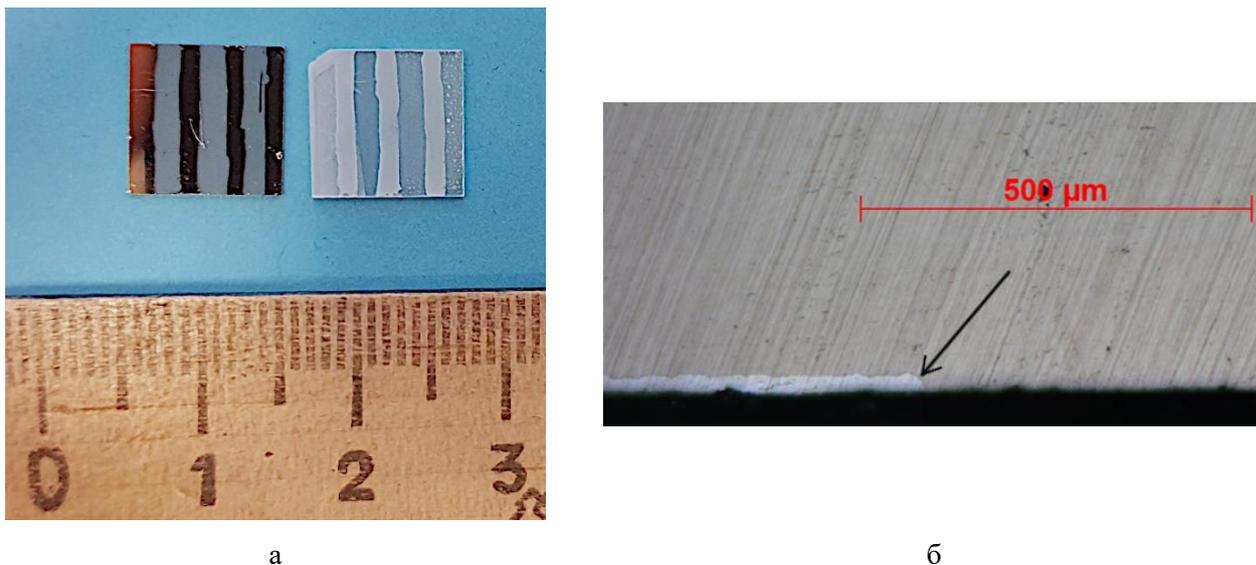


Рисунок 37 – а) фотография поверхности кристалла LN с нанесенными полосками титана различной толщины (слева направо: 100 нм, 200 нм, 300 нм, 400 нм) до и после отжига на воздухе в течение 2 часов при температуре 1100°C ; б) приповерхностный домен, сформированный под одной из полосок титана – показан стрелкой (собственный результат)

Температуры, при которых происходит формирование инверсного домена под действием аут-диффузии, стимулированной маской геттерирующей примеси на поверхности, достаточно высоки для того, чтобы вызвать также переполаризацию на участках без пленки за счет аут-диффузии Li_2O . Для подавления процессов аут-диффузии в окружающую газовую фазу предложен ряд методов, в общем случае заключающихся в изменении состава атмосферы при отжиге. Так, установлено, что частично подавляет аут-диффузию Li_2O термообработка кристаллов в атмосфере, насыщенной парами воды [398] (однако следует отметить, что приповерхностные Ti -диффузионные домены, сформированные в LN термообработкой во влажном аргоне, проявляют тенденцию к «слипанию» [355]). Кроме того, кристалл может быть размещен в непосредственной близости от внешнего источника оксида лития, например, навески порошка Li_2O [399] или LiNbO_3 [390, 400, 401]. При необходимости более точного контроля состава приповерхностной области может быть использован двухстадийный отжиг (сначала в атмосфере Li_2O , затем в атмосфере O_2 [402]), а также предварительное легирование поверхности кристалла избытком оксида лития посредством отжига в порошке Li_2CO_3 при 600°C в течение нескольких часов [403]. Перечисленные технологические приемы были предложены в первую очередь для подавления аут-

диффузии Li_2O при формировании приповерхностных оптических волноводов, однако с не меньшим успехом могут применяться для контроля доменной структуры при отжиге с формированием инверсных доменов по заданному рисунку.

В ЛТ сегнетоэлектрический фазовый переход наблюдается уже при $\sim 600^\circ\text{C}$ (для кристаллов конгруэнтного состава). Это означает, что отжиг с аут-диффузией оксида лития или ин-диффузией большинства примесей не может быть осуществлен за технологически разумное время, если кристалл будет оставаться в сегнетоэлектрическом состоянии. Более того, по сравнению с кристаллами LN диффузионные процессы в ЛТ при тех же температурах происходят гораздо медленнее, что приводит к необходимости повышать температуру для осуществления процессов аут-диффузии.

В принципе, отжиг достаточной длительности в среде с повышенным или пониженным содержанием Li_2O при температурах выше 1100°C позволяет сформировать в пластине ЛТ два встречнополяризованных домена, разделенных широкой полидоменной областью (см. рисунок 30, д), однако характеристики такого БК с точки зрения практического применения будут невысокими. Использование геттерирующих масок выше 1200°C не всегда возможно. Например, в диапазоне $1250..1300^\circ\text{C}$, когда коэффициент диффузии Li в ЛТ достигает величин, оптимальных с технологической точки зрения, наблюдается эвтектическое плавление на интерфейсе $\text{LiTaO}_3 - \text{TiO}_2$ [404]. Поэтому среди диффузионных методов формирования инверсного домена в кристаллах ЛТ практически безальтернативным является отжиг протонзамещенных кристаллов.

Протонное замещение (или протонный обмен, англ. *proton exchange*) – один из способов модификации приповерхностных слоев кристаллов LN и ЛТ, широко используемый для формирования оптических волноводов для устройств интегральной оптики. Метод представляет собой легирование кристалла атомами водорода. Метод ведет свое начало от пионерских работ [405–408], где было обнаружено топотактическое превращение $\text{LiNbO}_3 \rightarrow \text{HNbO}_3$ и $\text{LiTaO}_3 \rightarrow \text{HTaO}_3$, происходящее при обработке ниобата лития и танталата лития в кислотной среде с возможностью замены значительной доли (до 50 ат. %) ионов Li^+ в кристаллах LN и ЛТ на протоны без изменений кристаллической симметрии, а также показана возможность формирования путем протонного замещения приповерхностных областей с измененным показателем преломления света.

Формирование приповерхностных протонзамещенных волноводов в LN и ЛТ обычно производят обработкой кристаллов в расплавах слабых кислот (бензойной или пирофосфорной с добавлением различных модификаторов) при температурах $\sim 150..400^\circ\text{C}$. При такой обработке протоны H^+ диффундируют вглубь кристалла, частично замещая ионы лития, частично – занимая межузельные позиции. Исследования методом вторично-эмиссионной масс-спектрометрии (ВИМС) показывают, что распределение протонов по глубине после протонного замещения имеет выраженный ступенчатый характер. Для снижения потерь в формируемых таким методом оптических волноводах кристаллы обычно отжигают при температурах от 300°C до 400°C [409].

Так как протонное замещение является обменной реакцией, при которой происходит не только внедрение протонов в кристалл, но также и выход из него ионов лития, появляется возможность сформировать неоднородное распределения ионов Li^+ при температурах, гораздо меньших температуры

фазового перехода, аналогично тому, как это происходит при отжиге с аут-диффузией Li_2O . Более того, в некоторых случаях протонное замещение может приводить к образованию фазы LiNb_3O_8 , обедненной относительно LN по литию и не проявляющей ПЭ свойств [410]. Поэтому отжиг протонзамещенных кристаллов при температурах, близких к точке Кюри, позволяет реализовать условия для возникновения инверсных доменов в приповерхностном слое, причем как в LN, так и в LT.

Первыми, по-видимому, возможность формирования БС в кристаллах LT, прошедших протонное замещение, продемонстрировали Накамура и Шимизу [411]. В их экспериментах кристаллы обрабатывали в расплавленной бензойной кислоте при 220 °С в течение различных промежутков времени и затем отжигали при 590 °С (примерно на 10 °С ниже точки Кюри). Возникновение в образцах инверсных доменов толщиной до 100 мкм было подтверждено независимо селективным травлением и импедансной спектроскопией по возникновению четных обертонов толщинных колебаний (см. уравнение (6.1)). Позже было показано, что толщина инверсного домена в первом приближении пропорциональна времени протонного замещения и может на порядок превышать толщину протонзамещенного слоя [412].

Необходимо отметить, что в протонзамещенных кристаллах LT инверсные домены при отжиге образуются на исходно отрицательной грани, т. е. формируется БС типа «хвост-к-хвосту» [411]. Это отличает LT от LN, где инверсный домен формируется на исходно положительной грани (БС типа НН), за исключением пьезоэлектрического низкотемпературного переключения (см. ниже). Образование инверсного домена на отрицательных гранях при отжиге протонзамещенных кристаллов LT позволяет создавать комплексные структуры со слоистым расположением доменных стенок различного типа, например, формируя положительные инверсные домены внутри отрицательных, предварительно полученных аут-диффузионным отжигом [360].

Подвижность ионов H^+ и Li^+ в кристаллической решетке высока уже при температурах ~600 °С, поэтому при медленном нагреве или недостаточном количестве введенных в решетку протонов диффузионный профиль может «разгладиться» раньше, чем величина индуцируемого им внутреннего силового поля превысит коэрцитивное значение для данной температуры. Поэтому для формирования инверсных доменов наилучшим решением являются малоинерционные отжиги в печах с инфракрасными нагревательными лампами. В этом случае время нагрева до температуры выдержки может быть уменьшено до десятков секунд, что позволяет снизить размывание концентрационных профилей H^+ и Li^+ в приповерхностном слое. Минимальная скорость нагрева, необходимая для возникновения инверсного домена, оценивается для LT величиной порядка 4 °С/мин [413]. Следует отметить, что важна именно скорость нагрева, дальнейшая выдержка может составлять десятки минут.

Для создания протонзамещенных слоев с целью дальнейшего формирования инверсных доменов в LN и LT используют в основном бензойную или пирофосфорную кислоты. У последней ниже парциальное давление паров и отсутствует точка кипения: она остается жидкой до 300 °С (против 260 °С у бензойной кислоты) и при дальнейшем повышении температуры разлагается с образованием ортофосфорной кислоты [414]. Кристаллы обрабатывают в расплавленной кислоте в течение нескольких часов. Чтобы формирование инверсных доменов стало возможным, температура расплава должна быть не ниже 200 °С, а время обработки в кислоте превышать несколько десятков минут [412]. Увеличение

длительности и температуры процедуры протонного замещения позволяет увеличить толщину инверсного домена, однако указанные зависимости не являются линейными, и при достижении некоторых пороговых величин выходят на насыщение [415]. После протонного замещения кристаллы отмывают от остатков кислоты и производят отжиг вблизи температуры фазового перехода.

Формирование инверсного домена в протонзамещенных кристаллах LT происходит в некотором интервале температур. Отжиг при температурах ниже $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ не вызывает изменения доменной структуры [415–417]. При термообработке в интервале $450\text{ }^{\circ}\text{C} < T < T_c$ толщина инверсного домена тем больше, чем выше температура отжига.

Превышение точки Кюри при отжиге приводит к возникновению БС типа «хвост-к-хвосту», сложным образом эволюционирующей со временем [418]. Короткая выдержка (менее 10 минут) выше температуры фазового перехода вызывает формирование приповерхностных макродоменов, разделенных широкой полидоменной областью. Увеличение времени термообработки приводит к постепенному уменьшению толщины макродоменов за счет приповерхностной области, которая после охлаждения становится полидоменной. В предельном случае макродомены исчезают, и структура становится полностью полидоменной (рисунок 38).



Рисунок 38 – Зависимость доменной структуры в протонзамещенном кристалле LT Z-среза от времени выдержки при температуре выше точки Кюри ($640\text{ }^{\circ}\text{C}$) [418]

Анализ доменной структуры образцов LT, протонзамещенных в пиррофосфорной кислоте и отожженных при различных температурах и временах выдержки, показывает, что инверсный домен начинает прорастать вглубь кристалла не от поверхности, а от границы между протонзамещенным слоем и не измененным при обработке в кислоте объемом кристалла [419]. На первой стадии процесса переполаризации по всей площади участка с протонным замещением возникает тонкий инверсный домен, толщина которого увеличивается пропорционально квадратному корню из времени выдержки. Инверсный домен достаточно быстро разрастается в радиальном направлении, образуя в поперечном

сечении полукруглую форму. Через несколько минут рост инверсного домена останавливается, и дальнейший отжиг приводит лишь к появлению в нем иглообразных микродоменов [414] (рисунок 39).

Расстояние Δ , на которое смещается доменная стенка при отжиге, может быть ассоциировано с некоторой диффузионной длиной и соответствующим ей коэффициентом диффузии D доменной стенки:

$$\Delta = 2\sqrt{D(T)\tau} + \Delta_0, \quad (12.1)$$

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), \quad (12.2)$$

где T – температура, τ – время, k_B – постоянная Больцмана, Δ_0 – толщина протонзамещенного слоя, а предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации E для случая роста инверсного домена в кристалле LT в направлении оси Z составляют $D_0 = 1,28 \cdot 10^9 \text{ см}^2/\text{с}$, $E = 3 \text{ эВ}$, что значительно больше аналогичных констант для диффузии протонов. Это позволяет сделать вывод, что возникновение инверсного домена не связано напрямую с диффузией протонов при отжиге [419].

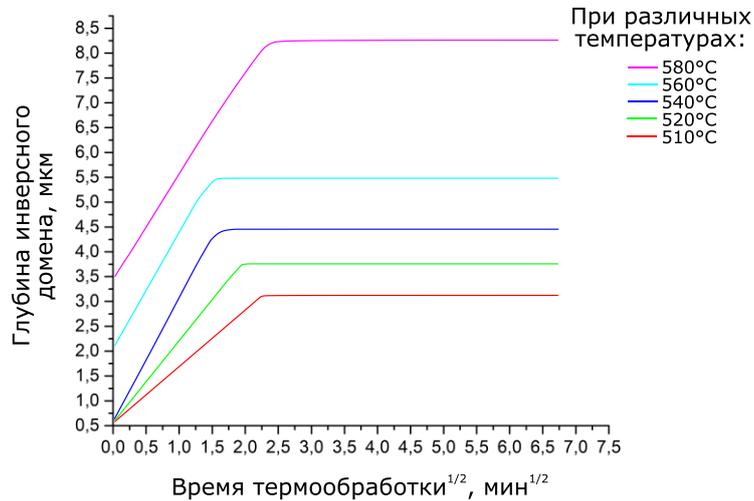


Рисунок 39 – Зависимость толщины инверсного домена в кристалле LT Z-среза от времени и температуры отжига (предварительное протонное замещение проводилось в пиррофосфорной кислоте в течение 40 минут при 1100 °С, скорость нагрева до температуры выдержки 80 °С/с) [419]

В протонзамещенных кристаллах LN инверсный домен возникает только при отжиге выше 1000 °С, причем наиболее ярко влияние протонного замещения на приповерхностную доменную структуру проявляется при импульсном нагреве. Кинетика роста инверсного домена имеет более сложный по сравнению с LT характер, что, по-видимому, связано с наличием одновременно протекающих аут-диффузионных процессов, также оказывающих влияние на доменную структуру. Кратковременная выдержка (менее 10 мин при 1000 °С) приводит к образованию инверсного домена на положительной грани протонзамещенного LN аналогично тому, как это происходит в случае аут-диффузионного отжига. Однако увеличение времени отжига ведет к формированию двух дополнительных инверсных доменов на обеих гранях кристалла (тетрадоменная структура) [420, 421]. При этом на ВИМС-профилях

концентраций ионов Li^+ и протонов H^+ в исходно положительной грани наблюдается резкий спад, что свидетельствует об активной аут-диффузии обоих компонентов (рисунок 40). Интересно, что профиль концентрации протонов имеет два максимума, приблизительно совпадающих по глубине с положением междоменных границ НН и ТТ [422]. В полидоменных протонзамещенных кристаллах LN длительный отжиг приводит к формированию приповерхностных доменов на обеих гранях, причем обе после термообработки становятся положительными [423, 424].

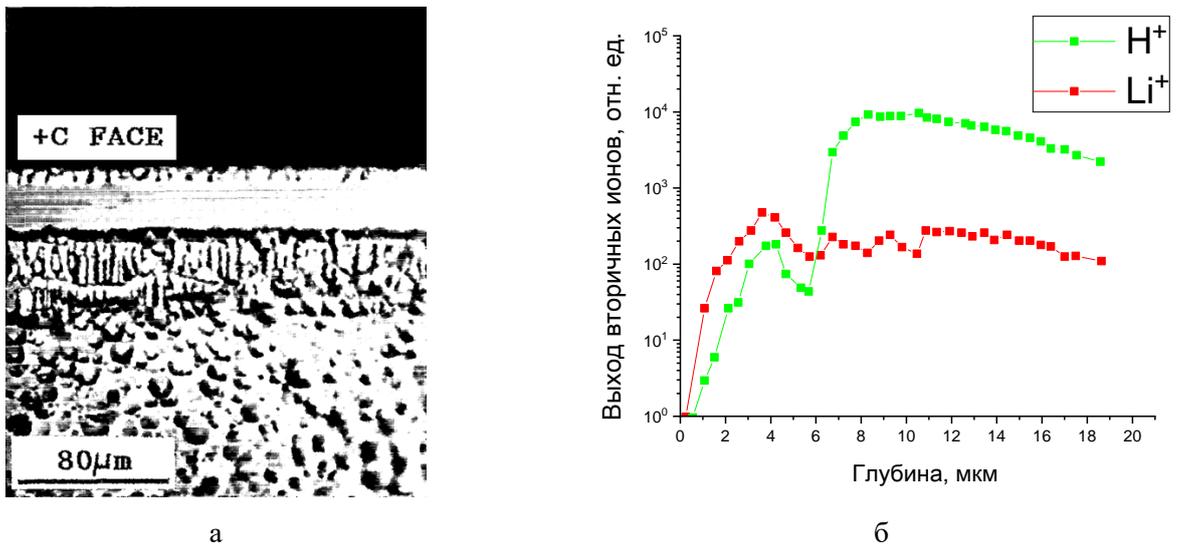


Рисунок 40 – Инверсные домены в LN после протонного замещения и длительной (40 мин) термообработки при 1100 °C (а) и ВИМС-профили концентраций ионов Li^+ и H^+ в исходно положительной грани (б) [422]

Большим преимуществом протонного замещения является возможность проводить его локально через маску. Области формирования инверсного домена впоследствии совпадают с участками, где в маске были сформированы окна. Маску чаще всего наносят магнетронным распылением металла, не вступающего в реакцию с кислотой при протонном замещении; например, тантала. Важной особенностью, характеризующей протонзамещенные инверсные домены в LT, являются полукруглые в поперечном сечении края, что отличает их от доменов в LN, края которых прямые и наклонены по отношению к поверхности кристалла под углом $\approx 30^\circ$ [364, 413]. РДС, сформированные в кристаллах LT методом протонного замещения по маске с последующим отжигом, демонстрируют более высокую эффективность преобразования излучения во вторую гармонику по сравнению с аналогичными РДС, полученными в кристаллах LN Ti-диффузионным отжигом [364]. Предположительно это связано с меньшими оптическими потерями и более вертикальной (по отношению к поверхности кристалла) доменной стенкой.

Инверсный домен также может быть выращен при помощи жидкофазной эпитаксии на поверхности LN. Так, в работах [425, 426] показано, что при использовании флюса системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5$ могут быть выращены монокристаллические пленки легированного и нелегированного ниобата лития. При этом, благодаря использованию флюса, температура процесса может быть понижена до 800 °C, то

есть кристаллизация пленки происходит уже в сегнетоэлектрической фазе. Интересной закономерностью, обнаруженной при исследовании выращенных этим методом пленок, является их поляризация противоположно направлению поляризации подложки на $+z$ грани в случае легирования расплава MgO (рисунок 41). При этом в случае гомоэпитаксии нелегированного LN на подложку из номинально чистого LN доменная структура растущего слоя имела направление спонтанной поляризации, совпадающее с подложкой.

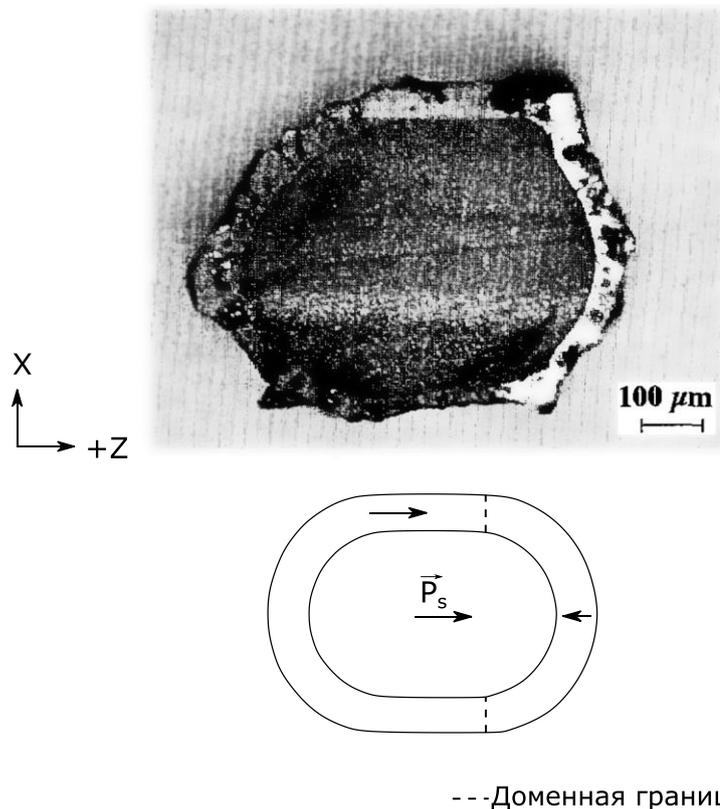


Рисунок 41 – Фотография протравленного торца кристалла и схема доменной структуры, полученной при жидкофазной эпитаксии LN, легированного магнием, на подложку номинально чистого LN [425]

Кроме формирования инверсных доменов в монокристаллических пластинах, БК могут также быть вырезаны из массивных монокристаллов, имеющих периодическую доменную структуру, сформированную при выращивании или при постростовой термообработке.

Наиболее распространенным методом формирования встречнополяризованных РДС в кристаллах LN и LT при выращивании является легирование расплава веществами, способными влиять на доменообразование, с одновременным созданием условий для возникновения периодических флуктуаций концентрации легирующей примеси по длине выращиваемой були, например, смещением оси вращения кристалла на некоторое расстояние от оси симметрии теплового поля при выращивании по методу Чохральского. Такое асимметричное расположение кристалла приводит к периодическим флуктуациям температуры на фронте кристаллизации и возникновению выраженных полос роста на поверхности. Так как выращивание происходит выше точки Кюри, сами по себе эти флуктуации не способны вызвать возникновение периодически поляризованной доменной структуры, однако приводят к модуляции

скорости роста и неоднородному вхождению примеси в кристалл [427]. В качестве альтернативного способа формирования периодического неоднородного распределения примеси в кристалле может использоваться приложение переменной разности потенциалов между кристаллом и расплавом, способной влиять на эффективный коэффициент распределения примеси [428, 429].

Список примесей, способных влиять на ростовую доменную структуру, достаточно широк и включает переходные и редкоземельные металлы: хром [351], неодим [430], иттрий [427], эрбий [431], иттербий [432], диспрозий и европий [369]. Например, введение в расплав 1 масс. % иттрия приводит к ориентации вектора спонтанной поляризации в полосах роста вдоль направления градиента концентрации Y [433]. Период такой *as-grown* доменной структуры, образующейся при легировании иттрием кристаллов LN, может достигать 10 мкм и менее, а доменные границы НН и ТТ практически перпендикулярны направлению z (рисунок 42).

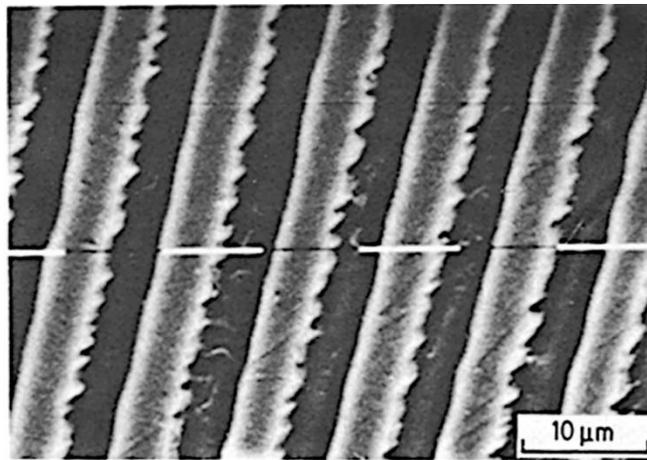


Рисунок 42 – Морфология *as-grown* доменной структуры в кристалле LN, легированном иттрием и выращенном со смещением оси вращения кристалла от оси симметрии теплового поля [427]

Другим способом формирования в LN и LT РДС со встречнополяризованными доменами, разделенными границами НН и ТТ, является постростовой термоэлектрический отжиг, при котором кристалл перемещают через область, в которой он локально нагревается до температуры выше точки Кюри. При этом к кристаллу прикладывается периодически изменяющее знак электрическое напряжение, что позволяет локально поляризовать домены в области кристалла, где происходит фазовый переход параэлектрик-сегнетоэлектрик [434, 435]. Метод позволяет получать РДС с периодом в несколько микрометров.

Как ростовые, так и сформированные постростовым электротермическим отжигом РДС хорошо подходят для ГВГ лазерного излучения. В то же время взаимосвязь морфологии доменной структуры с распределением температуры в кристалле при формировании РДС делает практически невозможным получение плоских (в макроскопическом масштабе) доменных стенок в массивных кристаллах. Поэтому БК, вырезанные из массивных образцов с РДС, имеют обычно небольшие размеры, что ограничивает возможность применения их в сенсорах и актюаторах.

§ 13. Модели, предложенные для объяснения формирования инверсных доменов

Как было указано выше, причиной локальной инверсии доменов в кристаллах LN и LT является градиент свойства или воздействия, который можно ассоциировать с некоторым силовым полем, способным вызывать переключение домена. При этом все предложенные в литературе модели, объясняющие формирование БС, предполагают в итоге, что локальное переключение происходит благодаря внутренним электрическим полям, имеющим ту или иную природу в зависимости от способа получения инверсного домена. Ярко выраженные сегнетоэлектрические свойства LN и LT делают возможным индуцирование внутренних электрических полей целым рядом различных типов воздействий.

Одним из первых объяснений формирования инверсных доменов в условиях градиента температуры и/или градиента концентрации состава стала пироэлектрическая модель. Согласно ей, изменение температуры при охлаждении вызывает возникновение в кристалле пироэлектрического поля, направленного вдоль вектора спонтанной поляризации. Предполагается, что аут-диффузия Li_2O и легирование приповерхностного объема примесными атомами (Ti, H) локально понижают температуру Кюри и приводят к тому, что приповерхностные участки кристалла переходят в параэлектрическое состояние. На интерфейсе между пара- и сегнетоэлектрической фазами при охлаждении возникает связанный пироэлектрический заряд, который компенсируется подвижными носителями из параэлектрической фазы, приводя к возникновению в ней внутреннего электрического поля. Поле со стороны исходно отрицательной грани направлено вдоль вектора \vec{P}_S сегнетоэлектрической части кристалла, и против вектора \vec{P}_S со стороны исходно положительной грани, что должно вызывать при охлаждении формирование инверсного домена и границы типа НН [356, 387, 436].

Модуль величины пироэлектрического коэффициента в кристаллах LN и LT растет с температурой и вблизи точки фазового перехода значительно превышает комнатные значения [437, 438], в то время как поле переключения домена, наоборот, достаточно невелико. Учитывая, что даже при комнатной температуре пироэлектрические поля, индуцированные небольшим изменением температуры, способны превышать поле переключения спонтанной поляризации [301, 349, 439, 440], можно предположить, что при температуре несколько ниже точки Кюри пироэлектрическое поле любой величины заведомо должно приводить к переполяризации домена.

В то же время электропроводность LN в области точки Кюри составляет $\sim 0,1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [186]. Даже в наиболее консервативном случае ($T \approx 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma \sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\varepsilon \sim 1000$ [441]) время релаксации внутреннего поля τ не превышает

$$\tau \leq \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\sigma} \approx 10 \text{ нс} \quad (13.1)$$

В § 4 было получено, что концентрация свободных собственных электронов в невосстановленных кристаллах LN при температуре СФП не превышает 10^{17} см^{-3} . Следовательно, дебаевская длина L_D для случая экранирования электронами составляет

$$L_D \leq \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon k T}{n e^2}} \approx 10^{-7} \dots 10^{-6} \text{ м} \quad (13.2)$$

Эти оценки, а также анализ рядом авторов [355, 442] собственных экспериментальных результатов показывают, что даже значительное по величине пирозлектрическое поле практически полностью и достаточно быстро экранируется уже на расстоянии порядка единиц мкм (уменьшается на 7 порядков на расстоянии $14L_D$) в LN при температурах термообработок, характерных для формирования инверсных доменов диффузией. Влияние экранирования на доменную структуру начинает наблюдаться при переключении внешним полем уже при температурах порядка 200 °C [443]

В кристаллах LT фазовый переход происходит при более низкой температуре, что означает меньшую электропроводность ($\sim 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [444]) и, следовательно, меньшую скорость экранирования электрического поля. Поэтому в случае LT пирозлектрическая переполаризация инверсного домена становится возможной. Однако в связи с тем, что диффузионные отжиги (с примесью и без) не находят применения для формирования БС в LT из-за необходимости нагрева до очень высоких температур, в литературе не имеется данных, достаточных для подтверждения или опровержения этой модели. Следует также отметить, что очевидным следствием того, что при охлаждении на полярных гранях в LN и LT индуцируются заряды одинакового знака, должно являться совпадение типов формируемых доменных структур. Это опровергают эксперименты с протонзамещенными кристаллами, в которых образуется доменная структура «хвост-к-хвосту». При этом замыкание полярных граней кристаллов LT при термообработке не влияет на характер доменной структуры [414, 445], что также свидетельствует против пирозлектрической модели.

Еще одним эффектом, способным приводить к возникновению внутреннего электрического поля, является пьезоэлектричество. В работах [428, 446] выдвинуто предположение о том, что аут-диффузия Li_2O или внедрение примесных атомов приводят к изменению постоянной решетки в приповерхностном объеме и, как следствие, возникновению ПЭ поля, имеющего ненулевую проекцию на полярную ось и способного вызвать переключение поляризации. В простейшем случае Z-среза за возникновение ПЭ эффекта отвечает различие параметра решетки a в объеме и приповерхностном слое. Механические напряжения, вызванные градиентом параметра решетки a , направлены в плоскости пластины и могут быть оценены по формуле:

$$\sigma_1^{\Delta a} \approx \frac{1}{s_{11}} \cdot \frac{1}{1 - \frac{s_{12}}{s_{11}}} \frac{\Delta a}{a}, \quad (13.3)$$

где s_{11} и s_{12} – компоненты матрицы упругих податливостей (см. таблицу 9 в § 20). В простейшем случае аут-диффузии Li_2O параметр решетки монотонно возрастает с обеднением по литию и почти линейно изменяется с температурой [110, 111]. Как для LN, так и для LT наклон зависимости $\Delta a(C_{\text{Li}_2\text{O}})$ составляет около 0,002 Å/ат. % [168]. Известно, что обеднение приповерхностной области по оксиду лития идет достаточно активно и способно приводить к возникновению фазы триниобата лития. В этом случае разница параметров решетки Δa между конгруэнтным составом и границей однофазной области составит около 0,008 Å, а механическое напряжение $\sigma_1^{\Delta a} \sim 300$ Мпа. Очевидно, что это верхняя оценка, справедливая только для случая резкой границы между областью с исходным и измененным параметром

решетки, что не реализуется на практике при диффузионных процессах (но реализуется при эпитаксии!). Величина механических напряжений возрастает при увеличении Δa , например, при легировании титаном они могут приводить к появлению на поверхности микротрещин [447].

Влияние на доменную структуру LN и LT оказывает только компонента электрического поля E_3 , направленная вдоль оси третьего порядка и связанная с дополнительной поляризацией P_3 , вызванной ПЭ эффектом:

$$E_3 = \frac{P_3}{\varepsilon_{33}\varepsilon_0} \approx \frac{2\sigma_1^{\Delta a}d_{31}}{\varepsilon_{33}\varepsilon_0} \quad (13.4)$$

где d_{31} – поперечный ПЭ модуль (см. таблицу 9 в § 20). Оценка согласно формуле (13.4) дает величину электрического поля, равную около 600 В/см для консервативного расчета с величиной модуля d_{31} при комнатной температуре (при нагреве абсолютное значение d_{31} увеличивается [448]). Очевидно, что такой напряженности электрического поля достаточно для переключения направления спонтанной поляризации. Даже снижение этой оценки на два порядка за счет экстремума диэлектрической проницаемости в области фазового перехода и «плавного» изменения параметра решетки дает величины электрического поля, способные вызывать переполяризацию доменной структуры при высоких температурах, особенно в слоях с пониженным вследствие легирования энергетическим барьером переключения. Формула (13.4) не учитывает продольный пьезоэффект, описываемый пьезомодулем d_{33} , так как считается, что БС формируется в пластине Z-среза. В случае кристаллов повернутых срезов или содержащих ростовую доменную структуру вклад механических напряжений в направлении оптической оси должен быть учтен дополнительно [446].

Если параметр решетки a в приповерхностном слое увеличивается, то возникают механические напряжения сжатия, и величина $\sigma_1^{\Delta a}$ принимает положительный знак (как это принято при рассмотрении ПЭ эффекта [449]). Поперечный ПЭ модуль $d_{31} < 0$ в кристаллах LN и LT. Это означает, что в приповерхностных слоях возникает электрическое поле, направленное противоположно вектору спонтанной поляризации в объеме кристалла, то есть возле положительной грани должна формироваться доменная структура типа НН, а возле отрицательной – ТТ. Напротив, уменьшение параметра решетки кристалла должно приводить к формированию электрического поля, направленного из объема к поверхности и отсутствию доменообразования в слое. При этом в последнем случае механические напряжения сжатия испытывает слой кристалла, в котором параметр решетки сохранился неизменным в ходе термообработки, и, следовательно, доменообразование должно происходить, начиная с некоторой глубины.

Аргументом в пользу ПЭ теории является, например, различие в типе доменной структуры в кристаллах LN и LT, формируемой при отжиге после протонного замещения: согласно литературным данным, параметр гексагональной ячейки a при введении протонов в кристалл в ниобате лития уменьшается [450], а в танталате лития увеличивается [451]. Кроме того, инверсный домен в протонзамещенных кристаллах начинает разрастаться не от поверхности, а от некоторой глубины под ней, соответствующей по данным ВИМС ступенчатому переходу между протонзамещенной и неизменной областями кристалла, то есть переполяризацию вызывают механические напряжения не в

протонзамещенном слое, а в неизменном объеме кристалла. Другим косвенным подтверждением возникновения ПЭ поля в приповерхностных областях кристаллов является образование микродоменов на отрицательной грани LN, отожженной в контакте с пленкой титана [388, 389]. Как показано с помощью просвечивающей электронной микроскопии [452], такие микродомены являются следствием образования приповерхностных дислокаций и, по-видимому, связаны с релаксацией значительных механических напряжений. Интересно, что параметр решетки a при ин-диффузии титана уменьшается [447], что, однако, не противоречит ПЭ модели, если принять во внимание, что ионы Ti не диффундируют глубоко в кристалл, но слой TiO₂ способен эффективно обеднять приповерхностный объем по Li (см. выше). Третьим важным фактом, свидетельствующим в пользу ПЭ модели, является формирование БС при жидкостной эпитаксии пленок LN, легированных Mg, на подложки номинально чистого LN. Увеличение параметра решетки a при добавлении магния [453] объясняет формирование инверсного домена с границей НН в случае выращивания легированной пленки и отсутствие такого домена при гомоэпитаксии [425]. Модель ПЭ поля также хорошо объясняет положение доменных стенок на участках со скачкообразным изменением концентрации примеси Сг в кристаллах с ростовыми доменами [428].

В то же время ПЭ теория предсказывает возникновение трех-, а не двухдоменной структуры, так как вектор пьезоэлектрического поля должен быть направлен против вектора спонтанной поляризации с обеих сторон пластины. В некоторых работах, действительно, сообщалось о возникновении дополнительного тонкого инверсного домена на исходно отрицательной стороне кристалла, однако это явление имело трудно воспроизводимый характер и проявлялось после достаточно долгой выдержки при высокой температуре [356, 454]. В экспериментах, проведенных в рамках настоящей диссертационной работы, формирование БС в LN также достаточно часто сопровождалось появлением дополнительного инверсного домена. Аналогично результатам, описанным в литературе, появление такой «дополнительной» инверсии происходило не всегда, толщина инверсного домена могла отличаться у идентичных образцов, отожженных в одном технологическом процессе. Таким образом, формирование трехдоменной структуры является скорее исключением, как минимум при умеренных длительностях выдержки кристаллов вблизи или выше точки Кюри.

Еще одной моделью доменообразования, признаваемой многими авторами, является поляризация за счет объемного электрического поля, связанного с градиентом концентрации заряженных дефектов и атомов примеси. В разных источниках в качестве кандидатов на роль заряженных центров, приводящих к формированию внутреннего электрического поля, предложены ионы лития [341], кислородные вакансии V_O [358], антиструктурные дефекты Nb_{Li} [455], различные примесные атомы [433, 442, 456].

В общем случае предполагается, что при аут-диффузии или легировании примесью в приповерхностном слое образуется пространственный градиент концентрации некоторых заряженных центров $\nabla N(\vec{r}, t)$, или в одномерном случае $\frac{\partial N}{\partial z}$. Концентрационный профиль электрически активных центров изменяется во времени, сглаживаясь в объеме. Для случая аут-диффузии из граней тонкой пластины толщиной t получено следующее решение второго уравнения Фика, описывающее распределение концентрации $N(z, t)$ в одномерном случае [191, 455]:

$$N(z, t) = N_0 \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{\frac{t}{2} + z}{2\sqrt{D\tau}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{\frac{t}{2} - z}{2\sqrt{D\tau}} \right) \right], \quad (13.5)$$

где N_0 – концентрация центров на поверхности в конце диффузионного процесса, D – коэффициент диффузии, τ – время диффузии. В формуле (13.5) предполагается, что скорости аут-диффузии Li_2O с положительной и отрицательной граней одинаковы.

Градиент концентрации медленно диффундирующих заряженных центров приводит к возникновению неоднородного распределения концентрации свободных носителей заряда (электронов), диффузия которых вызывает появление внутреннего электрического поля, препятствующего разделению зарядов. Электрическое поле E_{in} , ассоциированное с этим градиентом заряженных центров, может быть описано формулой

$$E_{in}(z, t) = -\frac{kT}{q} \frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial z}, \quad (13.6)$$

где q – заряд одного центра. Распределение напряженности электрического поля, описываемое уравнением (13.6), имеет симметричный относительно средней плоскости пластины вид с двумя экстремумами в приповерхностной области (рисунок 43). С увеличением времени термообработки концентрационный профиль сглаживается, приводя к уменьшению высоты пиков на распределении напряженности электрического поля.

Уравнение (13.6) предсказывает разные направления электрического поля на $+z$ и $-z$ гранях, что хорошо согласуется с формированием инверсного домена только на одной грани, что наблюдается на практике.

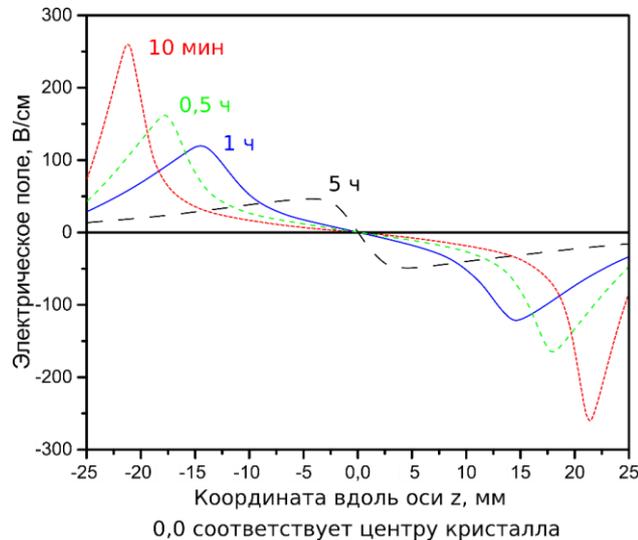


Рисунок 43 – Зависимость проекции напряженности внутреннего электрического поля на оптическую ось $E_{in}(z, t)$ в пластине LN, рассчитанное с помощью уравнения (13.6) для случая симметричной аут-диффузии [455]

Для объяснения влияния на доменную структуру легирования кристаллов редкоземельными металлами при выращивании кристаллов в направлении оси z по методу Чохральского со смещением оси

вращения кристалла от оси симметрии теплового поля была предложена модель [433], объясняющая процесс поляризации с точки зрения сосуществования в материале двух внутренних полей: поля \vec{E}_{sc} пространственного заряда, связанного с амбиполярной диффузией примеси Y^{3+} и компенсирующих ее зарядов, и поля \vec{E}_{eq} , эквивалентного возникновению дополнительной поляризации в связи с неоднородным распределением примеси Y и связанными с ним механическими напряжениями. В первом приближении и изотропном рассмотрении материала оба этих поля пропорциональны градиенту концентрации примеси в кристалле и в сумме дают общее внутреннее электрическое поле $\vec{E}_{in} = (C_1 + C_2) \cdot \nabla C_{imp}$, где C_{imp} – концентрация легирующей примеси, C_1, C_2 – константы. В стационарном случае распределение поляризации внутри сегнетоэлектрика описывается уравнением Ландау-Гинзбурга-Девоншира, которое, если пренебречь старшими степенями разложения свободной энергии по параметру порядка, в изотропном одномерном случае может быть записано как:

$$\left(a + bP_z^2 + c \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) P_z = |\vec{E}_{in}|_z, \quad (13.7)$$

где a, b, c – константы, P_z и $|\vec{E}_{in}|_z$ – проекции поляризации и внутреннего электрического поля на полярную ось. В областях кристалла, где возрастание концентрации примеси сменяется убыванием (экстремум концентрационного профиля $C_{imp}(z)$), электрическое поле равняется нулю, и тогда уравнение (13.7) имеет решение:

$$P_z = P_{z0} \tanh \left(z \sqrt{\frac{a}{2c}} \right), \quad (13.8)$$

где P_{z0} – величина спонтанной поляризации вдали от доменной стенки. Зависимость (13.8) имеет ступенчатый вид и справедлива как для резких доменных стенок, так и для размытых полидоменных переходных областей (схожее выражение было получено для описания поляризации в области заряженных 180° -ных доменных стенок спустя 22 года в работе [324]).

Согласно экспериментальным данным, изменению направления поляризации соответствует смена знака градиента концентрации примеси. Если экстремум концентрационного профиля имеет плавный вид, то \vec{E}_{in} равняется нулю на достаточно широком участке толщины кристалла, что вызывает флуктуации направления спонтанной поляризации и приводит к формированию пилообразной границы или полидоменной области между соседними доменами. В случае, когда концентрационный профиль имеет выраженный экстремум, то и направление \vec{E}_{in} также изменяется в небольшом участке объема, приводя к формированию ровной заряженной доменной стенки (рисунок 44).

Отдельно для случая поляризации в условиях неоднородного распределения температуры следует выделить термоэлектрическую модель. Согласно ей, причиной возникновения внутреннего электрического поля, приводящего к поляризации домена, является объемное термоэлектрическое поле, связанное с градиентом концентрации носителей зарядов [273, 341]. Действительно, в более нагретой области количество свободных носителей заряда выше, чем в менее нагретой, что вызывает протекание диффузионного тока и возникновение объемного электрического поля, препятствующего разделению зарядов. Коэффициент термо-э.д.с. α в LN при температурах порядка 1000°C составляет по разным

оценкам от 0,55 мВ/°С [186] до 0,8 мВ/°С [273]. Электрическое поле, возникающее в условиях пространственного градиента температуры ∇T , определяется как

$$E = \alpha \nabla T. \quad (13.9)$$

Полагая, что максимум температуры находится в средней плоскости монокристаллической пластины Z -среза толщиной 0,5 мм, получим, что для достижения поля 1 В/см, достаточного для переключения спонтанной поляризации в области точки Кюри в LN, разница температуры между экстремумом и поверхностью должна быть около 40 °С, что вполне достижимо при использовании малоинерционных инфракрасных печей. Для LT такую оценку провести достаточно затруднительно, однако очевидно, что в связи с большей величиной электрического поля, необходимой для поляризации кристалла при фазовом переходе, а также, вероятно, меньшим коэффициентом термо-э.д.с., необходимый для формирования БС градиент температуры возрастает.

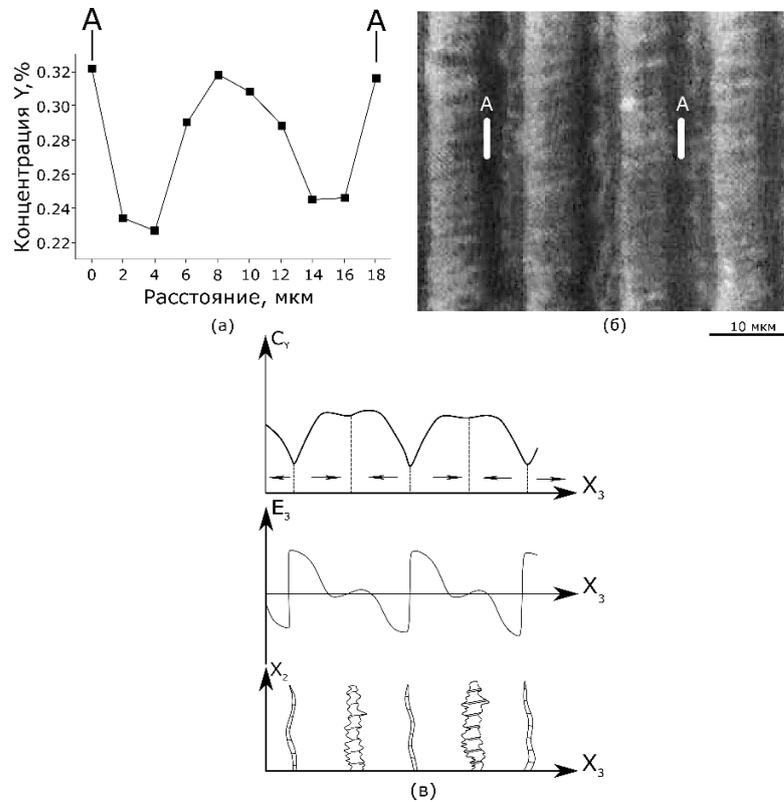


Рисунок 44 – Профиль концентрации иттрия (а) вдоль сечения А-А, схематически изображенного на протравленном участке кристалла с ростовой РДС (б) [457]; схематическая иллюстрация соответствия распределения концентрации иттрия по длине кристалл LN, внутреннего электрического поля $|\vec{E}_{in}|_z$ и морфологии доменной границы (в) [433]

Однако, согласно литературным данным, электропроводность LN при высоких температурах реализуется отрицательными носителями зарядов и, следовательно, коэффициент термо-э.д.с. должен быть меньше нуля. Тогда в реализуемом на практике случае, когда грани пластины имеют температуру ниже, чем объем, поле E будет направлено по направлению из объема к граням, а формирующаяся доменная структура иметь тип «хвост-к-хвосту», что не соответствует имеющимся экспериментальным

результатам. В дополнение к этому не снимается вопрос объемного экранирования: переход в сегнетоэлектрическую фазу должен происходить быстрее компенсации внутреннего поля подвижными носителями заряда.

Перечисленные выше модели обнаруживают ряд недостатков, вследствие чего ни одна из них не принята в качестве общепризнанной. Так, открытым остается вопрос об экранировании внутреннего электрического поля свободными носителями при высоких температурах. LN и LT обладают выраженной поляронной, ионной и собственной проводимостями, которые достаточно быстро компенсируют внутренние поля, связанные с пиро- и пьезоэлектричеством, уже при температурах порядка 500 °С [19].

Другим недостатком описанных моделей является невозможность объяснить возникновение дополнительного инверсного домена только при термообработке достаточной длительности. Это явление заключается в формировании трехдоменной структуры с выходом на одну грань хвоста вектора спонтанной поляризации, а на другую – головы (рисунок 45). Образование дополнительного инверсного домена наблюдалось в аут-диффузионных отжигах [356] и опытах с диффузией титана [454]. Интерес представляет доменообразование в бикристаллах, которое, несмотря на то, что происходит в асимметричных условиях аут-диффузии, также способно приводить к формированию БС [458], а также вторичная переполяризация бидоменных кристаллов с образованием тетрадоменной структуры.

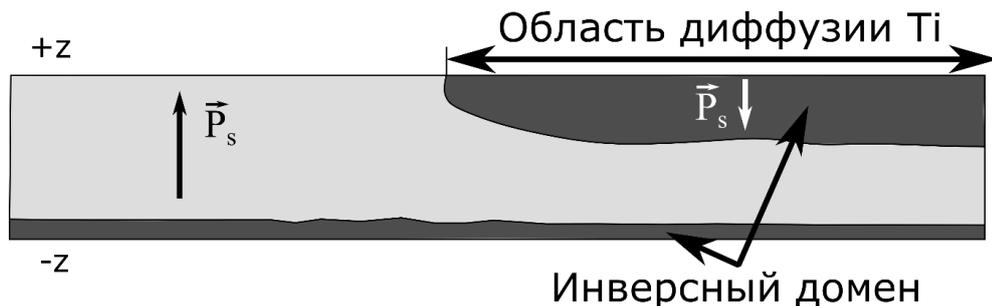


Рисунок 45 – Трехдоменная структура, сформированная в пластине LN $Y+36^\circ$ среза диффузионным отжигом с маской титана в течение 33 часов при 1150 °С; темному контрасту соответствует направление спонтанной поляризации вниз, светлому – вверх (схематическое изображение на основе данных работы [454])

Кроме того, не до конца ясным остается «диффузионное» поведение доменной стенки при увеличении времени термообработки, а также механизм «стирания» доменов при отжиге в атмосфере Li_2O .

Можно предположить, что на формирование инверсных доменов влияет комплекс факторов, каждый из которых является преобладающим в тех или иных условиях. Однако очевидно, что учитывающая эти нюансы модель до сих пор не предложена, и её создание требует проведения дальнейших детальных исследований.

Глава 3. Доменная структура, формируемая в монокристаллах ниобата лития и танталата лития в условиях наличия объемных неоднородностей состава

Основным методом формирования БС в кристаллах LN, использованным в настоящей работе, являлся отжиг кристаллов в условиях градиента концентрации Li_2O по толщине образцов. Эксперименты, результаты которых приведены в данной главе, условно можно разделить на те, в которых изменение $C_{\text{Li}_2\text{O}}$ происходило путем ин- или аут-диффузии через газообразную фазу, которой являлась окружающая атмосфера, и те, в которых источником или поглотителем Li_2O являлась твердая фаза.

В работе исследовались монокристаллические пластины LN двух срезов – Z и Y+128°. Первый из срезов являлся модельным, второй был выбран в связи с перспективностью практического применения (обсуждается в главе 4). Кроме того, в ряде случаев для сравнения приводятся результаты, полученные на Y+36°-срезе LT. Температуры Кюри исследованных кристаллов составляли $\approx 1140^\circ\text{C}$ для LN и $\approx 602^\circ\text{C}$ для LT (все исследованные кристаллы LN и LT были исходно конгруэнтного состава).

§ 14. Статистический анализ доменной структуры по картинам селективного травления

В работе для выявления доменной структуры БК широко применялось селективное травление. Однако сами по себе протравленные шлифы являются лишь общее представление о доменной структуре кристалла в целом, не позволяя производить никакие количественные расчеты. В данном параграфе описывается подход к анализу картин селективного травления, примененный в диссертационной работе для получения статистических данных о доменной структуре БК и релевантного сравнения кристаллов, отожженных в различных экспериментах.

Процесс травления проводили в закрытой фторопластовой посуде, в качестве травителя использовали смесь азотной и плавиковой кислот в соотношении 2 : 1. Предварительная подготовка шлифов в подавляющем большинстве случаев включала в себя грубую шлифовку на алмазной планшайбе связанным абразивом с последующей полировкой алмазным порошком марки АСМ 3/2, в качестве смазывающе-охлаждающей жидкости использовалась дистиллированная вода. Цифровые изображения всех протравленных шлифов, приведенных в настоящей работе, получены с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Imager D1.

Микрофотографии некоторых шлифов, наиболее характерных для того или иного типа эксперимента, предварительно обрабатывали вручную в графическом редакторе GIMP 2.10. Обработка заключалась в преобразовании панорамного цветного изображения в двухцветное, где домену одного знака соответствует белый цвет, а домену другого знака – черный. В качестве эталонов для двухцветных изображений БС принимались воображаемые протравленные поверхности косых шлифов БК Z-среза с заряженными доменными стенками двух типов: «голова-к-голове» (англ. *«head-to-head»*, НН) и «хвост-к-

хвосту» (англ. «tail-to-tail», ТТ). В первом случае вне зависимости от наклона шлифа происходит более активное травление в области тупого угла, а во втором – в области острого угла (рисунок 46).

При получении микрофотографии образец ориентировали всегда так, чтобы тупой угол шлифа находился в нижней части поля зрения оптического микроскопа. Поэтому во всех приведенных ниже изображениях шлифов (как микрофотографиях, так и обработанных двухцветных изображениях) направлению вектора спонтанной поляризации «вниз» соответствует светлый контраст, направлению «вверх» – темный контраст. Поэтому БК типа НН содержат темную область в нижней части шлифа, а типа ТТ – в верхней части шлифа.

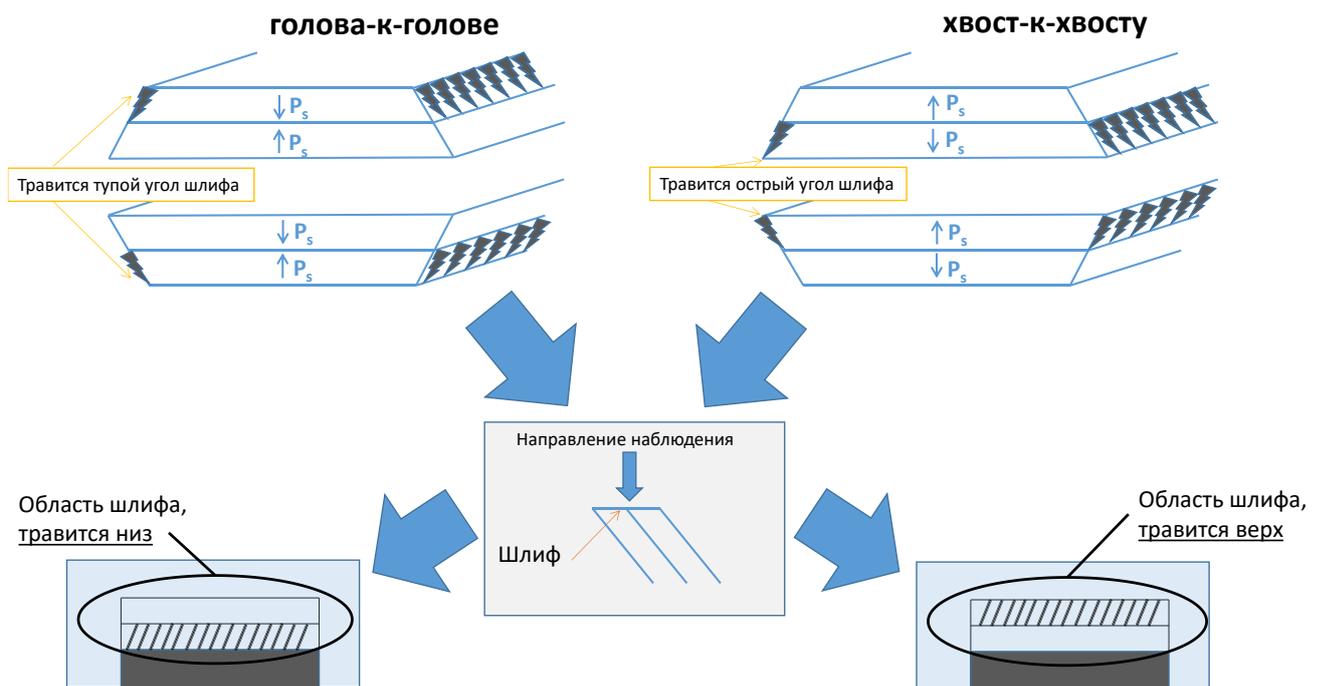


Рисунок 46 – Схема визуализации двух типов доменной структуры в БК – «голова-к-голове» и «хвоста-к-хвосту» – на протравленных косых шлифах

В некоторых экспериментах имело значение то, как расположен кристалл в камере печи при термообработке. Особенно это касалось опытов с проведением диффузионных процессов с участием твердой фазы, в которых могло иметь место одно- и двухстороннее различных типов порошков. Для определенности во всех экспериментах шлифы подготавливали и фотографировали таким образом, чтобы *верхней* поверхности кристаллической пластины соответствовал *низ* изображения шлифа.

На рисунке 47 приведен пример микрофотографии протравленного косого шлифа БК с широкой промежуточной полидоменной областью, и полученное в результате обработки двухцветное изображение. Темный контраст снизу соответствует направлению вектора спонтанной поляризации «вверх», т. е. в данном случае в сторону центра пластины, а доменная структура в целом имеет тип НН.

Изображение протравленного шлифа, обработанное, как показано на рисунке 47, может быть далее подвергнуто простейшему статистическому анализу, заключающемуся в расчете площадей, принадлежащих доменам разного знака. Эта процедура может быть осуществлена путем пересчета

количеств пикселей разного знака с последующей нормировкой на площадь шлифа. В случае использования наклонного шлифа изображение может быть геометрически трансформировано в графическом редакторе с аппроксимацией до ближайшего соседнего пикселя.

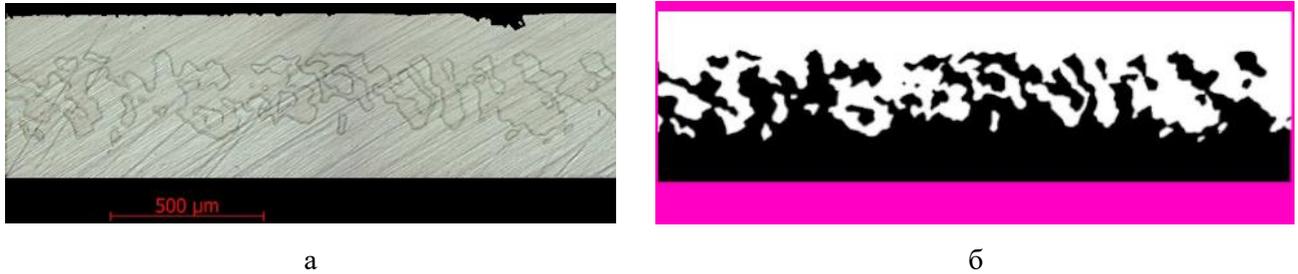


Рисунок 47 – Микрофотография участка протравленного косо́го шлифа (а) и соответствующее ему двухцветное изображение доменной структуры типа НН –заливка добавлена для контрастности (б)

Т. к. в диссертационной работе изучаются кристаллы с БС, во всех случаях, за исключение лишь образцов с выраженными краевыми эффектами, площади доменов одного и другого знаков почти монотонно изменяются вдоль вертикальной координаты шлифа (черный контраст постепенно сменяется белым и наоборот). При этом в вертикальных сечениях изображения шлифа положения линий изменения знака доменной структуры «флуктуирует» вокруг некоторой координаты. Поэтому в работе исследовалось в основном изменение характера доменной структуры вдоль вертикальной оси с суммированием площадей доменов каждого типа в каждом горизонтальном сечении.

Каждое из изображений доменной структуры представляет собой двумерный массив из пикселей, имеющих черный или белый цвет в зависимости от представляемой доменной структуры. Если изображение состоит из m строк и n столбцов, то единичный пиксель $p_{i,j}$ ($i=1..m, j=1..n$) отвечает за некоторую площадь кристалла, определяемую разрешением съемки. При этом необходимо отметить, что разрешение по вертикали и по горизонтали не совпадает при фотографировании косо́го шлифа. На первом этапе обработки данных для каждого изображения рассчитывалась истинная высота h_p пикселя в единицах длины по формуле:

$$h_p = \frac{t}{m} \quad (14.1)$$

где t – толщина кристалла.

Затем производили суммирование всех пикселей в каждой i -й строке, получая общую площадь, занятую в i -ом слое кристалла толщиной h_p доменами каждого знака. Полученные площади нормировали на число столбцов n в строке, получая относительные «концентрации» N_i^B и N_i^W черных и белых доменов соответственно:

$$N_i^B = \frac{1}{n} \sum_j p_{i,j}^B, \quad p_{i,j}^B = \begin{cases} 1, & p_{i,j} - \text{черный} \\ 0, & p_{i,j} - \text{белый} \end{cases} \quad (14.2)$$

$$N_i^W = \frac{1}{n} \sum_j p_{i,j}^W, \quad p_{i,j}^W = \begin{cases} 1, & p_{i,j} - \text{белый} \\ 0, & p_{i,j} - \text{черный} \end{cases} \quad (14.3)$$

Очевидно, в каждой i -й строке $N_i^B + N_i^W = 1$. Полученные значения N_i^B и N_i^W можно изобразить на графиках, как функции дискретной координаты $x_i = i \cdot h_p$, изменяющейся с шагом h_p . В данной работе принято, что координата x возрастает по направлению от нижней части изображения шлифа к верхней.

На протравленных шлифах кристаллических пластинах с БС должны существовать горизонтальные «слои», содержащие пиксели только одного цвета. В случае, когда вектор спонтанной поляризации в такой монодоменной области БК направлен вверх относительно изображения шлифа, $N_i^B = 1$, $N_i^W = 0$, а когда направлен вниз – $N_i^B = 0$, $N_i^W = 1$.

Полезно в таком случае найти координаты условных линий инверсии доменной структуры (ЛИДС), разделяющих области с преобладающими доменами различных знаков. Для этого достаточно найти координаты тех горизонтальных строк изображения шлифа, которые соответствуют глубоким минимумам дискретной разностной функции $\Delta(x_i) = |N_i^B - N_i^W|$ (под «глубокими» здесь подразумеваются минимумы, в которых $\Delta(x_i) \approx 0$). Оценить положение и ширину переходных областей можно, рассчитывая положения на изображении шлифа таких слоев пикселей, в которых площадь преобладающего домена уменьшается до 95 % от максимального заполнения (таким образом, переходная область ограничивает объем кристалла, в котором относительные объемы доменов каждого знака составляют от 5 % до 95 %). Пример результата расчета функций $N^B(x_i)$, $N^W(x_i)$ и $\Delta(x_i)$, а также положений ЛИДС и границ переходных областей для участка доменной структуры образца LN Z-среза, отожженного в течение 30 мин. с двухсторонним нанесением порошка LNs, представлен на рисунке 48. Отметим, что далее на всех графиках опущены буквенные обозначения для $N^B(x_i)$ и $N^W(x_i)$, вместо них использованы, соответственно, черные и серые линии.

Предложенный выше подход позволяет достаточно быстро рассчитать количественные характеристики БС, сформированной в кристаллах LN и LT. Обсудим теперь применимость метода для изучения БК большой площади.

В первую очередь, вопрос вызывает статистическая значимость протравленного изображения отдельного шлифа по отношению к доменной структуре объемного образца в целом. Кроме того, сомнению может быть подвергнута допустимость использования косых шлифов для последующего анализа их в качестве поперечного сечения кристалла.

На начальных этапах выполнения диссертационной работы для анализа доменной структуры подготавливали несколько шлифов с разным углом относительно плоскости пластины (в том числе и равным 90° для Y -направления). В монокристаллических пластинах большой площади (от $\approx 7 \times 7$ мм²) за исключением краевых областей не было обнаружено какого-либо значительного различия в доменной структуре среди нескольких шлифов. Поэтому можно в первом приближении считать, что если шлиф имеет протяженность, достаточную для выделения и устранения (из изображения при обработке или физически с кристалла) краевой области, то результаты, полученные на этом шлифе, достаточно хорошо описывают доменную структуру кристалла в целом. Ясно, что каждое обработанное изображение является лишь сечением кристалла с визуализированным двумерным представлением трехмерной доменной структуры. Однако равновесная доменная структуры кристаллов LN и LT, если она сформировалась при температуре фазового перехода, достаточно изотропна (см. § 7), следовательно,

использование шлифов с небольшим углом наклона не должно сильно исказить изображение доменной структуры в перпендикулярном сечении пластины.

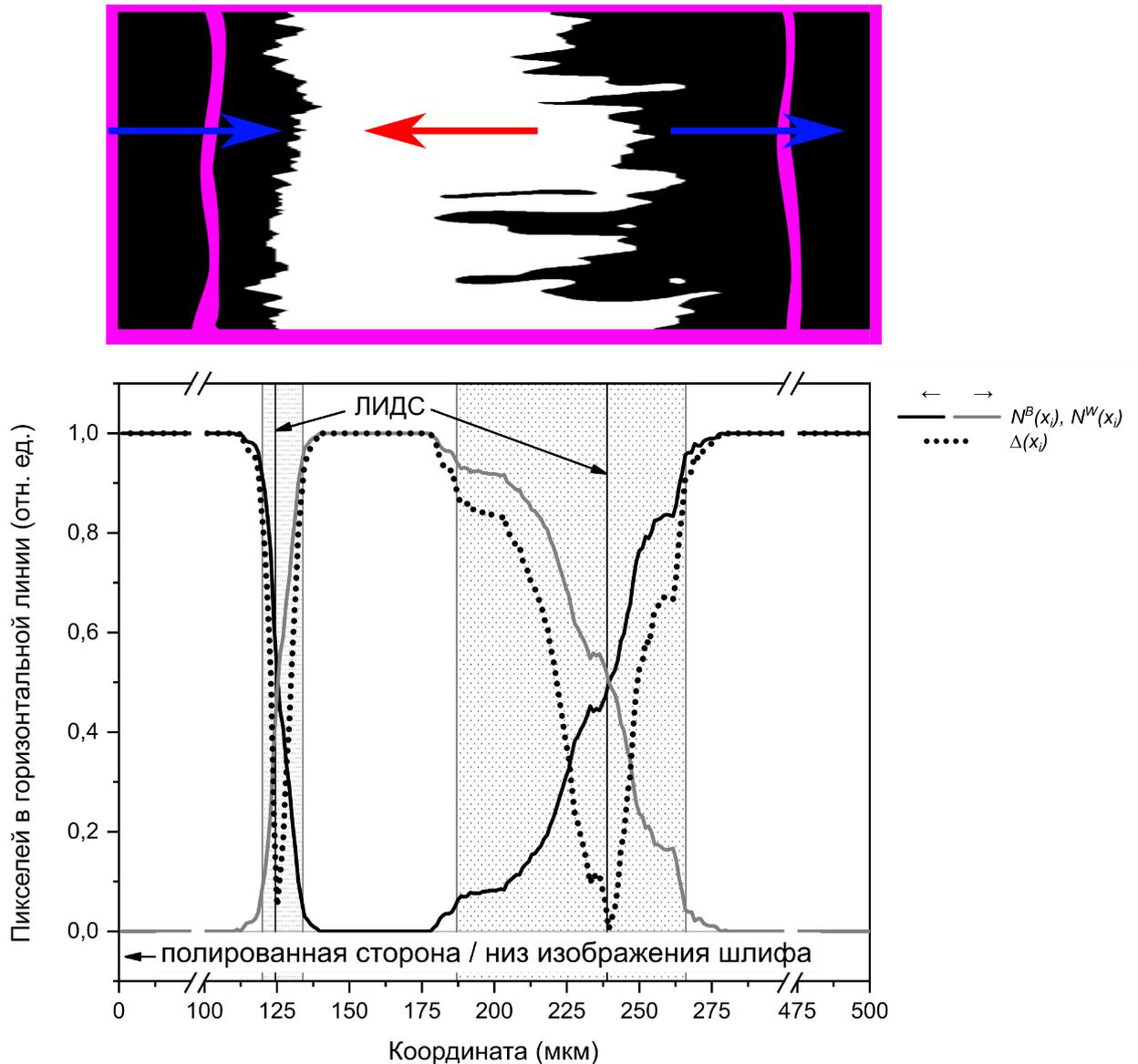


Рисунок 48 – Пример расчета положения ЛИДС и ширины переходной области (заштрихованные участки) по уровню 95 % от максимального заполнения площади доменом одного знака; результат расчета для участка шлифа образца с трехдоменной структурой, сформировавшейся при отжиге кристалла LN Z-среза в течение 30 мин. при 1150 °С с двухсторонним нанесением порошка LNs; изображение шлифа сильно сжато по вертикали (относительно рисунка), для наглядности добавлены разрывы

Очевидным источником возможных ошибок является ручная (и достаточно трудоемкая) обработка изображений для получения двухцветных изображений. Однако при использовании микрофотографий, снятых с хорошим разрешением, и панорамных шлифов с большой площадью влияние оператора должно минимизироваться за счет большого объема данных.

§ 15. Формирование инверсных доменов при аут-диффузии оксида лития в газообразную фазу

Исторически, первые эксперименты по анализу влияния градиента состава на доменную структуру LN и LT заключались в исследовании кристаллов, прошедших отжиг на воздухе при температурах, не превышающих точку Кюри. За счет аут-диффузии Li_2O в приповерхностных областях кристалла изменялся состав, и в результате возникшего в кристалле градиента $C_{\text{Li}_2\text{O}}$ по толщине происходила локальная инверсия доменной структуры на исходно положительной грани кристалла (см. § 11). Отжиг выше точки Кюри, очевидно, интенсифицирует аут-диффузионные процессы, однако вместе с этим происходит разрушение исходной доменной структуры.

Рассмотрим серию изображений протравленных косых шлифов образцов LN, прошедших аут-диффузионные отжиги различной длительности на воздухе при температуре 1150 °C (на 10 °C выше точки Кюри). Кристаллы размещали на сапфировых «рельсах, толщиной 0,5 мм над полированной поверхностью монокристаллической пластины сапфира. Толщина образцов составляла 0,5 мм. Использовались кристаллы с односторонней полировкой, шлифованная сторона всегда была обращена вниз. Схема расположения образцов представлена на рисунке 49, а.

Нагрев кристаллов проводился в достаточно инертной муфельной печи, поэтому даже у образца, выдержка которого составляла 0 минут (охлаждение сразу после достижения максимальной температуры), потеря Li_2O при нагреве достаточна для формирования в нем БС при СФП с широкой переходной полидоменной областью (рисунок 49, б). Морфология доменной структуры в переходной области близка по своему характеру равновесной полидоменной структуре, формирующейся в объеме массивных монокристаллов. Очевидно, что формирование БС в данном случае есть результат приповерхностных процессов.

Отметим отдельно, что увеличение времени выдержки до 40 мин приводит к формированию в кристалле т. н. вторичной инверсии доменной структуры, при которой в приповерхностной области с одной или двух сторон пластины наряду с основной доменной структурой типа НН формируются тонкие домены с векторами \vec{P}_s , направленными из объема к поверхности (рисунок 50).

Различия в морфологии доменной структуры шлифов плохо различимы на изображениях шлифов, но хорошо иллюстрируются графиками зависимостей количества пикселей, соответствующих домену определенного знака, от вертикальной координаты (рисунок 51, а). На этих изображениях видно, что в образце, отожженном с короткой выдержкой, сформировавшаяся доменная структура обладает значительной асимметрией в пользу преобладания белых пикселей (спонтанная поляризация направлена вниз на изображении шлифа и по направлению от нижней поверхности образца). С увеличением времени выдержки графики распределения доменов по толщине становятся значительно более симметричными.

Нагрев кристаллов проводился в достаточно инертной муфельной печи, поэтому даже у образца, выдержка которого составляла 0 минут (охлаждение сразу после достижения максимальной температуры), потеря Li_2O при нагреве достаточна для формирования в нем БС при СФП с широкой переходной полидоменной областью (рисунок 49, б). Морфология доменной структуры в переходной

области близка по своему характеру равновесной полидоменной структуре, формирующейся в объеме массивных монокристаллов. Очевидно, что формирование БС в данном случае есть результат приповерхностных процессов.

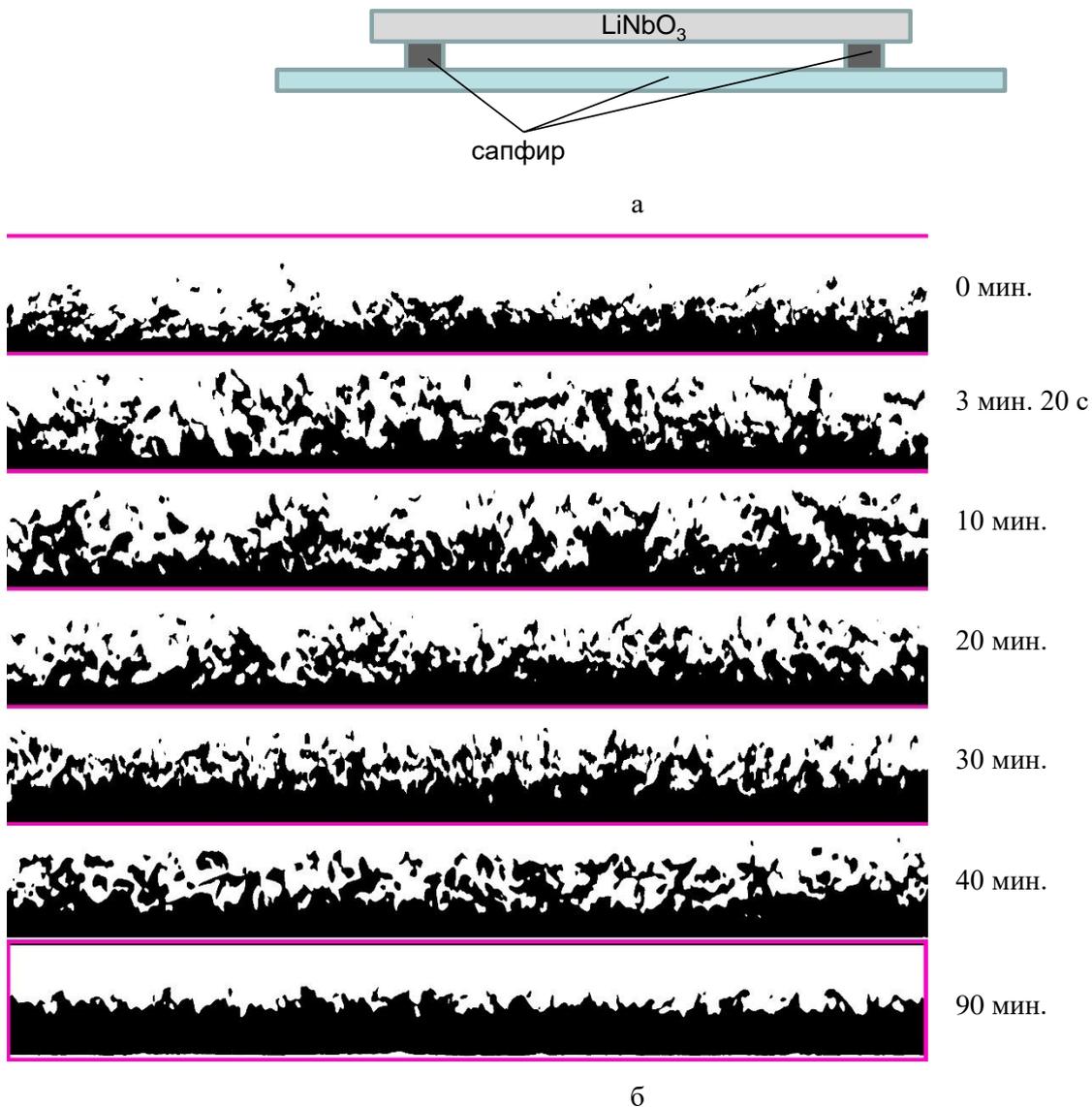


Рисунок 49 – а) схематическое изображение расположения образца при отжиге с двухсторонней аутодиффузией в газовую фазу; б) серия обработанных изображений косых шлифов образцов LN Z-среза, отожженных при 1150 °С с различным временем выдержки

Отметим отдельно, что увеличение времени выдержки до 40 мин приводит к формированию в кристалле т. н. вторичной инверсии доменной структуры, при которой в приповерхностной области с одной или двух сторон пластины наряду с основной доменной структурой типа НН формируются тонкие домены с векторами \vec{P}_S , направленными из объема к поверхности (рисунок 44).

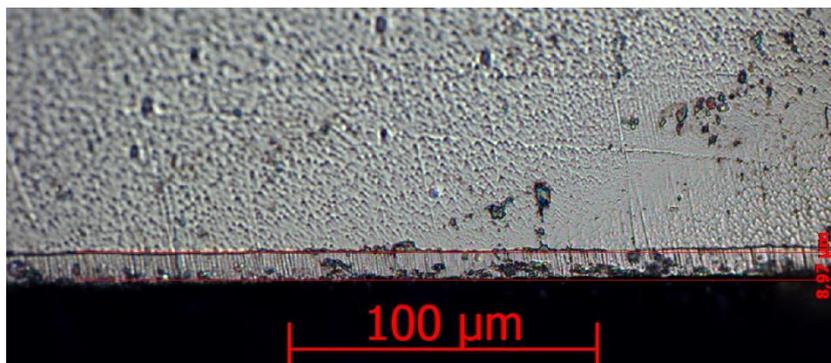


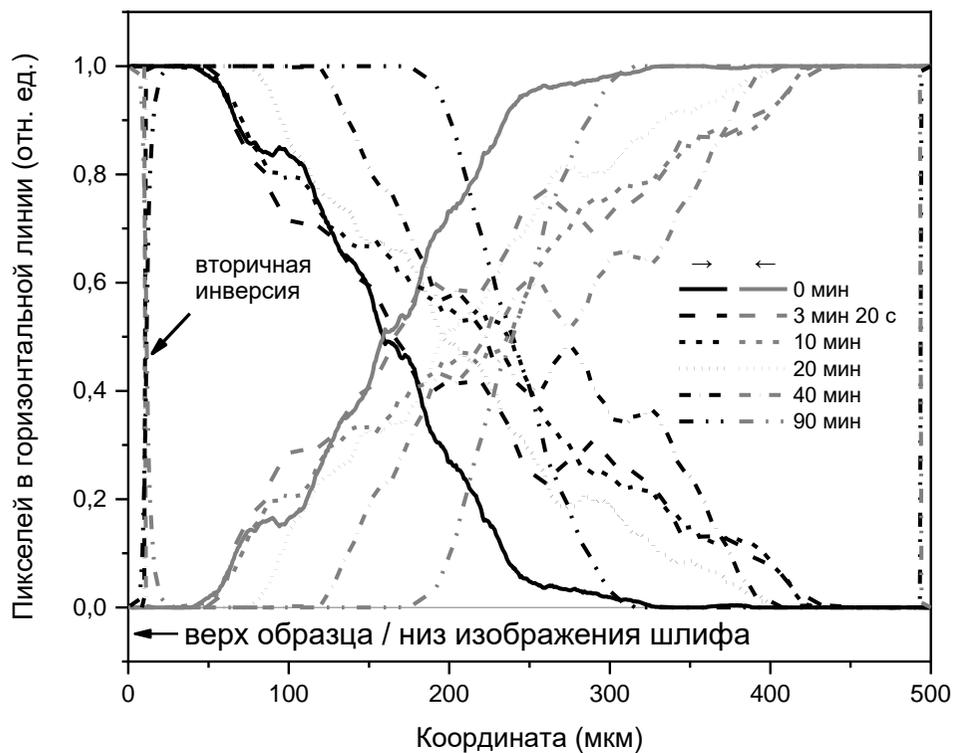
Рисунок 50 – Приповерхностный участок протравленного косо шлифа образца, прошедшего выдержку при 1150 °С на воздухе в течение 40 мин.

На рисунке 51, б представлены нормированные по координате графики разностных функций $\Delta(x_i)$ и положения ЛИДС для различных значений выдержки. Несмотря на значительную ширину полидоменной области, на графиках, определяющих положения ЛИДС, для всех образцов с временем выдержки не более 30 мин. наблюдается только по одному минимуму для каждого из отжигов. Доменная структура плавно меняет знак (в среднем) по толщине кристалла.

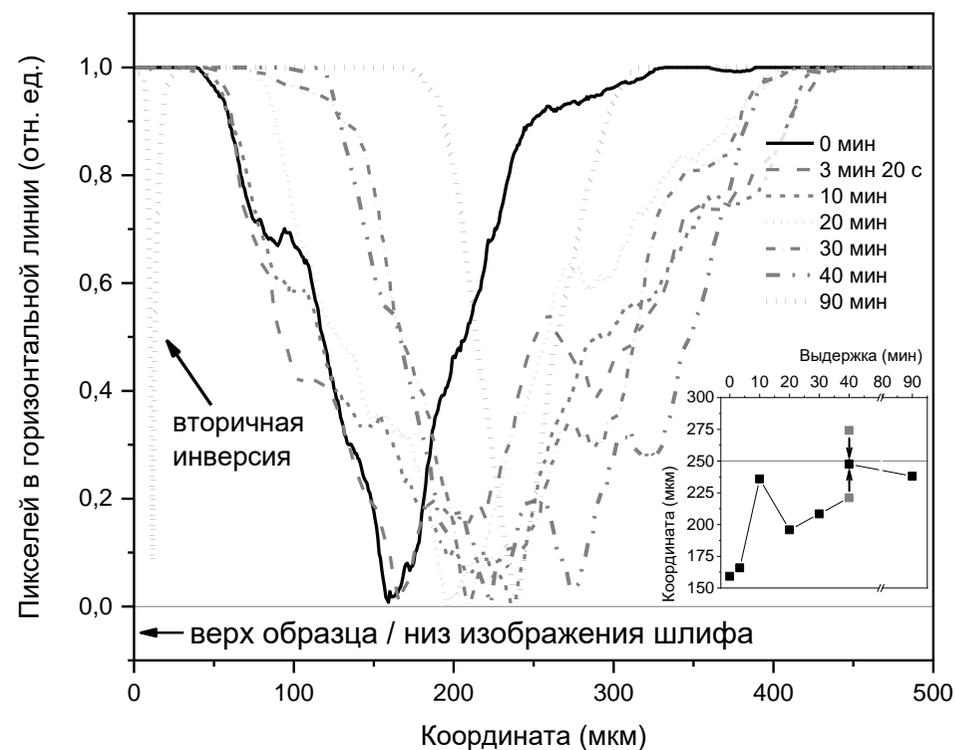
Отметим, что во всех шлифах ЛИДС смещена в сторону верхней плоскости образца. Выброс значения наблюдается для эксперимента с временем выдержки, равным 10 мин., однако и в этом случае ЛИДС не достигает координаты 250 мкм, являющейся половиной толщины кристаллической пластины. Шлиф образца, прошедшего отжиг с наибольшей длительностью выдержки при 1150 °С содержит две ЛИДС – на расстоянии 221 мкм и 274 мкм от верхней грани образца. Между этими двумя координатами количества черных и белых пикселей на изображении шлифа примерно равны. Усреднение дает значение 247,5 мкм, что приблизительно равно половине толщины кристалла. Таким образом, в рассматриваемой схеме аут-диффузионного отжига для достижения приблизительно равного количества доменов противоположного знака с нейтральной линией, лежащей посередине кристаллической пластины требуется выдержка длительностью не менее 40 мин.

Если руководствоваться одной из предложенных в литературе аут-диффузионных моделей формирования БС, можно сделать вывод, что градиент C_{Li_2O} в приповерхностной области в нижней части кристалла выше, чем в верхней и, следовательно, ожидается более глубокое распространение вглубь сегнетоэлектрического домена при СФП.

Этот факт не выглядит необычным. На первый взгляд, основной причиной более высокой степени обеднения по Li_2O нижней части кристалла по сравнению с верхней является разница в обработке поверхностей: во всех обсуждаемых экспериментах шлифованная сторона кристаллов с более развитой поверхностью была обращена вниз. Однако обращает внимание то, что с увеличением длительности выдержки при 1150 °С положение ЛИДС смещается к средней линии шлифа несмотря на то, что условия аут-диффузии не изменяются. Следовательно, со временем происходит некоторая «симметризация» профиля концентрации Li_2O по толщине, т. е. обработка поверхности, начиная с некоторой времени выдержки, перестает играть значимую роль.



а



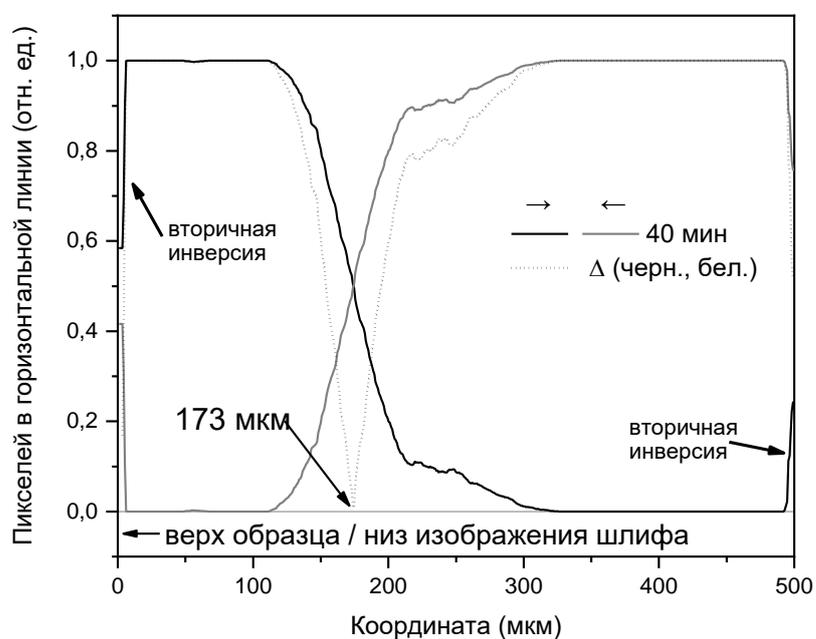
б

Рисунок 51 – а) графики изменения доменной структуры по толщине кристаллов, рассчитанные для шлифов на рисунке 43, а (черному цвету соответствуют черные пиксели, серому – белые); б) нормированные на единицу разности площадей доменов разного знака, рассчитанные для тех же шлифов (во вставке – положения ЛИДС от времени выдержки при отжиге, черным маркером при времени выдержки 40 мин. выделено среднее значение из экспериментальных данных, отмеченных серыми маркерами)

Проанализируем изображение шлифа кристалла, отожженного в той же ячейке и при тех же условиях, что и предыдущие образцы, однако обращенного полированной стороной вниз (рисунок 52, а). Несмотря на большую длительность отжига (40 мин.), количество белых пикселей, соответствующих домену у полированной стороны, значительно выше, чем количество черных пикселей. ЛИДС значительно смещена от средней линии образца, то есть в данном случае симметричный вид концентрационного профиля Li_2O не был достигнут (рисунок 52, б). Следовательно, обеднение по Li_2O на полированной грани выше, что противоречит предположению о решающем влиянии обработки поверхности на скорость аут-диффузии.



а



б

Рисунок 52 – а) шлиф образца LN Z-среза, отожженного при $1150\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 40 мин по схеме, изображенной на рисунке 49, а с полированной стороной, обращенной вниз; б) изменение доменной структуры и разность пикселей различного цвета по толщине пластины

На ранних стадия выполнения диссертационной работы предполагалось, что взаимодействием монокристаллического сапфира, используемого в качестве оснастки, и LN в процессе отжига можно пренебречь. Однако эксперимент с «перевернутым» относительно сапфировой подложки кристаллом показывает, что ЛИДС смещена в сторону от сапфировой подложки (располагается ближе к верхней части кристалла). Поэтому имеет смысл проанализировать систему $\text{LiNbO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ на предмет возможного химического взаимодействия при высоких температурах. Наибольший интерес в данном случае представляет квазибинарная ФД $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$, так как именно оксид лития является наиболее летучей и

наиболее химически активной составляющей соединений LN и LT, и изменение именно его концентрации в процессе аут-диффузии приводит к формированию БС.

В системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ образуются три промежуточных соединения: Li_5AlO_4 , LiAlO_2 , LiAl_5O_8 (рисунок 53). Следовательно, общая энергия при взаимодействии двух элементарных оксидов может быть понижена за счет их химического взаимодействия. Так как Al_2O_3 обладает низкой летучестью при 1150°C , то ожидается однонаправленный перенос Li_2O от поверхности LN к поверхности сапфировой подложки через воздушную прослойку (схема на рисунке 49, а).

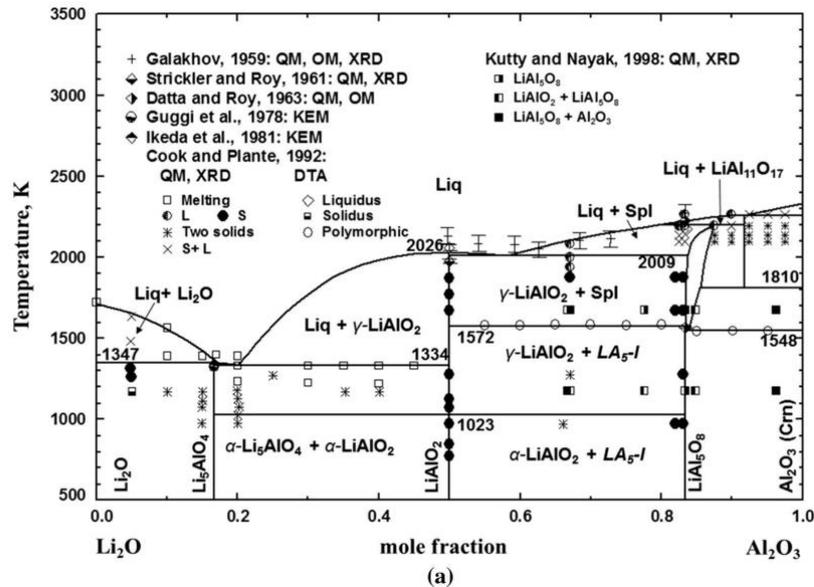


Рисунок 53 – Квазибинарная ФД системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ [374]

Визуальный анализ поверхности полированных сапфировых пластин, прошедших несколько десятков отжигов LN с аут-диффузией, показывает, что наблюдается сильное помутнение поверхности Al_2O_3 . Малая толщина помутневшего слоя и большая интенсивность сигнала от монокристаллической подложки не позволили определить фазовый состав приповерхностного слоя методами рентгеновской дифракции. С помощью оптической микроскопии было установлено, что визуальное помутнение связано в основном с возникновением на поверхности пятен новой фазы, размерами от сотен нанометров до нескольких микрон (рисунок 54, а). На РФЭС-спектрах присутствие Li не обнаружено, однако обнаружен сигнал от атомов Nb. Следовательно, перенос вещества от LN к подложке не только возможен при температуре 1150°C , но и происходит настолько активно, что в него вовлекается даже нелетучий оксид Nb_2O_5 . Отсутствие сигнала от ионов Li на РФЭС-спектрах может быть связано с очень низкой чувствительностью метода к этим атомам и скрывающим сигнал пиком натрия (рисунок 54, б).

Таким образом, наряду с шероховатостью поверхности на аут-диффузию Li_2O из кристалла влияет присутствующая в непосредственной близости монокристаллическая сапфировая подложка, геттерирующая оксид лития на свою поверхность с образованием алюминатов. При использовании поликорундовых подложек следует ожидать усиления этого эффекта. Несмотря на отсутствие непосредственного контакта большей части подложки с образцом LN, расстояние 0,5 мм (высота

сапфировых рельсов) достаточно для того, чтобы оказывать значительное влияние на концентрационный профиль Li_2O и, как следствие, формирующуюся доменную структуру. В области непосредственного контакта сапфирового рельса влияние оснастки на доменную структуру усиливается, что приводит к возникновению нежелательных с технологической точки зрения артефактов в БК (см., например правый край шлифа, изображенного на рисунке 30).

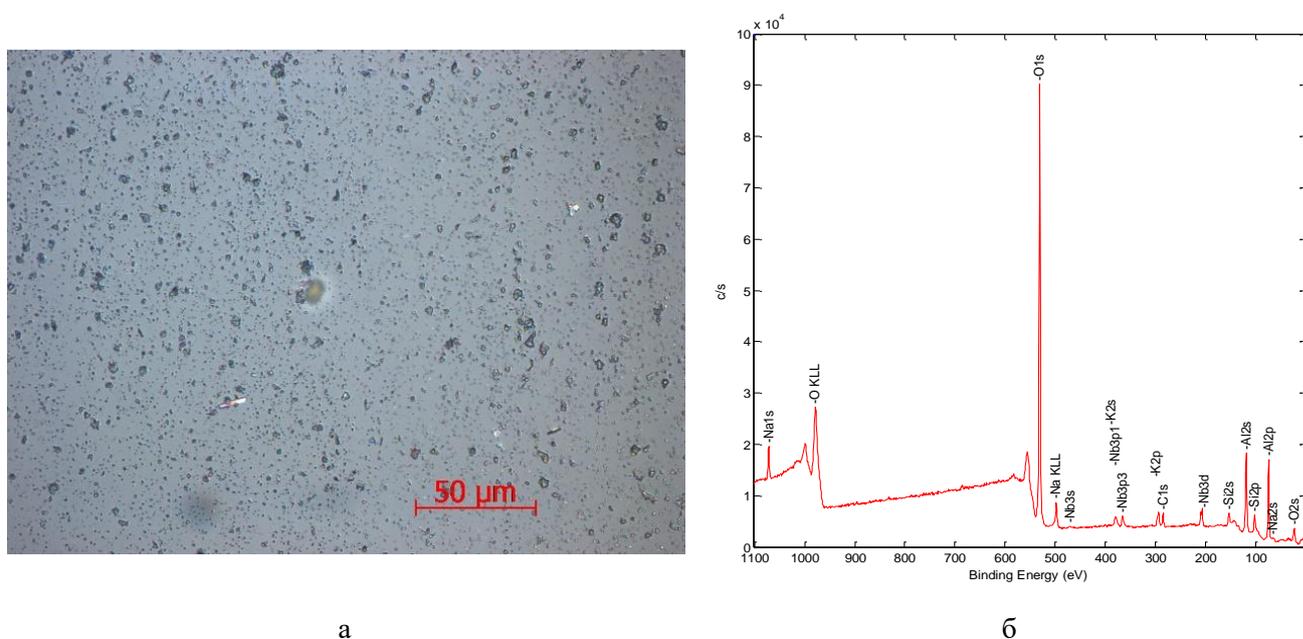


Рисунок 54 – а) микрофотография исходно полированной поверхности сапфировой пластины, полученная на участке поверхности, находившемся под пластиной LN в нескольких отжигах с аут-диффузией Li_2O ; б) обзорный РФЭС-спектр того же участка поверхности

Схожие закономерности обнаруживаются для кристаллов LN $Y+128^\circ$ -среза. Незначительные различия обнаруживаются лишь в морфологии переходной полидоменной области, которая в кристаллах $Y+128^\circ$ -среза несколько шире, а сами домены на шлифах имеют вытянутую форму и наклонены относительно нормали к пластине под углом $\approx 40^\circ$.

Отжиг кристаллов LT $Y+36^\circ$ -ного среза на воздухе при температуре 1150°C в течение 2 часов не привел к формированию сколько-либо заметного приповерхностного домена. В целом единственная отожженная в условиях аут-диффузии Li_2O в окружающую атмосферу пластина LT имела полидоменную структуру. Этот результат хорошо согласуется с более высокой температурой плавления и химической устойчивостью кристаллов LT.

Анализ приведенных выше результатов позволяет сделать на этом этапе исследования предположение о том, что при длительной выдержке (10 мин. и более) концентрационный профиль Li_2O в кристаллах LN определяется не столько характером обработки поверхности, сколько взаимодействием с окружающими твердофазными объектами (например, оснасткой), а также внутренними уравнивающими процессами. Справедливость этого предположения обсуждается в следующих параграфах.

§ 16. Стабилизация формирующейся при диффузионном отжиге доменной структуры

Несколько усилить влияние сапфировой оснастки на доменную структуру можно, размещая кристалл непосредственно на подложке Al_2O_3 (желательно, поликристаллической) и создавая этим асимметричные условия для аут-диффузии. На рисунке 55 приведен фрагмент изображения шлифа кристалла LN Z-среза, отожженного на сапфировой пластине при непосредственном контакте с ней. Налицо уменьшение ширины переходной полидоменной области и преобладающий характер домена, у поверхности, контактировавшей с подложкой. В то же время, даже несмотря на достаточно длительную выдержку (2 часа), доменная структура обладает явной асимметрией в пользу домена, сформировавшегося у поверхности, контактировавшей с оснасткой.



Рисунок 55 – Доменная структура кристалла LN Z-среза, отожженного в течение 2 часов в контакте с сапфировой подложкой

Экспериментально наблюдаемая «стабилизация» БС, т. е. резкое уменьшение ширины полидоменной области по сравнению с обычной аут-диффузией Li_2O в окружающую атмосферу, может быть сделана более выраженной путем использования поликристаллических агломератов, способных поглощать или испускать молекулы оксида лития без активного химического взаимодействия с кристаллом. В диссертационном исследовании было установлено, что простым и эффективным с технологической точки зрения вариантом такого агломерата для случая аут-диффузии является порошкообразный Al_2O_3 (далее при упоминании в качестве порошка – АО), а для ин-диффузии – порошкообразный LN (далее при упоминании в качестве порошка – LNs). Нанесение на полярные грани монокристалла LN тонкого слоя порошка Al_2O_3 приводит к формированию в процессе отжига выше точки Кюри высококачественной БС типа НН, а нанесение порошка LNs – БС типа ТТ (рисунок 56). Стабилизация БС при нанесении порошков одинаково эффективна для кристаллов Z-среза и $Y+128^\circ$ -среза.

Так как в работе изучались два типа кристаллографических срезов LN, в каждом из которых можно сформировать БС типа НН или ТТ, нанося один из названных выше порошков двумя способами (с одной стороны и с двух сторон), количество возможных комбинаций равняется восьми. Кроме того, морфология формируемой при отжиге доменной структуры зависит от времени выдержки, что также увеличивает количество экспериментальных результатов. С целью ограничить объем излагаемого материала, не приводя изображения всех исследованных шлифов, рассмотрим некоторые типичные закономерности формирования БС, формируемой при отжиге с порошками LNs и АО.



а



б

Рисунок 56 – Протравленные косые шлифы монокристаллических пластин LN Z-среза со сформированной в процессе диффузионного отжига БС: а) аут-диффузия Li_2O в порошок Al_2O_3 ; б) ин-диффузия Li_2O из порошка LNs

Первой закономерностью, обнаруженной при сравнительном анализе изображений протравленных косых шлифов кристаллов, прошедших отжига с порошками, является частичное сохранение исходной доменной структуры кристаллов до отжига при коротких выдержках в условиях двухстороннего нанесения порошка. Этот результат повторялся для обоих исследованных кристаллографических срезов и типов порошков. На рисунке 57 представлена серия обработанных изображений протравленных косых шлифов образцов с минимальной выдержкой выше точки Кюри (охлаждение без выдержки сразу по достижении температуры 1150°C , суммарное время выше температуры СФП не более 3 мин.). Подтверждением тезиса о том, что доменная структура, обнаруживаемая в кристаллах после отжига, именно *наследуется* от исходной пластины, а не формируется заново вследствие некоторых внутренних флуктуаций, является различие преимущественного знака доменов в кристаллах Z- и $Y+128^\circ$ -среза. Именно, у исходных монодоменных пластин знак полированной поверхности для монодоменных кристаллов Z-среза всегда отрицателен («хвост» вектора P_s), а $Y+128^\circ$ -среза – положителен («голова» вектора P_s). На картинах травления протравленных шлифов отожженных кристаллов эта поляризация в основном сохраняется. Для проверки локальности описанного эффекта было исследовано распределение знака пьезоотклика по площади пластины при механической деформации сжатия (см. § б). Было установлено, что доменная структура в кристаллах имеет один и тот же знак, соответствующий картине травления, по всей площади пластины, что говорит о преимущественно монодоменной сегнетоэлектрической структуре.

При температуре выдержки, равной 1150°C , эффект частичного сохранения исходной монодоменной структуры воспроизводился для двухстороннего нанесения порошка при выдержке 0 минут, в кристаллах, выдержанных в тех же условиях в течение 3 мин. 20 с, доменная структура была преимущественно полидоменной с переходной областью, близкой по морфологии к таковой в кристаллах, отожженных без порошков (см. предыдущий параграф). Большее время выдержки обычно приводило к формированию БС типа НН или ТТ при двухстороннем нанесении порошков АО или LNs соответственно. В единичных случаях следы исходной монодоменной структуры можно было встретить при выдержках длительностью до 5 минут.



Рисунок 57 – Доменная структура, сформировавшаяся в кристаллах при нулевой выдержке на температуре 1150 °С и двухсторонним нанесением порошков; монодоменному состоянию исходной пластины соответствует полностью черный цвет в случае кристаллов Z-среза и полностью белый цвет в случае кристаллов Y+128°-среза

Таким образом, при двухстороннем нанесении порошков на монодоменные кристаллы LN последние проходят при выдержке выше точки Кюри через следующий ряд изменений морфологии доменной структуры: «исходная монодоменная структура → полидоменная структура с преимущественным строением, соответствующем используемому порошку → БС, соответствующая порошку». По-видимому, в начальный момент времени нанесенный на поверхность порошок блокирует активную ин- или аут-диффузию, и разрушение исходной доменной структуры не происходит. Это явление близко к описанному в работе [31] эффекту сохранения полидоменной структуры даже при пропускании через кристалл монодоменизирующего тока в течение не менее 10 мин при температуре выше точки Кюри (см. § 3).

Для исследования возможного существования эффекта частичного «сохранения» исходной монодоменной структуры при *одностороннем* нанесении порошков были проведены два дополнительных эксперимента с отжигом пластин при температурах 1145 °С и 1140 °С (вторая из указанных температур выше точки Кюри исследуемых образцов лишь на ≈ 2 °С) и временем выдержки 0 мин. (охлаждение сразу по достижении максимальной температуры). В обоих случаях сформировалась БС с несколько размытой переходной областью, лежащей в объеме вблизи полированной грани, на которую был нанесен порошок. Морфология доменной структуры во всех случаях соответствовала типу нанесенного порошка, явных свидетельств сохранения исходной монодоменной структуры обнаружено не было. Лишь в образце Y+128°-среза с односторонним нанесением LNs и выдержкой при 1140 °С площадь «светлого» контраста была необычно большой, однако в целом кристалл был бидоменным. Следовательно, наследование исходной монодоменной структуры для коротких времен выдержки при температуре выше точки Кюри характерно только для двухстороннего нанесения порошков АО и LNs.

Второй немаловажной закономерностью, отмеченной в работе, является активное формирование слоя со вторичной инверсией доменной структуры при *ин-диффузии* Li₂O в кристаллы. Наибольший

объем приповерхностных доменов, сформировавшихся в результате вторичной инверсии, наблюдается при длительных выдержках выше точки Кюри в образцах с двухсторонним нанесением LNs. При этом в случае нанесения на кристаллы порошков АО (аут-диффузионные условия) вторичной инверсии на шлифах не наблюдалось (или вторично инвертированные домены были слишком тонкими для обнаружения методом селективного травления).

Как видно на рисунке 58, вторичная инверсия всегда наиболее выражена на торцах шлифа. Увеличение длительности термообработки приводит к увеличению приповерхностного вторично инвертированного домена. Вторичная инверсия доменной структуры – достаточно непредсказуемое явление. В экспериментах с односторонним нанесением LNs вторичная инверсия может случайным образом произойти как вблизи грани с порошком, так и на противоположной стороне. В ряде случаев приповерхностные домены обнаруживаются у обеих граней. При двухстороннем нанесении LNs вторичная инверсия также может происходить у одной или двух полярных граней. В некоторых случаях даже длительная выдержка не приводила к появлению вторичной инверсии. Вероятно, причиной вторичной инверсии доменной структуры является формирование в кристалле некоторого внутреннего силового поля, направленного из объема к поверхности.

Важно отметить, что граница, разделяющая основной домен и инвертированный, всегда очень ровная и составляет угол $\approx 90^\circ$ с полярной гранью (т. е. в случае вторичной инверсии в кристаллах Z-среза возникают доменные стенки типа НН с зарядом, близким к максимально возможному). С электрофизической точки зрения такие стенки должны давать значительный вклад в свободную энергию кристалла и быть сильно неравновесными при комнатной температуре. Изучение сильнозаряженных доменных стенок является важным направлением фундаментальных исследований кристаллов LN и LT. Для описываемых кристаллов результаты первых таких исследований частично изложены в статьях [252, 307] и не являются предметом данной диссертационной работы.

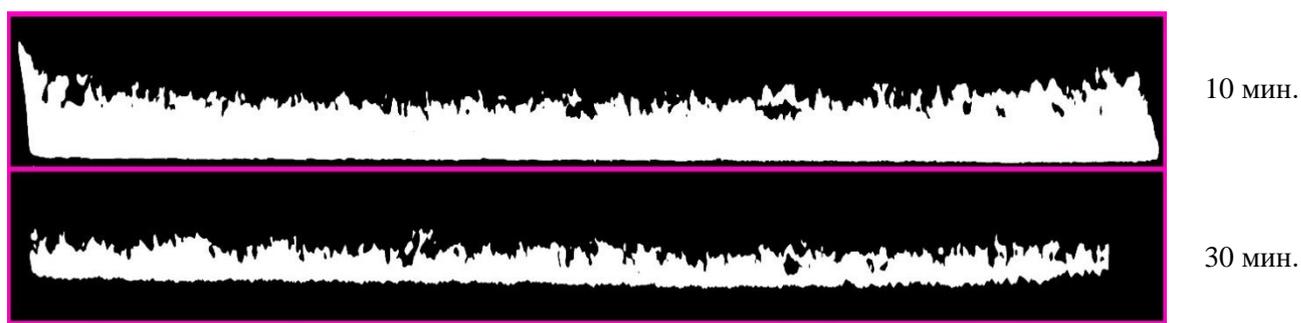


Рисунок 58 – Обработанные изображения косых шлифов, приготовленных на образцах, прошедших диффузионный отжиг с двухсторонним нанесением порошка LNs на кристаллы LN Z-среза и выдержкой при 1150 °С; изображения сильно растянуты по вертикали для визуализации инверсного вторичного домена

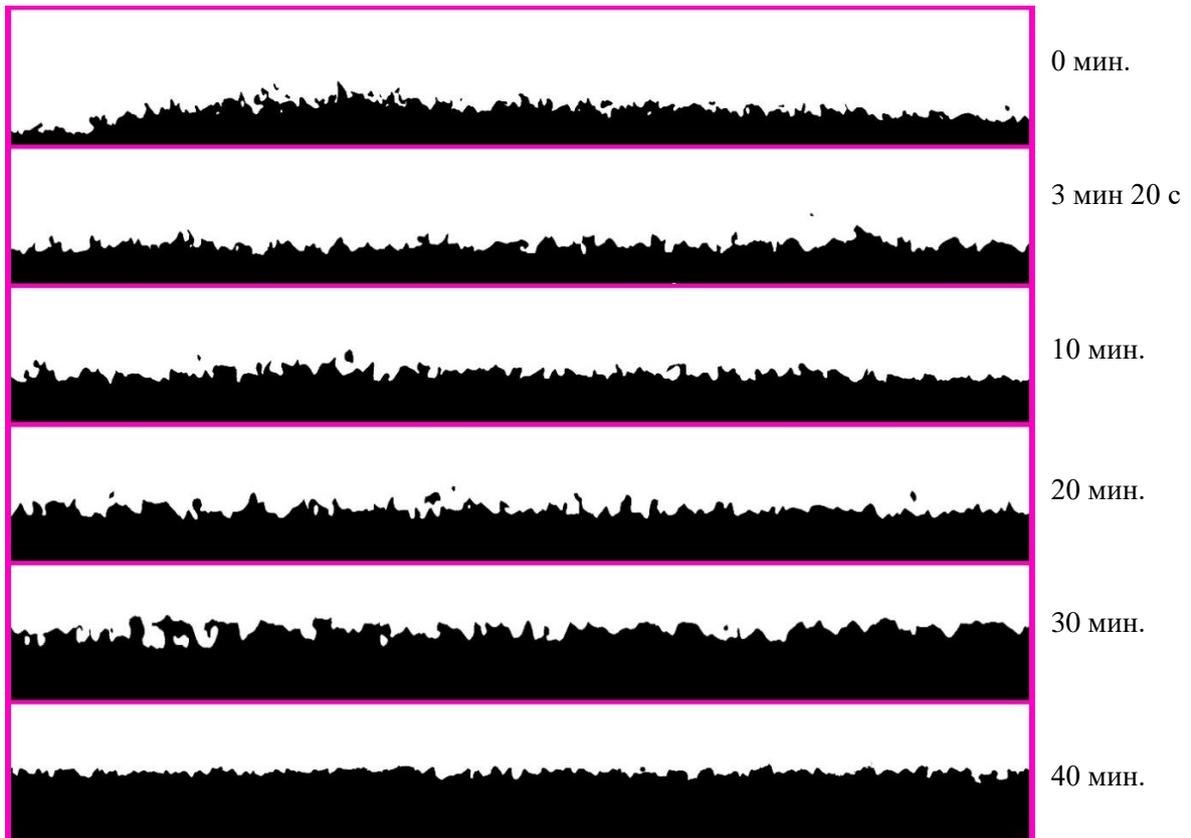
Третьим и, вероятно, наиболее важным с технологической точки зрения наблюдением, сделанным в работе, является достаточность одностороннего нанесения на кристаллы порошка, стабилизирующего

доменную структуру. На основании многократно проведенных экспериментов установлено, что при одностороннем нанесении как порошка LN, так и порошка АО на кристаллы LN Z-среза и $Y+128^\circ$ -среза происходит формирование БС с узкой переходной областью и управляемым положением ЛИДС.

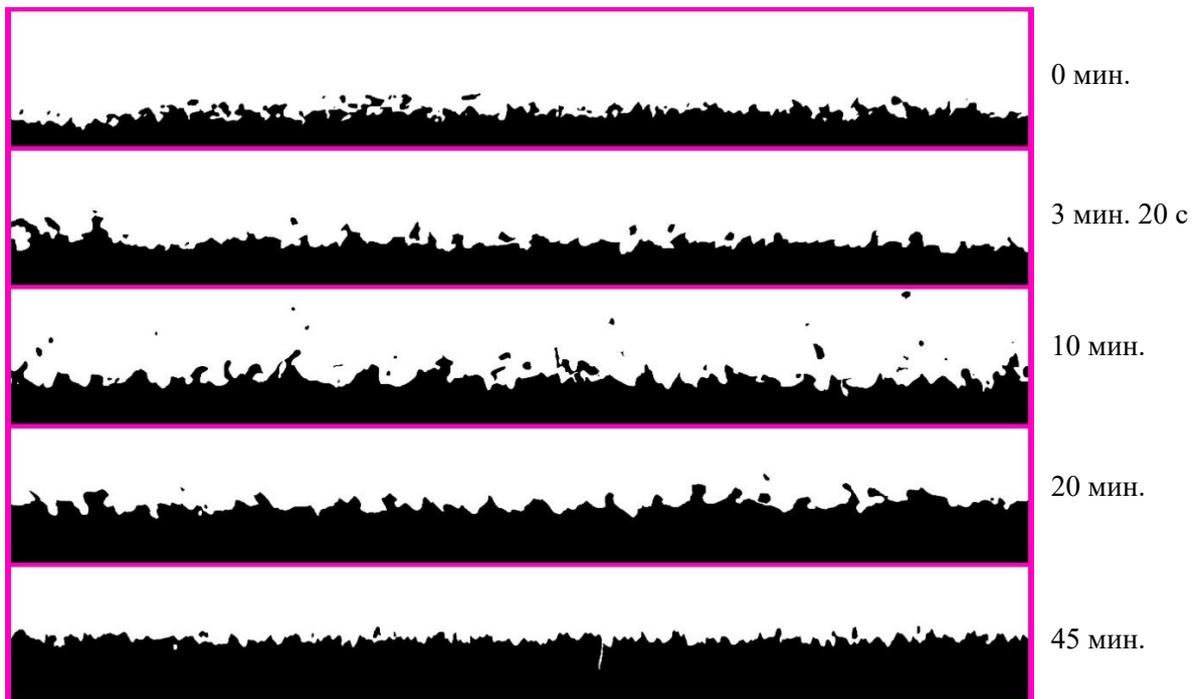
На рисунке 59 представлены две серии обработанных изображений протравленных косых шлифов кристаллов LN Z-среза и $Y+128^\circ$ -среза, прошедших отжиг с односторонним нанесением порошка АО. Хорошо видно, что в отличие от отжига с аут-диффузией на воздухе простой перегрев выше точки Кюри (нулевая выдержка) в кристаллах формируется БС типа НН с достаточно хорошо локализованной переходной областью.

С увеличением времени выдержки положение ЛИДС смещается к средней плоскости кристаллической пластины (рисунок 60). Вне зависимости от кристаллографического среза это смещение происходит по направлению от нижней грани образца несмотря на то, что стабилизирующий доменную структуру порошок наносили сверху во всех экспериментах. Сравнивая этот результат с приведенными выше результатами аут-диффузионных отжигов на воздухе можно сделать предварительный вывод о том, что стабилизация доменной структуры при использовании порошка *происходит не за счет интенсификации аут-диффузии*, как минимум на начальных этапах отжига. Действительно, если бы нанесенный на поверхность порошок стимулировал аут-диффузионный процесс, следовало бы ожидать формирование более глубокого обедненного по Li_2O слоя и, как следствие, появления домена большего объема со стороны нанесения АО. На практике же объем домена вблизи поверхности с порошком *постепенно* увеличивается с ростом времени выдержки, т. е. обеднение по Li_2O , достигнутое при нагреве, выше на противоположной грани. Аналогичная зависимость положения ЛИДС в кристаллах от времени выдержки наблюдается и при отжиге с односторонним нанесением порошков LN, стимулирующих индиффузию Li_2O (рисунок 61).

Проверка методики отжига в порошке была проверена на кристаллах LT. Выяснилось, что рост доменов в них происходит гораздо медленнее, чем в кристаллах ниобата лития. Так, отжиг кристаллов $Y+36^\circ$ -среза в течение 90 минут в порошке АО приводит к появлению приповерхностного домена толщиной не более 30 мкм.. 50 мкм (рисунок 62). Остальная часть кристалла остается полидоменной. Столь незначительная толщина приповерхностного домена связана, по-видимому, с гораздо меньшим коэффициентом диффузии Li_2O в кристаллах LT по сравнению с LN при температуре 1150 °С. Как следствие, глубина проникновения слоя, имеющего концентрацию оксида лития меньшую (или большую, в случае литий-обогащенного порошка) невелика.

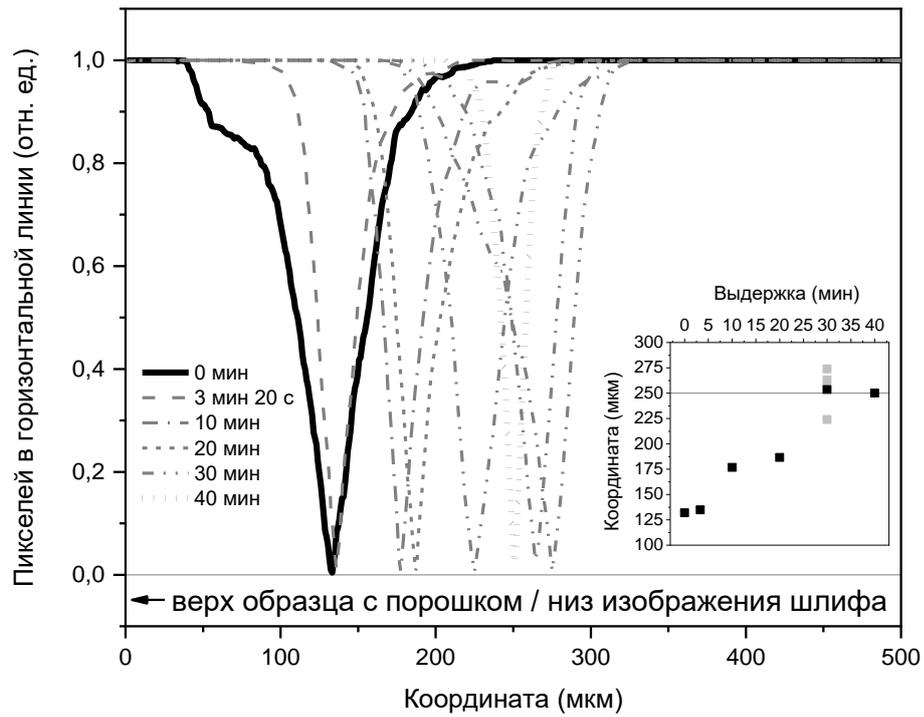


а

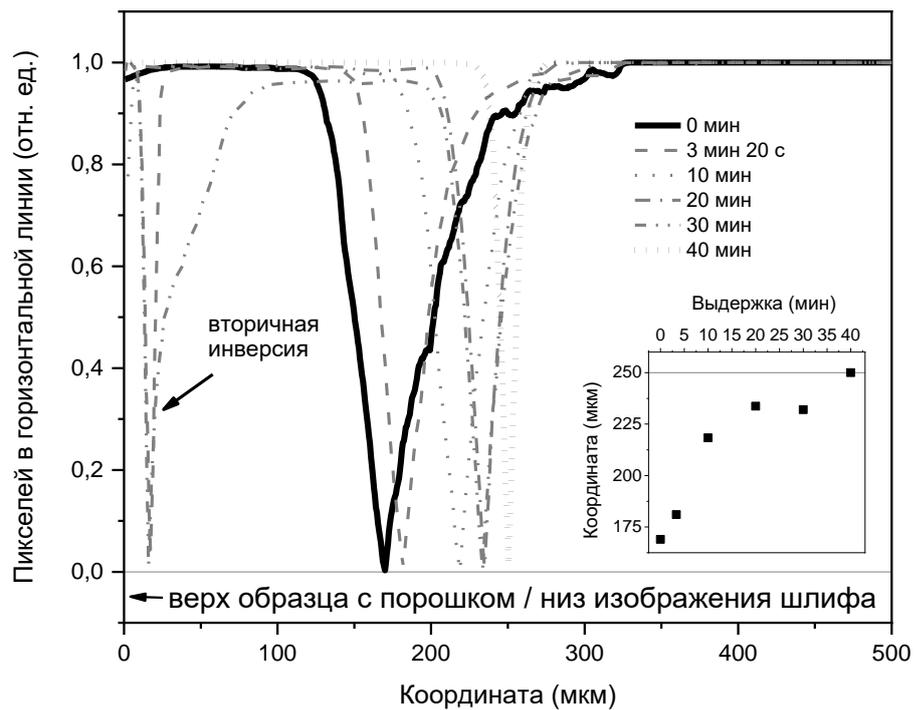


б

Рисунок 59 – Обработанные изображения косых шлифов, приготовленных на образцах, прошедших диффузионный отжиг с односторонним нанесением порошка АО на кристаллы LN Z-среза (а) и $Y+128^\circ$ -среза (б) и выдержками при 1150°C различной длительности

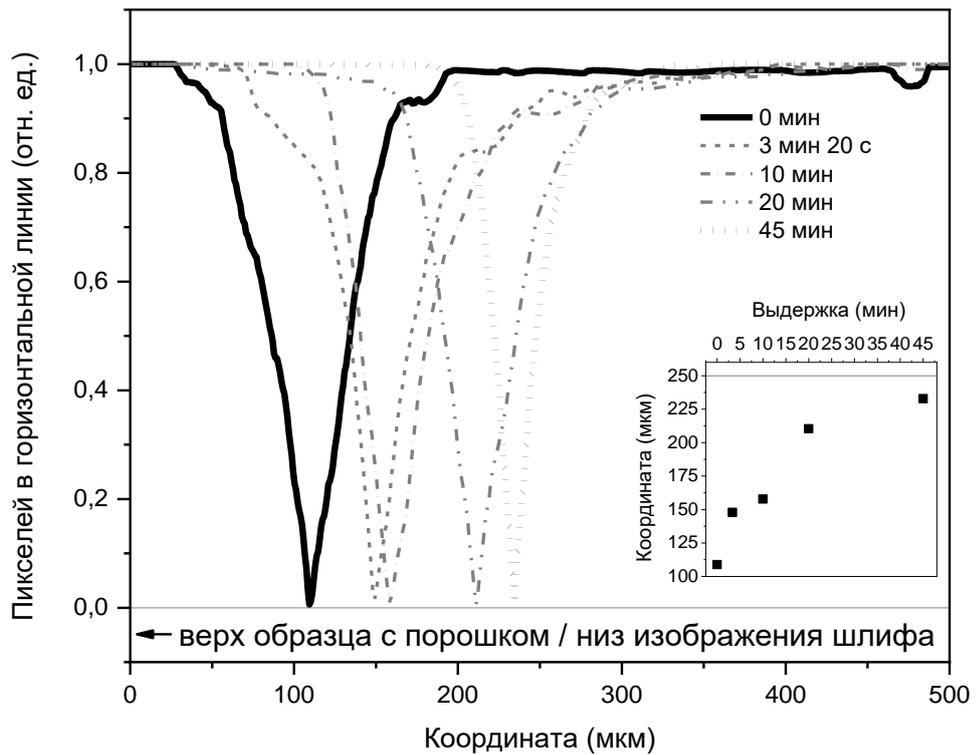


а

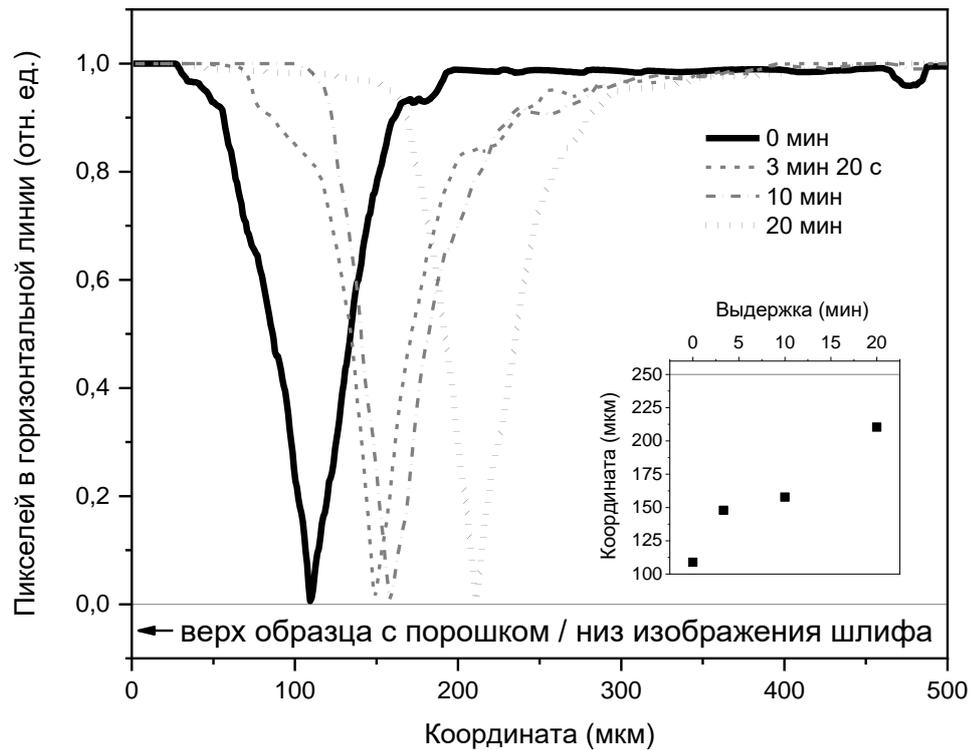


б

Рисунок 60 – Зависимости от координаты разностей площадей доменов разного знака, рассчитанные для кристаллов Z-среза с односторонним нанесением порошков АО (а) и LNs (б); во вставках – зависимости положения ЛИДС от времени выдержки при отжиге, серые маркеры – несколько результатов, усредняемых в черный маркер с тем же временем



а



б

Рисунок 61 – Зависимости от координаты разностей площадей доменов разного знака, рассчитанные для кристаллов $Y+128^\circ$ -среза с односторонним нанесением порошков АО (а) и LNs (б); во вставках – зависимости положения ЛИДС от времени выдержки при отжиге

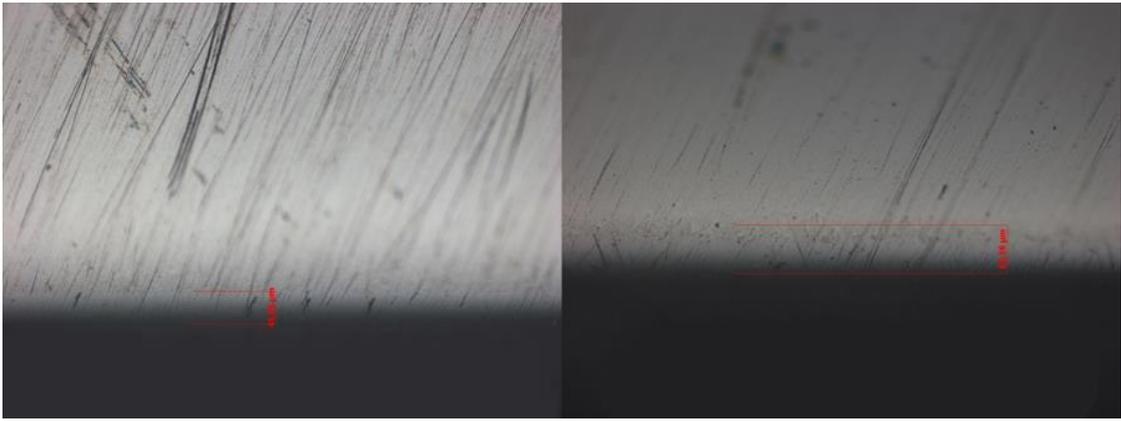


Рисунок 62 – Протравленный косой шлиф кристалла ЛТ $Y+36^\circ$ -среза, отожженного в течение 90 минут в порошке АО (нижняя часть шлифа)

Интересной возможностью, которую предоставляют диффузионные отжиги LN с порошками АО и LNs, является формирование БС типа НН и ТТ в одной кристаллической пластине. Нанося на различные участки кристалл порошки, индуцирующие различные типы доменной стенки, можно создавать доменную структуру сложной морфологии для сенсоров и актуаторов. Область «влияния» того или иного порошка на доменную структуру под ним составляет около 1,5 мм. На рисунке 63 приведены два примера сложной доменной структуры, сформированной в кристаллах LN одновременным использованием АО и LNs. На рисунке 63, б хорошо различим преимущественный наклонный рост доменных стенок, разделяющих области со структурой ТТ и НН, связанный с наклоном полярной оси в $Y+128^\circ$ -срезах.

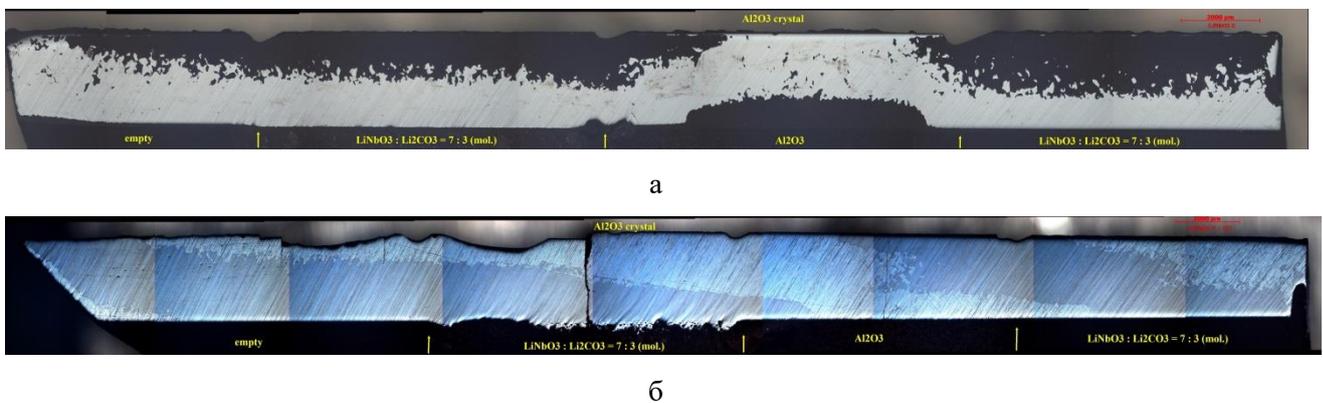


Рисунок 63 – Протравленные косые шлифы кристаллов LN Z-среза (а) и $Y+128^\circ$ -среза (б) с доменной структурой, сформированной путем нанесения на поверхность разных типов порошков

В заключение отметим, что все перечисленные закономерности описаны для кристаллов LN толщиной 0,5 мм. В рамках диссертационной работы проводились эксперименты с монокристаллическими пластинами различных толщин (от 100 мкм до 1,6 мм) и типом формируемой БС. Было установлено, что с уменьшением толщины кристаллов LN время на формирование БС с ЛИДС посередине пластины также уменьшается, что подтверждает диффузионную природу формируемой структуры.

§ 17. Связь доменной структуры и градиента концентрации Li_2O в приповерхностной области

С целью определить природу взаимодействия порошков АО и LNs с монокристаллами LN было проведено исследование поверхностей, контактировавших с порошками при отжиге, методами рентгеновской дифракции. Измерения проводили на дифрактометре Bruker D8 Discover.

РФА показал выделение на поверхности кристаллов LN, контактировавших с порошком АО, алюминатов лития LiAlO_2 и LiAl_5O_8 в полном соответствии с квазибинарной ФД системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (рисунок 53). Выяснилось также, что алюминий также входит в объем кристаллов: на поперечных сколах пластин методом РФЭС следы этого элемента были обнаружены вплоть до середины пластины. Таким образом, можно сделать вывод о химическом взаимодействии Al_2O_3 и LN при температурах выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

На поверхностях LN, соприкасавшихся при отжиге с порошком LNs, РФА и РФЭС ожидаемо не выявили появления сторонних фаз и примесей. Для проверки возможного обогащения приповерхностного слоя по Li_2O было проведено измерение параметров кристаллической решетки по положению дифракционного пика отражения от плоскостей $[0\ 0\ 12]$ для кристалла, прошедшего выдержку в контакте с порошком LNs в течение 500 мин. при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Рассчитанные значения параметра гексагональной ячейки c_{hex} для поверхностей, контактировавших и не контактировавших с порошком в процессе отжига представлены в таблице 7. Налицо уменьшение параметра ячейки и рост концентрации оксида лития до почти что стехиометрической. Интересно, что в ходе отжига произошло обогащение оксидом лития *обеих* поверхностей несмотря на то, что с порошком LNs соприкасалась только одна поверхность.

Таблица 7 – Значения параметра кристаллической решетки LN и соответствующие им концентрации Li_2O в приповерхностной области кристаллов до и после отжига в контакте с порошком LNs при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 500 мин

Поверхность		c_{hex} , Å	$C_{\text{Li}_2\text{O}}$, % (мол.) согласно формуле (5.6)
До отжига	+ Z	13,86552	48,51
	- Z	13,86372	48,79
После отжига	Контакт с порошком LNs	13,85796	49,71
	Без контакта с порошком LNs (обратная сторона кристалла)	13,85580	50,06

Дальнейший анализ результатов взаимодействия порошков с кристаллами LN проводился по концентрационным профилям $C_{\text{Li}_2\text{O}}$ в приповерхностном слое и объеме кристаллов, полученным из локальных рамановских спектров. Данные были получены методом конфокальной рамановской

спектроскопии на специально подготовленных для этого исследования образцах при помощи прибора Bruker SENTERA.

Зависимость концентрации Li_2O от координаты вдоль толщины пластины исследовали на полированных торцах образцов Z -среза. Для исключения краевых эффектов поверхность торца получали, удаляя 2.. 3 мм от края пластины, прошедшей отжиг. Для полировки и последующего исследования образцы приклеивали на притир таким образом, чтобы обрабатывался торец, соответствующий ориентации Y . Финишную полировку осуществляли свободным абразивом (алмазный порошок АСМ 3/2, в качестве смазывающе-охлаждающей жидкости выступала дистиллированная вода).

Съемку спектров осуществляли в геометрии $Y(ZZ)Y$. Согласно данным работы [296] для такой геометрии наиболее чувствительным к составу является пик моды $A_1(TO_1)$, соответствующий колебаниям ионов ниобия в противофазе с ионами кислорода вдоль оси c при относительно неподвижном ионе лития [138]. Пик этой моды находится при волновом числе $\approx 255 \text{ см}^{-1}$. В оригинальном исследовании зависимость концентрации оксида лития от ПШПВ пика выражалась формулой

$$C_{\text{Li}_2\text{O}}(\text{мол. \%}) = 52,23 - 0,123 \cdot \Gamma_{A_1(TO_1)} \quad (17.1)$$

где $\Gamma_{A_1(TO_1)}$ – ПШПВ, выраженная в см^{-1} . Таким образом при отклонении состава от стехиометрии должно наблюдаться уширение пика. Проблемой формулы (28) является отсутствие в статье [296] информации о фактическом использованном для калибровки конгруэнтном составе. Поэтому в дальнейшем формула была проверена и скорректирована (см. ниже).

Еще одну сложностью при обработке спектров представляло разделение дублета рамановских линий $A_1(TO_1) - A_1(TO_2)$, имеющих близкие положения максимумов (рисунок 64). Математическое разделение этих пиков возможно, однако точность определения концентрации при этом снижается. На предмет наличия зависимости ПШПВ от состава был проверен отдельно стоящий пик $A_1(TO_4)$, однако явной корреляции обнаружено не было. По этой причине, а также в связи с большим объемом данных, был разработан и запрограммирован в виде скрипта на языке MATLAB 2020a собственный алгоритм обработки спектров с пересчетом результатов в концентрацию $C_{\text{Li}_2\text{O}}$.

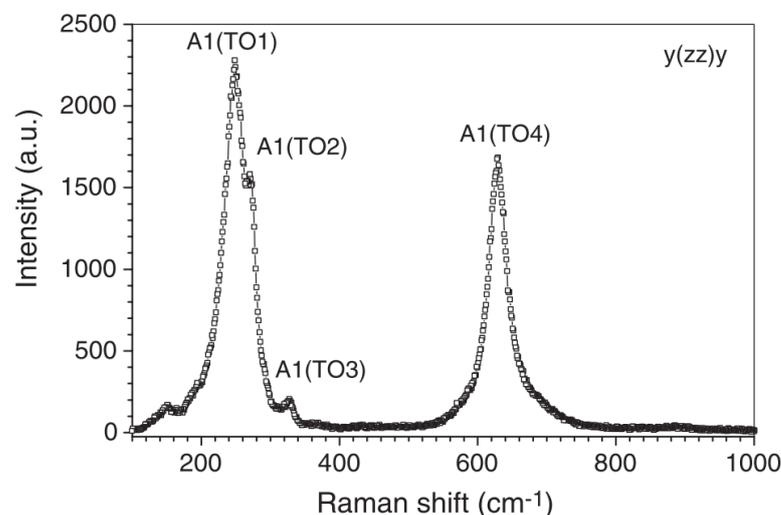


Рисунок 64 – Рамановский спектр, полученный для LN в геометрии съемки $Y(ZZ)Y$ [296]

Базовую линию из данных удаляли за один этап. Для этого был использован асимметрично-взвешенный метод наименьших квадратов [459]. Применение такого подхода позволяет воспроизводимо выделять и удалять базовую линию даже в зашумленных спектрах без необходимости дополнительного измерения фона. Метод заключается в минимизации целевой функции вида

$$S(\mathbf{z}) = (\mathbf{y} - \mathbf{z})^T \mathbf{W}(\mathbf{y} - \mathbf{z}) + \lambda \mathbf{z}^T \mathbf{D}^T \mathbf{D} \mathbf{z} \quad (17.2)$$

где \mathbf{y} и \mathbf{z} – векторы, составленные из экспериментальных точек y_i и точек искомой базовой линии z_i , \mathbf{W} – диагональная матрица, полученная умножением $\mathbf{W} = \mathbf{I} \mathbf{w}$ (\mathbf{I} – единичная матрица, \mathbf{w} – вектор весов с компонентами w_i), λ – коэффициент, подбираемый вручную, \mathbf{D} – матрица оператора дискретного дифференцирования векторов (взятие конечных разностей вида $a_i - a_{i-1}$). Для всех рамановских спектров, обработанных в исследовании, применяли следующие значения коэффициентов:

$$\lambda = 2 \cdot 10^{10}, \quad w_i = \begin{cases} \text{logistic}(d_i, \sigma, m) = \left(1 + \exp\left\{\frac{2(d_i - 2\sigma + m)}{\sigma}\right\}\right)^{-1}, & y_i > z_i \\ 1, & y_i \leq z_i \end{cases} \quad (17.3)$$

где d_i – компоненты вектора $\mathbf{d} = \mathbf{y} - \mathbf{z}$, m и σ – соответственно среднее арифметическое и стандартное отклонение, рассчитанные из компонент вектора \mathbf{d}_- , содержащего только отрицательные значения \mathbf{d} ($\mathbf{d}_- = \mathbf{d}(d_i < 0)$).

Так как в использованной геометрии съемки в идеальном случае на спектре должны присутствовать только четыре линии – поперечные моды колебаний A_1 (TO_1 , TO_2 , TO_3 и TO_4) с известными энергиями максимумов (255 см^{-1} , 276 см^{-1} , 334 см^{-1} , 633 см^{-1}), любые другие полосы на спектре являются фоновыми и мешают обработке. Т.к. использованный алгоритм вычисления базовой линии основан на усреднении спектра с весами w_i , интенсивные линии спектра могут влиять на финальный результат расчета. С целью устранения этого нежелательного эффекта точкам, находящимся вблизи вершин пиков ($\pm 25 \text{ см}^{-1}$ для A_1 (TO_1 , TO_2 и TO_4) и ($\pm 15 \text{ см}^{-1}$ для A_1 (TO_3)) были искусственно присвоены значения $w_i = 0$.

Далее экспериментальные точки, скорректированные на соответствующие значения базовой линии, аппроксимировали суммой четырех лоренцевых пиков согласно формуле:

$$I(k) = \sum_{i=1}^4 I_{0i} \cdot \frac{\frac{\Gamma_i^2}{4}}{(k - k_{0i})^2 + \frac{\Gamma_i^2}{4}} \quad (17.4)$$

где I_{0i} – максимальное значение интенсивности i -го пика, имеющего рамановский сдвиг k_{0i} и полную ширину на половине высоты Γ_i . Все файлы спектров обрабатывались единообразно. Выходными данными после вычитания базовой линии и аппроксимации были ПШПВ Γ_i каждой из полос рамановского рассеяния A_1 (TO_1 , TO_2 , TO_3 и TO_4)

Наибольшую чувствительность к составу продемонстрировала ПШПВ пика TO_1 из аппроксимации функцией Лоренца, однако и для остальных линий имеет место тенденция к некоторому уширению с обеднением по литию, что хорошо согласуется с литературными данными [296, 297].

Для расчета собственной калибровочной зависимости ПШПВ пика TO_1 были исследованы рамановские спектры двух кристаллов коммерческого производства, имевших конгруэнтный состав и

состав, по заявлению поставщика близкий к стехиометрическому (NSLN). Кристаллы не подвергали отжигам, измерения проводили в десяти точках торца кристалла, находившихся на расстоянии 10 мкм друг от друга. Измеренные и усредненные ПШПВ пика TO_1 на рамановских спектрах этих кристаллов составили $23,750 \text{ см}^{-1}$ и $30,279 \text{ см}^{-1}$ для NSLN и конгруэнтного LN соответственно.

Так как состав конгруэнтного кристалла был известен (48,5 мол. % Li_2O), сложность вызвало только определение состава кристалла NSLN. Если принять, что $C_{Li_2O}(NSLN) = 50 \%$, то формула для пересчета ПШПВ в концентрацию будет иметь вид:

$$C_{Li_2O}(\text{мол. \%}) = 55,46 - 0,23 \cdot \Gamma_{A_1(TO_1)} \quad (17.5)$$

Эта зависимость достаточно сильно отличается от полученной в работе [296] формулы (17.1), поэтому было решено измерить состав кристалла NSLN для калибровки независимым методом. Измерение температуры Кюри для NSLN не может быть проведено с целью калибровки состава, т. к. кристалл начинает разлагаться при температурах ниже СФП. Поэтому в работе состав определяли с помощью двух других экспрессных методов – по положению края собственного оптического поглощения и по параметру кристаллической ячейки c_{hex} .

Спектры оптического поглощения рассчитывали из спектров пропускания, полученных на спектрофотометре Agilent Carry 5000, с помощью закона Бугера-Ламберта с поправкой на отражение. Концентрацию C_{Li_2O} рассчитывали с помощью калибровочных зависимостей из работ [232, 233] по значениям длин волн, при которых достигается поглощение 15 см^{-1} и 20 см^{-1} (независимо для каждой длины волны). Главной сложностью являлось определение спектральной зависимости показателя преломления n_o , необходимого для расчета отражения, т. к. как сам он также зависит от состава (получается формула, ссылающаяся сама на себя) Путем перебора значений C_{Li_2O} с шагом 0,1 % было установлено, что наилучшее согласование достигается, если принять, что в исследуемом NSLN кристалле содержится 49 % Li_2O . Это достаточно низкая концентрация (всего на 0,5 % (мол.) выше, чем в конгруэнтном кристалле). Если принять это значение в качестве референсного, то формула для расчета концентрации из $\Gamma_{A_1(TO_1)}$ будет иметь вид:

$$C_{Li_2O}(\text{мол. \%}) = 50,08 - 0,077 \cdot \Gamma_{A_1(TO_1)} \quad (17.6)$$

По данным рентгеновских измерений параметр гексагональной ячейки $c_{hex} = 13,8582 \text{ \AA}$, что, согласно формуле (12.4), дает значение концентрации Li_2O , равное 49,67 %. Этот результат значительно ближе к ожидаемому для коммерческого NSLN. Принимая это значение за истинное, получим следующую формулу для расчета концентрации C_{Li_2O} из ПШПВ рамановского пика:

$$C_{Li_2O}(\text{мол. \%}) = 53,926 - 0,1792 \cdot \Gamma_{A_1(TO_1)} \quad (17.7)$$

Сравнивая формулы (17.5) – (17.7) с формулой (17.1), можно сделать вывод о том, что даже наличие информации об образцах, принятых за «эталонные», не позволяет однозначно сопоставить ПШПВ рамановского пика и концентрацию Li_2O в кристаллах. Таким образом, к численным значениям концентрации необходимо относиться с осторожностью, т. к. метод определения состава по ПШПВ рамановского пика $A_1(TO_1)$, очевидно, не претендует на абсолютную точность. Однако относительное локальное изменение состава по Li_2O определяется с высокой достоверностью и воспроизводимостью,

что позволяет оценивать изменение концентрации исходных конгруэнтных кристаллов LN в объеме и сравнивать различные образцы друг с другом. Выражение (17.7) ближе всего к полученному в статье [296], поэтому в дальнейшем все расчеты производили по этой формуле.

Для определения вида концентрационного профиля Li_2O в кристалле были подготовлены 10 кристаллов. Образцы проходили термообработку при $1150\text{ }^\circ\text{C}$, геометрия расположения образцов в печи была разной. В таблице 8 представлено описание всех кристаллов, исследованных на этом этапе диссертационной работы. Дополнительно в таблицу внесены данные о референсных образцах конгруэнтного и литий-обогащенного состава, по спектрам которых была получена калибровочная зависимость (17.7).

Исследованные образцы можно условно разделить на две группы – те, которые при отжиге соприкасались с порошком LNs или АО, и отожженные без контакта на небольшом расстоянии. В последнем случае кристалл размещали на сапфировых рельсах, между которыми был насыпан и горизонтально выровнен слой порошка. Высота слоя подбиралась таким образом, чтобы полированная сторона кристалла находилась от порошка на расстоянии $\approx 0,3\text{ мм}$ без физического соприкосновения.

В дополнение к порошкам АО в работе в качестве «поглотителя» Li_2O были использованы тонкие пластины пористого оксида алюминия. Пластины были изготовлены методом анодирования тонкой алюминиевой фольги [460] в «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск. Предполагалось, что благодаря развитой поверхности пластины пористого оксида алюминия способны выступать геттером для Li_2O , аут-диффундирующего из кристалла. Изображение поверхности одной из пластин пористого оксида алюминия, использованных в работе, представлена на рисунке 65. Размер пор был оценен значением 50 нм .

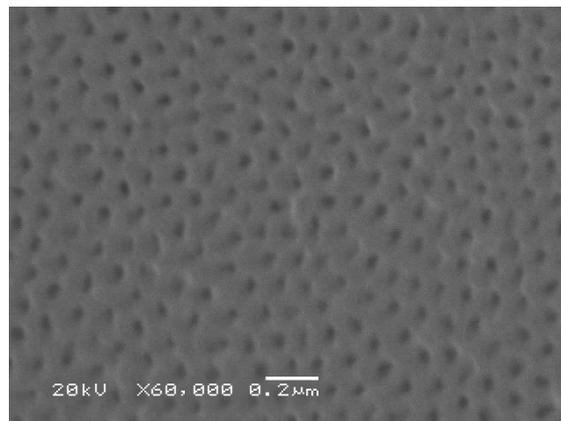


Рисунок 65 – Электронная микрофотография поверхности пластинки пористого оксида алюминия, использованной в эксперименте с аут-диффузией

Таблица 8 – Образцы, для которых были построены концентрационные профили по ПШПВ рамановской линии A_1 (TO_1), снятой в геометрии $Y(ZZ)Y$

Описание образца	Длительность выдержки	Обозначение на графиках	Точки съемки
Референсный образец NSLN ($C_{Li_2O} = 49,57 \%$)	не отжигался	NSLN	съемка в 10 точках примерно посередине кристалла с шагом 10 мкм
Референсный образец конгруэнтного состава ($C_{Li_2O} = 48,5 \%$)	не отжигался	CLN	съемка в 10 точках примерно посередине кристалла с шагом 10 мкм
Отжиг без порошка на сапфировых рельсах, полированная сторона обращена вверх	30	No powder 30 min	– съемка с левого края 20 точек с шагом 1 мкм; – съемка примерно посередине 20 точек с шагом 1 мкм; – съемка с правого края 20 точек с шагом 1 мкм;
Отжиг без порошка на сапфировых рельсах, полированная сторона обращена вниз к оснастке	40	No powder 40 min	
Одностороннее нанесение порошка LNs на полированную сторону	30	LNs one side	
Одностороннее нанесение порошка АО на полированную сторону	30	АО one side	
Двухстороннее нанесение порошка LNs на полированную сторону	30	LNs two sides	
Двухстороннее нанесение порошка АО на полированную сторону	30	АО two sides	
Односторонний контакт с пористым Al_2O_3	30	PAO one side	
Двухсторонний контакт с пористым Al_2O_3	30	PAO two sides	
Без контакта над порошком LNs на расстоянии 0,3 мм, полированная сторона обращена вниз к порошку	40	LNs no contact	
Без контакта над порошком АО на расстоянии 0,3 мм, полированная сторона обращена вниз к порошку	40	АО no contact	

Образцы отжигались в двух отдельных отжигах. Длительность выдержки в отжиге, при котором образцы контактировали с порошками и пористым Al_2O_3 , составляла 30 мин. Выдержка в отжиге без контакта была увеличена на 10 мин., чтобы получить более выраженный результат в условиях переноса Li_2O через газовую фазу (воздух).

На рисунке бб представлены графики зависимости ПШПВ рамановского пика A_1 (TO_1) от координаты по толщине образца для всех исследованных образцов. Крупными красными и синими треугольниками обозначены результаты, измеренные в неотожженных референсных кристаллах литий-обогащенного и конгруэнтного составов. Хорошо видно, что отжижки сильно изменяют концентрацию Li_2O в приповерхностном слое и почти не меняют концентрацию в объеме относительно исходного конгруэнтного значения. Ни один из порошков с ин-диффузией Li_2O не обогащает поверхность до состояния, соответствующего коммерческому кристаллу NSLN.

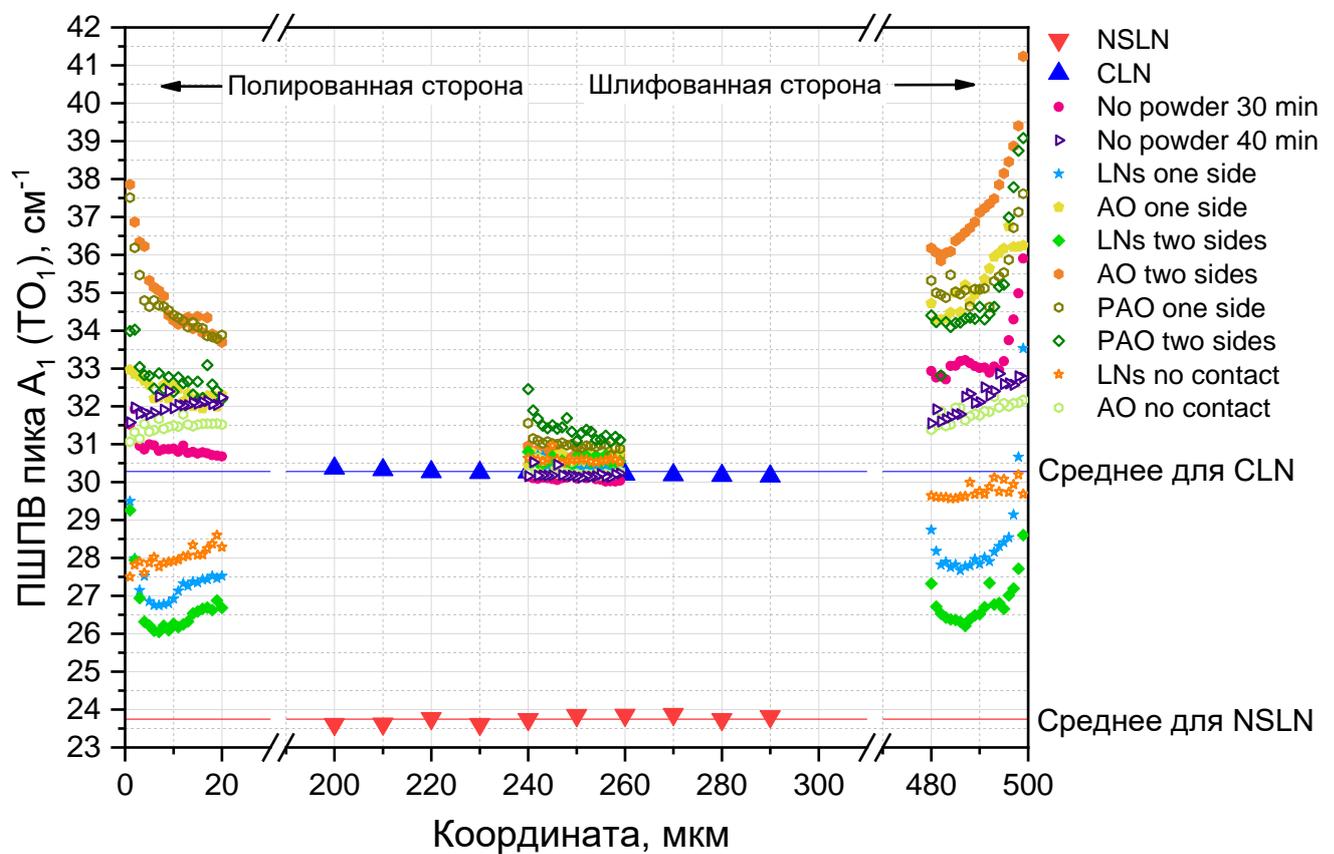


Рисунок бб – ПШПВ линии рамановского рассеяния A_1 (TO_1) в различных точках толщины кристаллов, перечисленных в таблице 8; красная и синяя горизонтальные линии соответствуют усредненным значениям ПШПВ для неотожженных образцов NSLN и CLN, соответственно

Рассмотрим теперь отдельно некоторые характерные особенности профилей распределения концентрации после аут- и ин-диффузионных отжигов.

Отжиг в условиях двухсторонней аут-диффузии в газовую фазу приводит к ожидаемому обеднению обеих граней по Li_2O (рисунок б7). В средней части кристалла концентрация Li_2O несколько повышена относительно среднего уровня для референсного конгруэнтного кристалла, однако это

повышение невелико и может быть отнесено к разбросу параметров отдельных участков использованной в эксперименте пластины LN. Отдельные выбросы в сторону уменьшения концентрации Li_2O (увеличения ПШПВ пика) могут быть связаны с известным из литературы [461] изменением рамановских линий вблизи доменных стенок вследствие индуцированных механических напряжений (именно в средней части кристалла согласно данным, полученным из шлифов, находилась переходная полидоменная область).

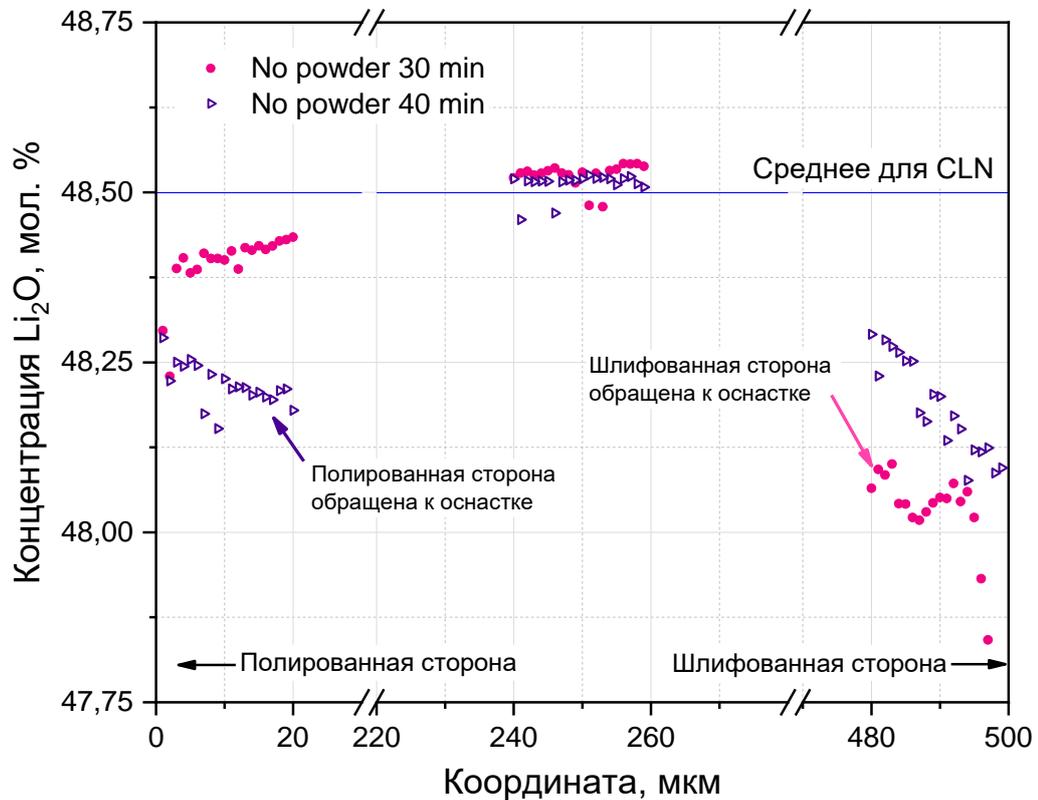


Рисунок 67 – Распределение концентрации Li_2O в приповерхностном слое и в объеме кристаллов, отожженных без контакта с порошками; шлиф образца «No powder 40 min» представлен на рисунке 52, а, образца «No powder 30 min» – в серии шлифов на рисунке 49, б

Ожидаемо, шлифованная сторона кристалла, отожженного с аут-диффузией в окружающую атмосферу в течение 30 мин, гораздо сильнее обеднена по Li_2O по сравнению с полированной стороной того же кристалла. Однако на рисунке также хорошо видно, что у второго кристалла, полированная сторона которого была обращена в сторону сапфировой оснастки, значения $C_{\text{Li}_2\text{O}}$ у обеих поверхностей имеют близкие значения. Это подтверждает сделанное в § 14 предположение о том, что сапфировая оснастка может усиливать аут-диффузию из обращенной в ее сторону поверхности кристалла.

Рассмотрим теперь влияние на профиль концентрации Li_2O , формируемый в кристаллах двухсторонней ин- и аут-диффузией (рисунок 68). При двухстороннем нанесении порошка LNс концентрационный профиль вблизи поверхностей слабо зависит от качества их обработки. По-видимому, ин-диффузионный процесс лимитируется не переносом лития не через поверхность, а через объем кристалла и (или) порошка. Интересно, что концентрация Li_2O при ин-диффузии падает до почти конгруэнтных значений в приповерхностном слое толщиной ≈ 5 мкм. Это расстояние не коррелирует с

толщиной приповерхностного вторично инвертированного домена, толщина которого для образца «LN two sides» составила ≈ 110 мкм (шлиф этого образца изображен на рисунке 58 снизу). Причиной этого спада может быть обеднение порошка LN при отжиге в течение 30 мин и, как следствие, начале аут-диффузии.

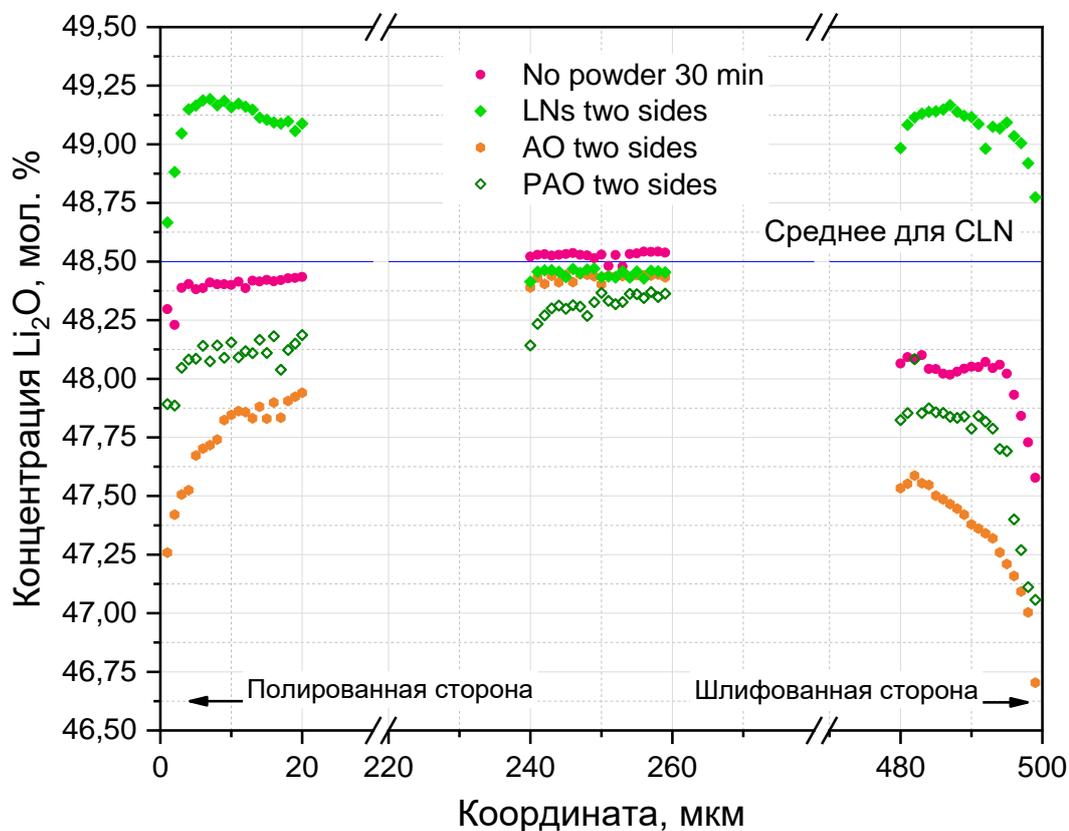


Рисунок 68 – Распределение концентрации Li_2O в приповерхностном слое и в объеме кристаллов, отожженных без в условиях симметричной ин- и аут-диффузии в течение 30 мин при 1150 °C; для сравнения дополнительно приведены точки, полученные для случая аут-диффузии в атмосферу

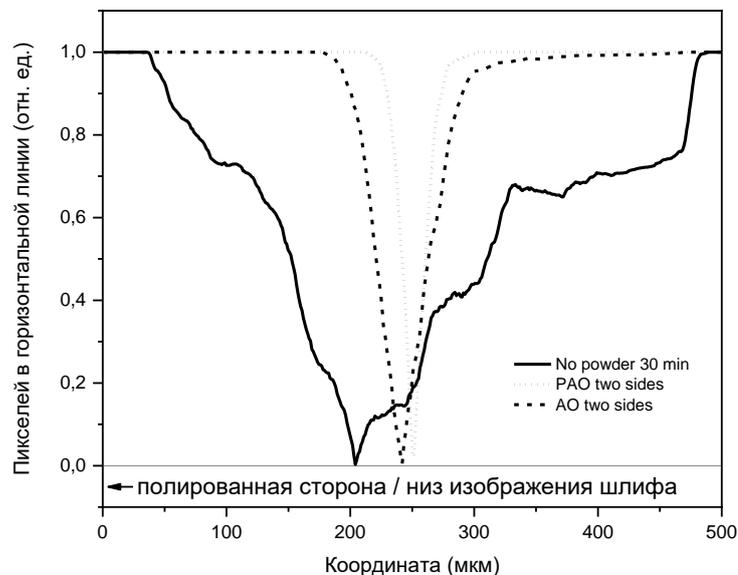
Для аут-диффузионного процесса с симметричными условиями (двухстороннее нанесение порошка АО или пористого оксида алюминия) характерно влияние обработки поверхности, аналогичное тому, которое наблюдалось в условиях аут-диффузии в окружающую атмосферу. Обеднение по литию возрастает в ряду «воздух – пористый Al_2O_3 – порошок АО». При этом само обеднение слабо влияет на морфологию доменной структуры: наиболее узкая переходная область наблюдается у образца, отожженного с пористым Al_2O_3 (рисунок 69). Возможно, на морфологию доменной стенки также оказывает влияние обеднение по Li_2O в области нахождения этой стенки. Так, в средней части образца, аут-диффузия из которого происходила в пористый Al_2O_3 и междоменная граница в котором более локализована, $C_{\text{Li}_2\text{O}}$ заметно ниже, чем в средней части образца с аут-диффузией в порошок АО.

Наибольший интерес представляют концентрационные профили образцов, для которых условия ин- и аут-диффузии были сильно несимметричными (односторонний контакт с порошками и пористым Al_2O_3 и бесконтактный отжиг). Результаты для этой группы образцов представлены на рисунке 70.

Заметной особенностью концентрационных профилей, полученных на образцах с условиями для односторонней ин-диффузии, является симметричный рост концентрации Li_2O на шлифованной грани. Важно, что хотя в одном случае шлифованная грань была ориентирована вниз в сторону оснастки, в другом – вверх от оснастки, оба кристалла демонстрируют выраженное увеличение $C_{\text{Li}_2\text{O}}$ в объеме вблизи шлифованной стороны. При этом в объеме сохраняется конгруэнтный состав, то есть обогащение по Li_2O происходит только в приповерхностном слое.



а



б

Рисунок 69 – а) обработанные изображения протравленных косых шлифов кристаллов LN Z-среза, отоженных в условиях двухсторонней аут-диффузии; б) нормированный разностный график для тех же шлифов

Т. к. в обоих опытах с ин-диффузией количество порошка LN было невелико, и весь он локализован в небольшом объеме под образцом / на образце, а все эксперименты проводились в печи большого объема на ничем не ограниченной вокруг сапфировой пластине, маловероятно насыщение шлифованной поверхности путем переноса через окружающую газовую фазу. Наоборот, во всех остальных экспериментах происходило активное обеднение шлифованной поверхности по Li_2O вследствие аут-диффузии, особенно при ориентировании этой поверхности в направлении сапфировой оснастки. Более того, вблизи шлифованной стороны образца «LN one side» сильно обогащенному по Li_2O

слою предшествует обедненный, толщиной несколько микрометров. Следовательно, симметризация концентрационного профиля Li_2O при ин-диффузии происходит *не извне*, а за счет *внутренних транспортных процессов*, происходящих внутри кристалла. Это утверждение хорошо коррелирует с тем фактом, что с увеличением времени выдержки ЛИДС во всех кристаллах смещается в середину пластины при асимметричной ин-диффузии.

Аналогичный процесс, по-видимому, наблюдается и при аут-диффузии. На рисунке 70 хорошо видно, что уменьшение концентрации $C_{\text{Li}_2\text{O}}$ на полированной стороне, контактировавшей с геттерирующим веществом или обращенной к нему, коррелирует с уменьшением концентрации на противоположной, шлифованной стороне. Действительно, на полированной стороне обеднение по Li_2O усиливается в ряду образцов «АО по contact – АО one side – PAO one side», и аналогичная тенденция наблюдается на шлифованной стороне.

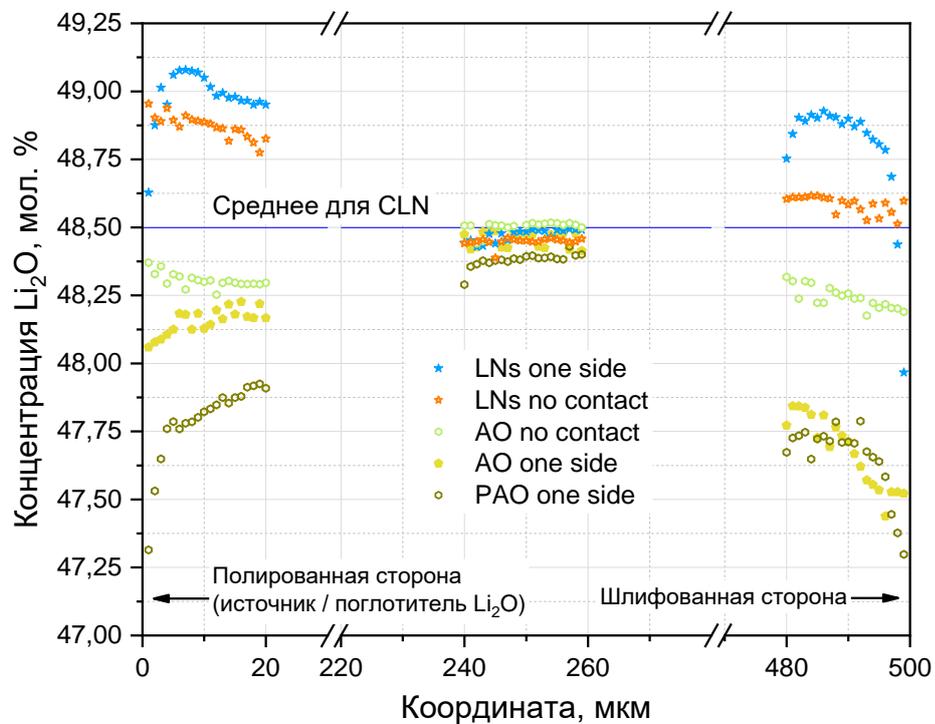


Рисунок 70 – Распределение концентрации в приповерхностном слое и в объеме кристаллов, отожженных без в условиях сильно несимметричной ин- и аут-диффузии при 1150 °С

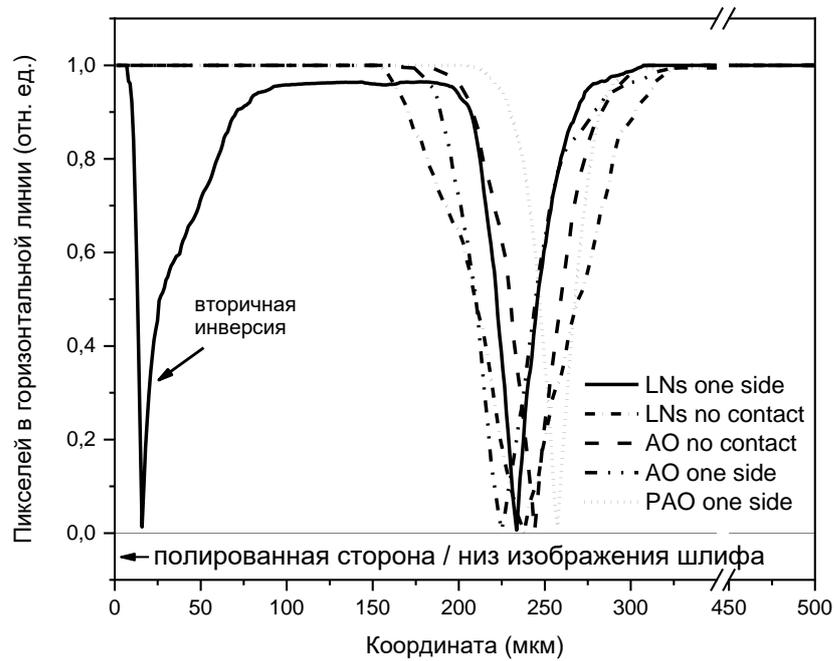
Интересно сравнить образец с аут-диффузией в окружающий воздух и образец с «бесконтактным» взаимодействием с порошком АО. В первом случае $C_{\text{Li}_2\text{O}}$ на шлифованной стороне уменьшается до 47,6 мол. % при почти неизменном значении на полированной стороне (так, как будто основное влияние на концентрационный профиль оказывает характер обработки поверхности, см. рисунок 68). Во втором же случае концентрации на противоположных гранях почти не отличаются: $C_{\text{Li}_2\text{O}}$ на полированной грани составляет $\approx 48,3$ мол. %, на шлифованной – $\approx 48,15$ мол. %. Таким образом, нанесение порошка способствует *ускоренному* выравниванию концентраций на противоположных сторонах кристалла.

Кристаллы, подвергнутые односторонней стимулированной ин- или аут-диффузии, ожидаемо имеют БС структуру (рисунок 65, а). Морфология доменной структуры в каждом образце соответствует тому материалу, который использовался в качестве источника или поглотителя Li_2O . Отметим, однако, некоторые характерные закономерности.

Во-первых, односторонний контакт кристалла с LNs приводит при 30-минутной выдержке к формированию вторично инвертированного домена со стороны нанесения указанного порошка. В то же время при бесконтактном переносе Li_2O даже отжиг с несколько более длительной выдержкой (40 мин.) не приводит к вторичной инверсии, однако переходная междоменная область при этом имеет более размытый вид. ЛИДС в обоих случаях лежит примерно посередине кристалла (рисунок 71, б).



а



б

Рисунок 71 – а) обработанные изображения протравленных косых шлифов кристаллов LN Z-среза, отожженных в условиях стимулированной односторонней ин- и аут-диффузии; б) нормированный разностный график для тех же шлифов (для большей наглядности на правой стороне графика сделан разрыв оси)

Во-вторых, даже незначительное обеднение по Li_2O , происходящее при бесконтактном взаимодействии с порошком АО, способно приводить к формированию высококачественной БС с ЛИДС посередине пластины и узкой переходной областью. По-видимому, основную роль в формировании БС играет не значение проекции на полярную ось градиента $C_{\text{Li}_2\text{O}}$ в приповерхностной области, а абсолютное значение обеднения по Li_2O .

В-третьих, использование пористого Al_2O_3 при одностороннем контакте позволяет получать наиболее высококачественные БК с узкой переходной областью.

Таким образом, природа стабилизации БС, формирующейся в LN при ин- или аут-диффузии с участием твердофазного источника или поглотителя Li_2O , неразрывно связана с самопроизвольной симметризацией концентрационного профиля в объеме кристаллов. Это явление опровергает принятое в литературе предположение о том, что БС может формироваться только за счет двухсторонней симметричной ин- и аут-диффузии.

§ 18. Междоменная переходная область в бидоменных кристаллах LN и LT

В § 7 было отмечено, что в монокристаллических пластинах LN и LT, особенно тонких (0,5 мм и менее), при коротких (менее получаса) выдержках выше точки Кюри БС может формироваться и в отсутствие каких-либо внешних полей и вообще технологических воздействий за счет трудно устранимых внутренних силовых полей (чаще всего градиента концентрации или температуры). Визуализируемая селективным травлением доменная структура в таком случае чаще всего содержит два приповерхностных макродомена с толщиной не более трети от общей толщины пластины и разделяющую эти домены т. н. полидоменную переходную область (см. рисунок 30). В случае, когда формирование БС осуществляется целенаправленно, доменная стенка, разделяющая макродомены, тем не менее, почти никогда не является полностью заряженной на всей своей площади, а зигзагообразно «флуктуирует» вокруг некоторой линии. При этом зачастую эту доменную стенку окружают отдельные мелкие домены, которые можно также отнести к переходной области.

Разность суммарных объемов доменов противоположного знака в тонком слое, параллельном плоскости кристаллической пластины, непрерывно изменяется в полидоменной переходной области при изменении координаты вдоль толщины пластины. ЛИДС, соответствующая слою, в котором объемы разноименных доменов равны, находится обычно посередине переходной области.

С фундаментальной точки зрения переходная область является той частью объема кристалла, в которой внутренне или внешнее поле было в процессе охлаждения ниже некоторого порогового значения, необходимого для формирования макроскопического домена БК. Следовательно, полидоменная структура в этой области близка к равновесной.

Подбирая технологические параметры термообработки и конфигурации ячейки для отжига, можно полностью избавиться от полидоменной структуры в переходной области. С макроскопической

точки зрения это соответствует наличию достаточно высоких значений внутренних силовых полей в той части кристалла, где образуется невыгодная с точки зрения электростатики заряженная доменная стенка. Важно отметить, что в данном случае идет речь лишь о некотором эффективном аналоге электрического поля, так как любое макроскопическое внутреннее электрическое поле в LN должно достаточно быстро экранироваться (см. уравнение (13.1)). Таким образом процессы формирования переходной полидоменной области в БК, её морфология, ширина и характер составляющих ее доменных стенок тесно связаны с физикой образования БС.

В приложениях переходная область ухудшает рабочие характеристики устройств на основе БК. При этом, уменьшение максимального перемещения при использовании БК в качестве актюатора (или понижение напряжения в режиме датчика) приблизительно квадратично зависит от толщины переходного слоя, т. к. в уравнения ПЭ биморфа толщина слоя, задающего одно из направлений поперечной деформации входит в квадрате (см. [462] и главу 4).

Рассмотрим, как зависит ширина переходной области от условий термообработки выше точки Кюри для некоторых типов отжигов.

В кристаллах, прошедших термообработки выше точки Кюри с аут-диффузией в окружающий воздух, с ростом времени выдержки переходная полидоменная область сначала расширяется, занимая в случае выдержки длительностью 3.. 5 мин более 70 % площади шлифа, а затем постепенно сужается. На рисунке 72 схематически изображено изменение ширины переходной области при увеличении длительности термообработки. Видно, даже после 90 мин выдержки при 1150 °С доменная структура не стабилизируется до конца, хотя количество полидоменных включений сильно уменьшается (ср. с рисунком 49). При выдержке такой длительности вторичная инверсия доменной структуры происходит сверху и снизу шлифа. Ширина вторично инвертированного домена уже достигает 9 мкм сверху и снизу шлифа. На графике не приведены значения ширины переходной области для этих тонких приповерхностных доменов, т. к. их граница почти не осциллирует и во всех точках имеет угол с вектором спонтанной поляризации, близкий к 90° (см. пример на рисунке 50).

При стабилизации доменной структуры с помощью сред, изменяющих условия ин- или аут-диффузии, ширина переходной области уменьшается относительно случая, когда аут-диффузия происходит в окружающий воздух (рисунок 73). При этом с увеличением времени выдержки кристалла выше точки Кюри уменьшение переходной области выражено не так сильно.

Действительно, уже при коротких выдержках количество полидоменных включений резко уменьшается, а доменная стенка, разделяющая приповерхностные макродомены, становится менее «изрезанной». Этот факт, очевидно, следует и из простого визуального анализа протравленных шлифов. Однако предлагаемый количественный анализ позволяет констатировать, что в отличие от случая аут-диффузии в воздух ширина переходной области с увеличением выдержки меняется слабо. Следовательно, действие обнаруженной стабилизации происходит уже при минимальной по времени выдержке, роль увеличения длительности отжига лишь в том, чтобы стабилизированная междоменная область оказалась в нужном положении в объеме кристалла.

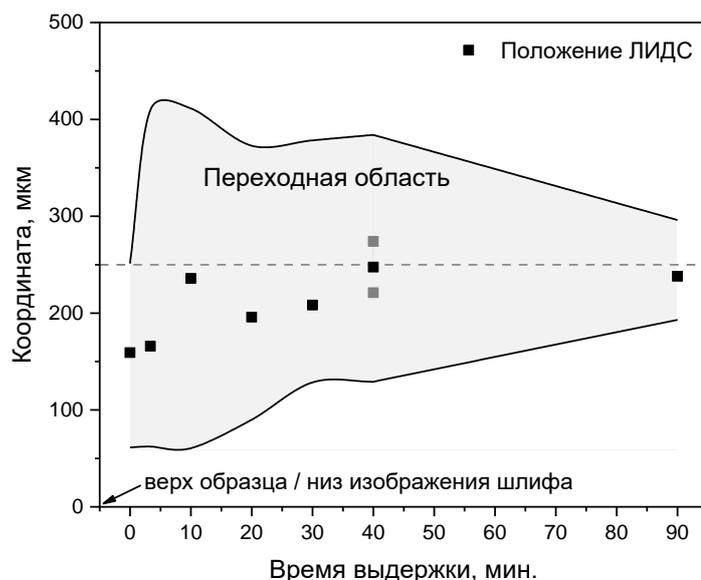
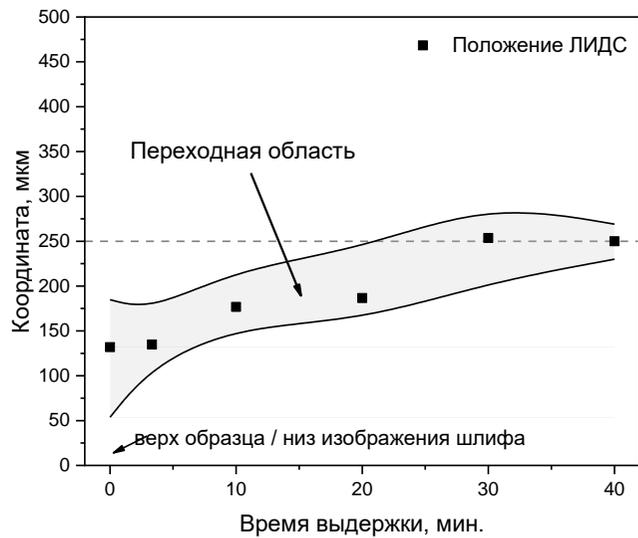


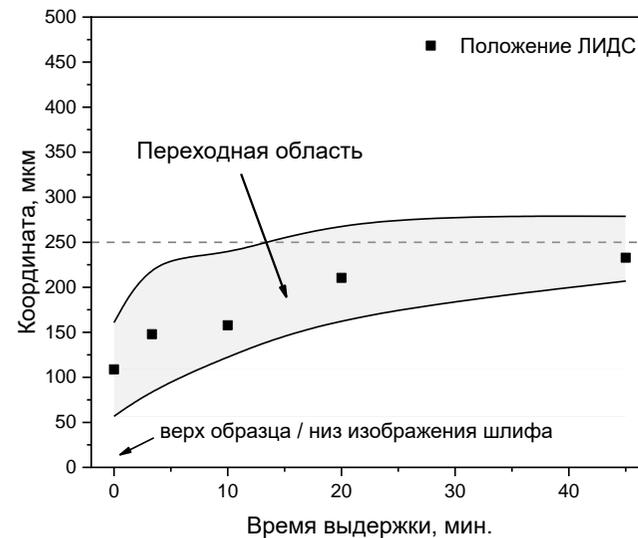
Рисунок 72 – Изменение ширины переходной области с ростом времени выдержки кристаллов при 1150 °С с аут-диффузией в окружающую газовую фазу (воздух); края переходной области рассчитаны как горизонтальные линии, на которых количество пикселей, соответствующих основному домену, уменьшатся до 95 % от полного количества пикселей в слое; сплошные линии получены путем интерполяции экспериментальных данных В-сплайном; смысл серых точек и черной точки для времени выдержки 40 мин аналогичен приведенному на рисунке 45

В целом, ширина переходной области меньше в кристаллах Z-среза, чем в кристаллах $Y+128^\circ$ -среза, и меньше при аут-диффузии Li_2O в АО, чем при ин-диффузии из LNs. Первое наблюдение объясняется тем, что проекция силового поля, формируемого при изменении концентрации Li_2O на полярную ось в кристаллах повернутого среза меньше. Второе – тем, что отжиг в контакте с порошком LNs, по-видимому, является более комплексным процессом, чем просто ин-диффузия Li_2O в кристалл. Очевидно, что при термообработке происходит не только перераспределение лития между кристаллом и порошком LNs, но также и потеря его обоими веществами вследствие аут-диффузии, особенно при больших временах отжига. Это, в частности, подтверждается наличием приповерхностного обеднения по C_{Li_2O} у кристаллов с двух- и односторонним нанесением порошка LNs (см. рисунок 70).

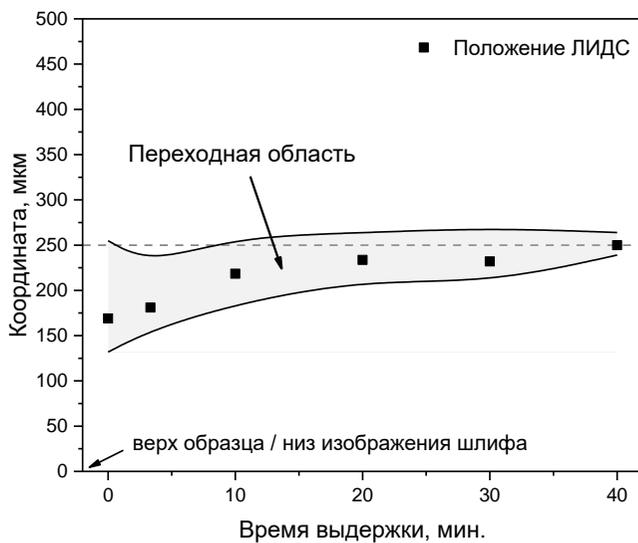
Зависимости ширины полидоменной области от времени выдержки для различных вариантов отжигов обобщены на рисунке 74. Аналогичные зависимости были получены для двухстороннего нанесения порошков, однако качественно они близки к описанным выше, поэтому здесь не приводятся для краткости.



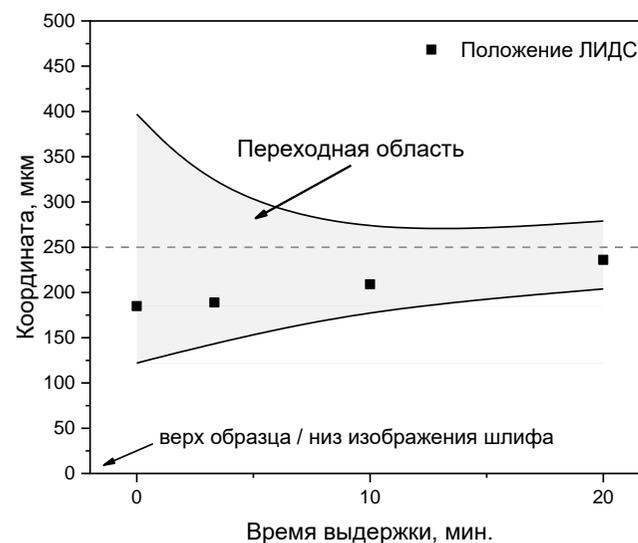
а



б



в



г

Рисунок 73 – Зависимость ширины переходной области от времени выдержки кристаллов при 1150 °С для односторонней аут-диффузии Li₂O в порошок АО (а, б) и односторонней ин-диффузии из порошка LNs (в, г) для кристаллов Z-среза (а, в) и Y+128°-среза (б, г)

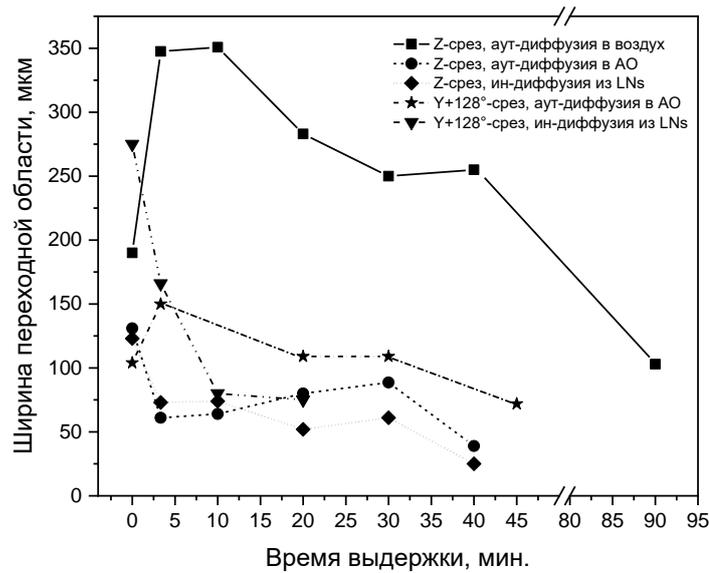


Рисунок 74 – Зависимости ширины переходного междоменного слоя от времени выдержки для различных вариантов ин- и аут-диффузии Li_2O

Интересно сравнить полученные результаты с данными, ранее исследованными на косых шлифах кристаллов LN $Y+128^\circ$ - и Z-среза и LT Z-среза, прошедших отжиг в неоднородном тепловом поле с охлаждением через точку фазового перехода. Данный технологический процесс можно считать модельным с точки зрения изучения процессов формирования БС, так как позволяет сформировать как макродомены значительного объема, так и переходную область между ними. Макро- и микроскопическое строение полидоменной переходной области изучалось по анализу протравленных шлифов и методом PFM.

В качестве исходных кристаллов использовались коммерческие пластины монодоменного LN конгруэнтного состава $Y+128^\circ$ -среза толщиной 0.5 мм с односторонней оптической полировкой. Из исходных пластин вырезали заготовки площадью $10 \times 20 \text{ мм}^2$, длинная сторона параллельна кристаллографической оси x . БС формировали при помощи отжига в печи светового нагрева в атмосфере азота сверхвысокой чистоты с использованием светопоглощающих кремниевых экранов по методике, подробно описанной в работе [353]. Полученный БК разрезали в средней области пластины и приготавливали полированный косой шлиф таким образом, чтобы его ориентация была максимально близкой к ориентации Z-среза. После этого шлиф утоняли до толщины 100..150 мкм. Схема приготовления образца для исследования методом PFM представлена на рисунке 75. Обезжиренные в этиловом спирте образцы приклеивали проводящей серебряной пастой к медной пластинке, служившей нижним электродом при исследовании в СМП.

Визуализацию топографии поверхности и доменной структуры проводили методом PFM на зондовой нанолaborатории Ntegra Prima (NT-MDT, Россия). Вертикальная компонента ПЭ отклика (сигнал $\text{Mag} \times \text{Cos}$) была получена в контактном режиме путем приложения переменного напряжения амплитудой 5 В и частотой 150 кГц на проводящий зонд из карбида вольфрама марки NSG10/W2C (типичная заявленная производителем частота собственных колебаний кантилеверов серии NSG10 равна

– 240 кГц, жесткость 35 Н/м, радиус кривизны – 20 нм), скорость сканирования составляла 0,3 Гц. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Травление ниобата лития проводили в смеси азотной и плавиковой кислот в объемном соотношении 2 : 1 согласно методике, описанной в [50].

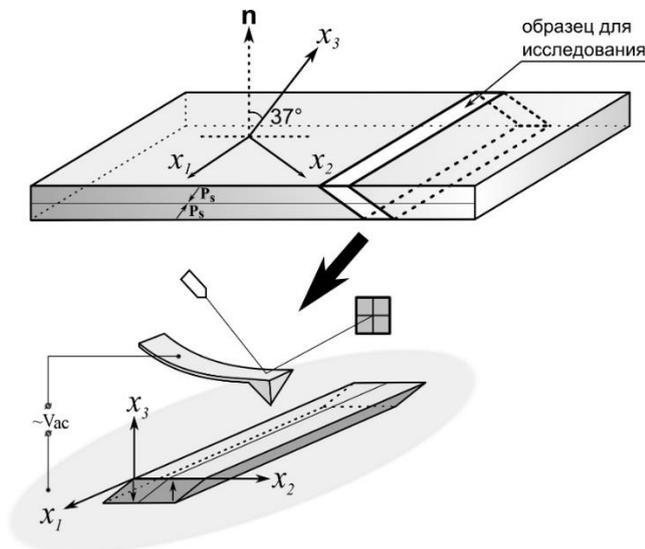


Рисунок 75 –Схема приготовления образца косо́го шлифа для исследования методом силовой микроскопии пьезоотклика

При анализе экспериментальных данных, полученных в результате исследования косых шлифов, необходимо учитывать увеличение масштаба всех изображений в направлении x_2 , связанное с углом среза шлифа, а также тот факт, что кристаллографический срез шлифа отличается от среза исходной пластины. В данном случае угол шлифа подбирался таким образом, чтобы направление оптической оси было максимально близким к перпендикулярному к плоскости шлифа. Поэтому на всех изображениях доменной структуры, приведенных ниже, направление вектора спонтанной электрической поляризации сегнетоэлектрических доменов можно считать нормальным к плоскости рисунка.

Общий вид участка междоменной области представлен на рисунке 76. Структура имеет полидоменный характер, расстояние между отдельными доменами составляет от 20 до 100 мкм. Мелкие домены имеют в сечении форму, близкую к овальной, крупные имеют границу неправильной волнистой формы. При травлении мелкие не травящиеся области поглощаются активно растравливаемым окружением (верхняя часть рисунка) и поэтому их концентрация, определяемая картиной травления, может быть несколько заниженной. Наибольшая ширина переходной области на изображениях косых шлифов составляет приблизительно 400 мкм. Таким образом, с учетом значения угла шлифа, равного примерно 40° , реальная максимальная протяженность междоменной области в $1/\sin(40^\circ)$ меньше измеренной и составляет около 260 мкм.

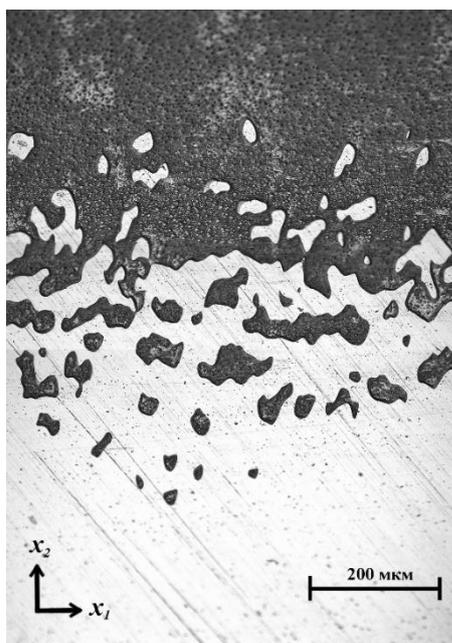


Рисунок 76 – Общий вид участка междоменной области протравленного косого шлифа БС

Междоменная область имеет слоистое строение, ширина доменов вдоль направления x_1 составляет 100.. 200 мкм, вдоль направления x_2 – 10.. 60 мкм (с учетом угла шлифа). Отсюда можно сделать вывод о некоторой анизотропии роста доменов относительно кристаллофизических направлений x_1 и x_2 .

При детальном исследовании 180° -ной заряженной доменной границы участка кристалла ниобата лития методом СМП получены изображения топографии (рисунок 77 (а)) и доменной структуры, на которых видны периодические микродомены вблизи макродоменной границы (рисунок 77 (б)). Сравнение профилей сечений (линии А – Б) показывает, что визуализированные микродомены не являются артефактом и или следствием влияния поверхности на пьезоотклик (рисунок 77 (в)). На изображении топографии проявляются только царапины, связанные с полировкой поверхности кристалла (среднеквадратичная шероховатость поверхности составляет 3 нм). Микродомены имеют форму клиньев длиной до 3,5 мкм и максимальной шириной 200 нм с углом при вершине 2° . Некоторые из микродоменов, пересекая доменную стенку, меняют знак, образуя «шахматную» структуру, как это изображено на рисунке 77 (г) и (д).

Природа возникновения микродоменов связана с объемными двух- и трехмерными дефектами, например дислокациями. Известно, что микродомены могут закрепляться на краевых дислокациях, например, при переключении доменной структуры внешним электрическим полем [452]. Так как формирование доменной структуры в приведенном выше эксперименте происходило при температуре СФП, можно предположить, что рост доменов происходил по направлению от поверхности в объем (поверхность охлаждается быстрее). Вероятно, при распространении макродоменной структуры к центру пластины происходило закрепление доменных стенок на несовершенствах решетки (т. н. «пиннинг») с последующим формированием на этих участках инверсных доменов. Картина с инверсией инверсии микродомена при пересечении макроскопической доменной стенки, хорошо заметной на рисунке 77 (г), качественно отличается от переключения доменной структуры внешним полем (исследовано автором

диссертации в работе [256] совместно с коллегами). Именно, приложение внешнего электрического поля к поверхности, например, от кантилевера зондового микроскопа, вызывает локальное переключение доменной структуры только внутри одного из доменов (иглообразный домен распространяется только до макроскопической доменной стенки). Следовательно, формирование вышеописанной шахматной структуры происходило в иных условиях (при высоких температурах), когда макроскопической доменной стенке мог накапливаться вторичный заряд, способный переключить структуру в соседнем макродомене.

Т. к. коммерчески доступные срезы LT, близкие к $Y+128^\circ$ -срезу LN отсутствуют, сравнение междоменных областей LN и LT проводилось на кристаллах Z-срезов, поляризованных методом отжига в неоднородном тепловом поле. Все образцы ниобата лития вырезались из коммерчески доступных пластин Z-среза конгруэнтного состава с необработанной после резки були поверхностью. Пластины танталата лития вырезали из массивного монокристалла. Ориентация и обработка поверхности вырезанных кристаллов были такими же, как и для образцов ниобата лития. Исходные размеры исследованных образцов составляли $10 \times 10 \times 1 \text{ мм}^3$. БС формировали в процессе внешнего светового отжига в инфракрасной импульсной печи согласно по аналогичной методике, что и в случае кристаллов $Y+128^\circ$ -среза. Поперечные срезы для исследования методом PFM ориентировали так, чтобы неполярное направление X было перпендикулярно плоскости образца, а ось Z находилась в плоскости. Таким образом, исследовалась только латеральная компонента ПЭ отклика. Данные при сравнительном исследовании междоменных областей в LN и LT были получены в контактном режиме путем приложения к кантилеверу марки PPP-NCH (частота собственных колебаний равна 330 кГц, жесткость – 42 Н/м, радиус кривизны – 10 нм) переменного напряжения амплитудой 5 В и частотой 150 кГц, скорость сканирования составляла 0,3 Гц. Все измерения проводились при комнатной температуре.

На рисунке 78 представлены фрагменты панорамных снимков протравленных косых шлифов БС, сформированных в монокристаллах LN и LT методом фотонного отжига. В кристалле LN край пластины имеет монодоменное строение, которое постепенно переходит в бидоменное на расстоянии около 2 мм от левого (на изображении) торца кристалла. В LT подобного эффекта не наблюдается: граница макродоменов залегает в середине кристаллической пластины по всей ее длине. Возможные причины краевой монодоменизации в LN обсуждаются ниже. Вторым очевидным отличием является более резкое строение междоменной границы в кристалле LT по сравнению с LN – переходная полидоменная область в танталате лития узкая или отсутствует вообще.

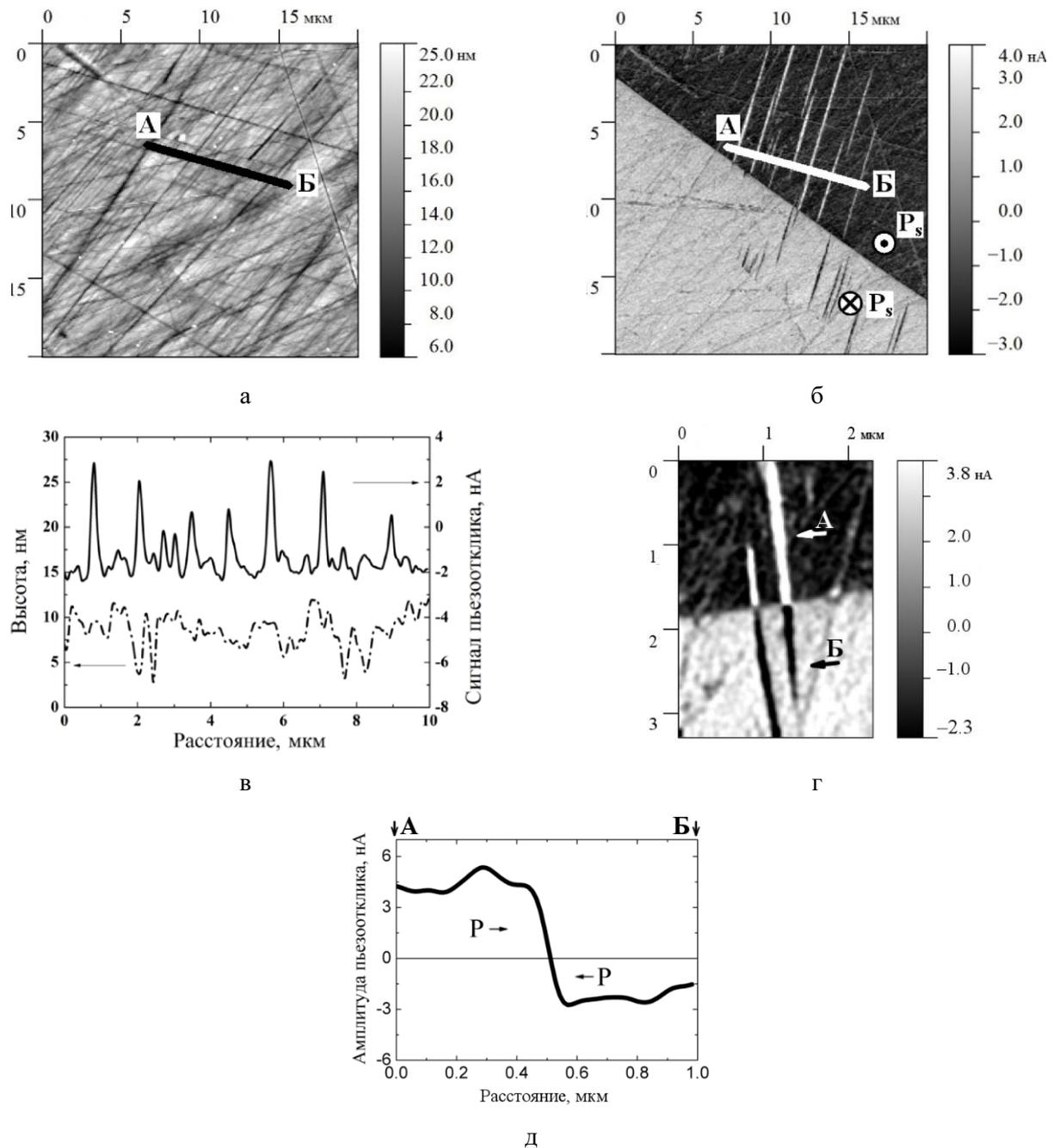


Рисунок 78 – (а) топография и (б) доменная структура с включениями микродоменов на границе 180°-ной доменной стенки; (в) профили сечений топографии и сигнала пьезоотклика вдоль линии А–Б (в); (г) PFM-скан пары клиновидных микродоменов и (д) изменение сигнала пьезоотклика в продольном сечении А–Б микродомена на рисунке (г)

На рисунке 79 представлены увеличенные изображения междоменных областей протравленных БС в LN и LT. Междоменная граница в кристалле ниобата лития неровная, содержит множество включений доменов противоположной ориентации размером 20..150 мкм и представляет собой полидоменную область шириной от 100 мкм до 300 мкм. Более детальное исследование междоменной области танталата лития показывает, что она также имеет полидоменное строение, однако размеры

мелких включений не превышают 10 мкм. Сама граница более резкая, чем в LN: ширина приграничной полидоменной области не превышает 40 мкм.

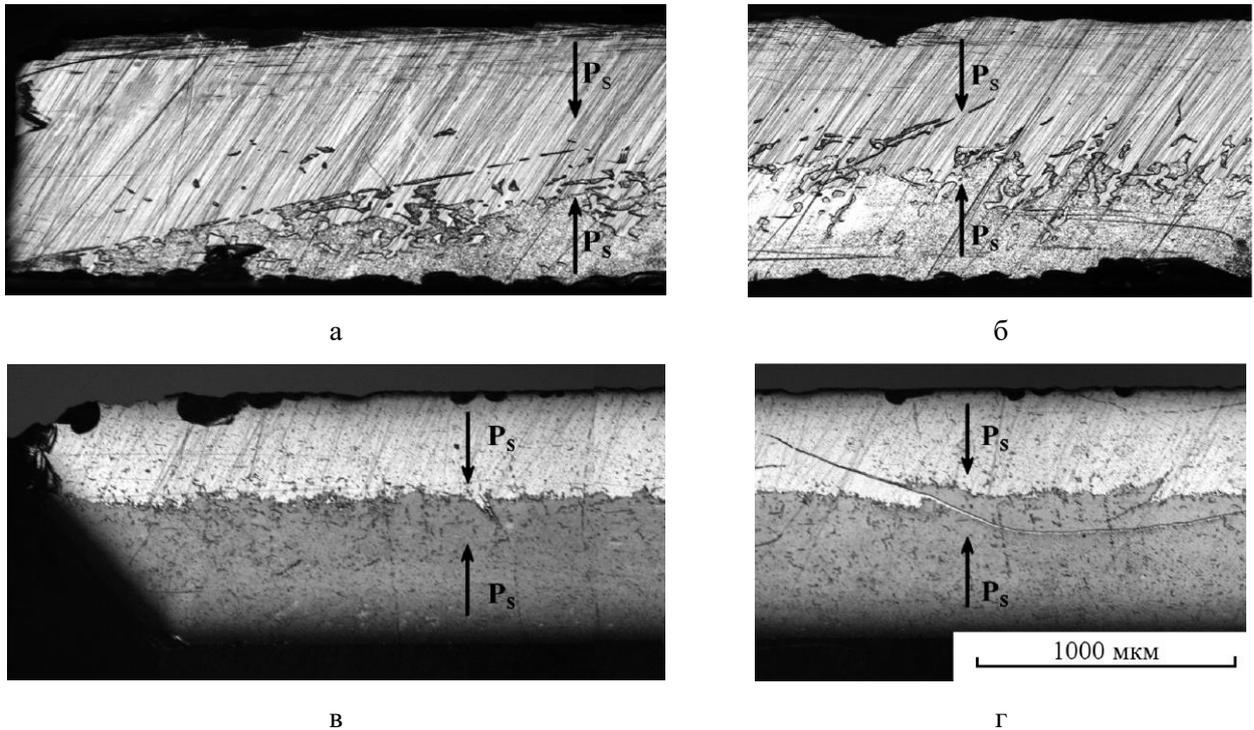


Рисунок 78 – Изображения фрагментов протравленных косых шлифов БС в монокристаллах Z-среза LN (а, б) и LT (в, г) в области края (а, в) и середины (б, г) пластины (оптическая микроскопия).

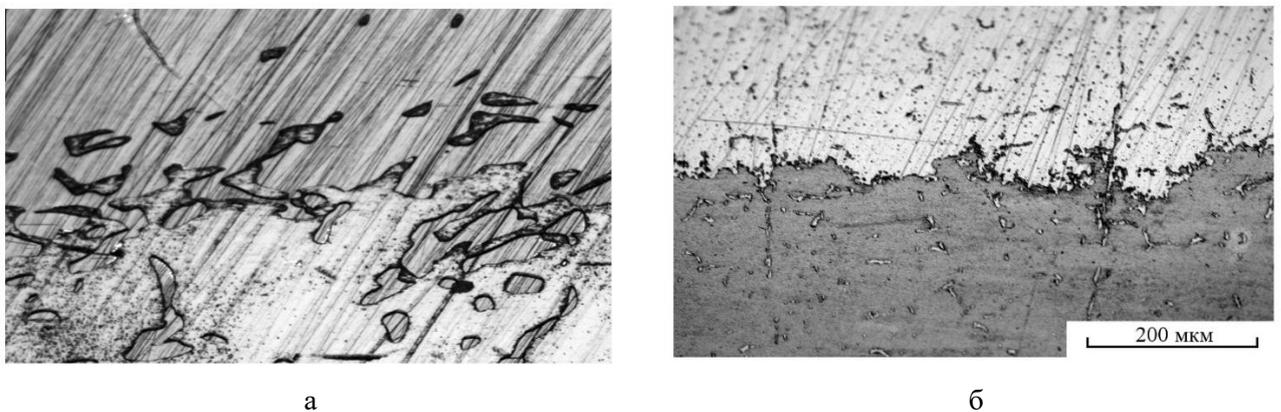


Рисунок 79 – Фотографии протравленных шлифов в области междоменной переходной области в кристаллах LN (а) и LT (б) (собственный результат)

Анализ изображений, полученных в латеральной моде PFM, также показывает значительное различие в строении междоменных областей в кристаллах LN и LT (рисунок 80). Ширина переходного полидоменного слоя на полученных изображениях составляет около 120 мкм в LN (для сравнения в кристалле $Y+128^\circ$ -среза ширина составила 200 мкм вдоль оси y) и 20.. 25 мкм в LT. Хотя граница в обоих кристаллах имеет неправильное, ломаное строение, характерные размеры неровностей в кристаллах LN

почти в 5 раз больше, чем в LT. Междоменную границу в танталате лития обрамляют мелкие, вытянутые нормально к границе домены длиной 5.. 15 и шириной 2.. 5 мкм. В LN подобные микродомены возле междоменной границы не обнаружены.

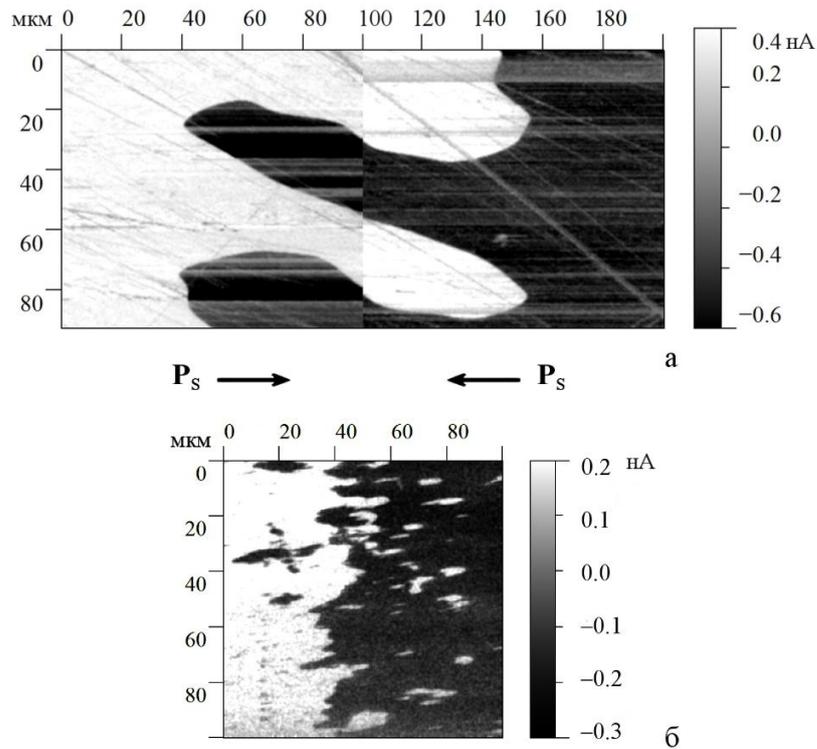


Рисунок 80 – PFM-изображения междоменной области БК Z-среза ниобата лития (а) и танталата лития (б); наличие продольных полос на изображении (а) является артефактом и может быть связано с появлением локального заряда на поверхности образца [463]

При детальном рассмотрении междоменной области в БС в ней обнаруживаются узкие протяженные цепочки (в LN) и линии (в LT) доменов, прорезающие макроскопические домены противоположного знака (рисунок 81). Хотя направления цепочек (линий) не совпадают в разных областях в пределах одного кристалла и не могут быть ассоциированы с определенным кристаллографическим направлением, существует тенденция к расположению их вдоль междоменной границы под небольшим углом к ней (от 10° до 30°).

Цепочки доменов в ниобате лития имеют длину до 1 мм и проявляются в виде контраста «протравленный домен на нетравленном фоне» (рисунок 81 (а)). Длины отдельных доменов в LN варьируются от 50 мкм до 300 мкм. В танталате лития обнаружены протяженные узкие домены длиной до 3 мм, проявляющиеся как в виде контраста «нетравленный домен на протравленном фоне», так и наоборот (рисунок 81 (б)). Ширина вытянутых доменов как для LN, так и для LT не превышает 10 мкм. Отметим, что селективное травление ниобата лития протекает более активно, чем травление танталата лития, и отсутствие нетравленных цепочек «положительных» сегнетоэлектрических доменов на поверхности образцов LN может быть связано с травлением их окружающим «отрицательным» фоном.

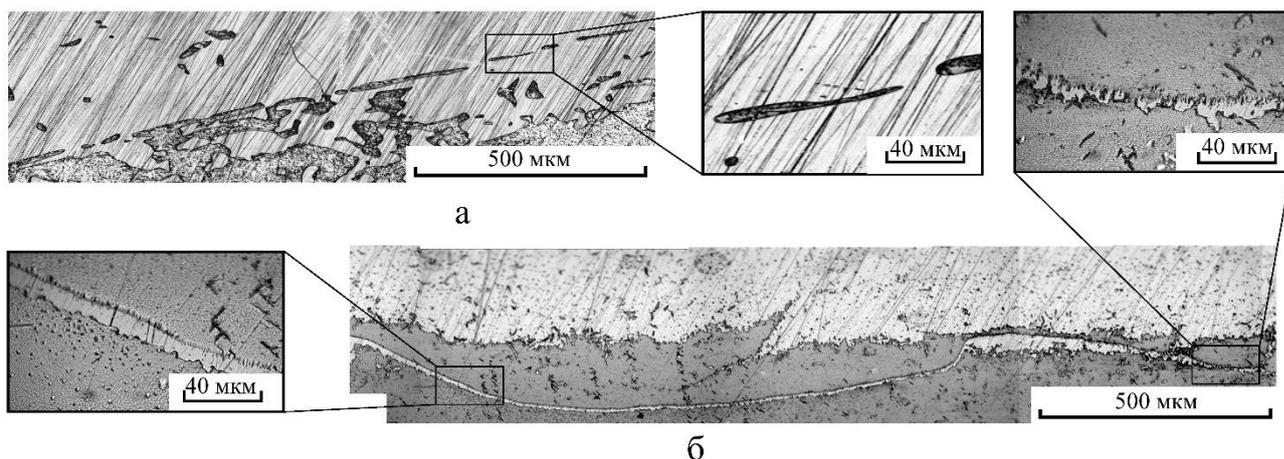


Рисунок 81 – Цепочки и линии (слои) доменов в БК LN (а) и LT (б) (оптическая микроскопия)

Так как исследованные образцы представляли собой лишь отдельные сечения кристаллов, нельзя исключить того, что протравленные линии и цепочки в объеме представляют собой слоистые домены противоположного знака внутри макродоменов, образующих БС.

При использовании метода отжига в неоднородном тепловом поле переход через точку Кюри в сегнетоэлектрической пластине реализуется в отсутствие внешнего электрического поля, и поэтому формируемая доменная структура целиком определяется полями внутренними, которые так или иначе зависят от множества факторов, в том числе от характера теплового поля, концентрации носителей заряда и дефектности кристалла. Необходимо также учитывать, что в ходе бидоменизации температура в той или иной точке образца зависит не только от координаты, но и изменяется во времени. Поэтому переход через температуру Кюри и, как следствие, возникновение спонтанной поляризации происходят в различных областях пластины не одновременно. Это приводит к тому, что зарождающиеся при фазовом превращении параэлектрик–сегнетоэлектрик домены при охлаждении прорастают в направлении градиента температуры. Любые флуктуации теплового поля во времени или по объему образца могут влиять на картину распределения доменов.

В частности, наличие краевого эффекта в пластине ниобата лития (рисунок 78 (а)) может быть объяснено аномалией распределения температуры, вызванной следующей причиной. Конструктивной особенностью рабочей ячейки для формирования БС в кристаллах методом внешнего светового нагрева является наличие узких сапфировых полос-прокладок между кристаллом и непрозрачными экранами [353]. Обычно прокладки размещаются по краям кристаллической пластины, а основная площадь кристалла отделена от экранов прослойкой азота. Следовательно, тепловые поля на краю и посередине кристалла в процессе формирования БС различны, что вызывает появление описанного краевого эффекта. Отсутствие краевого эффекта в БК LT можно связать с меньшей чувствительностью этого материала к асимметрии теплового поля в ходе процесса бидоменизации вследствие значительно более низких температур отжига.

Напряженность внутреннего электрического поля зависит от объемного градиента температуры и посередине пластины в области экстремума температуры близка к нулю. Значительная концентрация свободных носителей заряда в LN при температуре Кюри приводит, по-видимому, к экранированию внутреннего поля в середине кристалла и, как следствие, образованию полидоменной области. Температура Кюри танталата лития почти вдвое меньше, в момент фазового перехода параэлектрик– сегнетоэлектрик он обладает достаточно низкой проводимостью, и внутреннее электрическое поле при прочих равных обстоятельствах в нем экранируется меньше. Этим объясняется более узкая междоменная область в БС, сформированных в кристаллах LT.

Появление границ типа НН или ТТ требует значительных энергетических затрат в связи с кулоновским отталкиванием одноименно заряженных стенок образующихся доменов. Однако при формировании БС в середине пластины внутреннее электрическое поле практически равно нулю, следовательно, и в LN, и в LT образуется энергетически более выгодная междоменная граница неправильной формы с локальным строением «голова-к-хвосту». Наличие тонких слоев в окружении доменов противоположного знака может являться следствием локальных флуктуаций теплового поля внутри образца или закрепления разрастающихся в процессе поляризации доменов на протяженных дефектах кристаллической решетки.

Несмотря на различие физических причин формирования БС в кристаллах LN при диффузионном отжиге и при отжиге в неоднородном тепловом поле, наблюдается сильное сходство между морфологией переходной области среди образцов, отожженных с аут-диффузией Li_2O в окружающую атмосферу, и образцов, быстро охлажденных в окрестности точки Кюри. В связи с этим возникает вопрос – не является ли формирование БС в двух этих различающихся по своей сути процессах следствием одного и того же механизма?

Маловероятно, что при аут-диффузионной термообработке на воздухе, проводившейся в массивной и инертной муфельной печи, в кристалле существовали значительные градиенты температуры. С другой стороны, нагрев LN до точки Кюри в экспериментах с охлаждением кристаллов в неоднородном тепловом поле во всех экспериментах сопровождался химическим восстановлением кристаллов, то есть активной аут-диффузией не только Li_2O , но и кислорода. Следовательно, разумно предположить, что формирование БС во втором случае могло быть следствием именно диффузионных процессов при нагреве.

Однако это предположение опровергается тем, что во втором случае нагрев до точки Кюри происходит гораздо быстрее (порядка 30 минут), а выдержка не превышает 1 минуты. При этом ЛИДС в этих кристаллах находится вблизи средней линии шлифа, и ее положение слабо зависит от толщины кристаллической пластины. Поэтому можно сделать вывод, что природа формирования БС в диффузионном отжиге и отжиге с охлаждением в неоднородном тепловом поле различная.

§ 19 Модель формирования бидоменной структуры в условиях необдородного распределения концентрации лития

Обобщим некоторые важные наблюдения, сделанные в §§ 14 – 18.

1. Существует зависимость знака доменной структуры от типа диффузии Li_2O в приповерхностном слое (ин- или аут-).
2. Даже при одностороннем нанесении источника или геттера для Li_2O происходит формирование симметричного профиля концентрации Li_2O на противоположной грани.
3. В глубине объема кристалла состав практически не изменяется и остается конгруэнтным.
4. Профили распределения $C_{\text{Li}_2\text{O}}$ по толщине зависят от типа наносимого на них вещества.
5. При симметричной ин- и аут-диффузии имеется некоторое влияние шероховатости поверхности и используемой в эксперименте оснастки на характер распределения Li_2O по толщине кристалла.
6. Длительная выдержка, особенно в условиях симметричной ин-диффузии Li_2O приводит к формированию в приповерхностном слое вторично инвертированного домена.

Заметим также, что температура Кюри T_N увеличивается с приближением состава к стехиометрическому. Это значит, что при охлаждении в однородном тепловом поле первыми через температуру Кюри проходят обогащенные по Li_2O слои кристалла, т. е. в кристаллах, с обеднением приповерхностного слоя по Li_2O рост доменной структуры начинается в глубине объема, а в кристаллах с обогащением приповерхностного слоя – наоборот, у поверхности.

Ранее в § 13 было отмечено, что формирование БС при СФП в кристаллах с неоднородным распределением концентрации Li_2O не может быть связано с макроскопическим электрическим полем, т. к. высокая электропроводность приводит к достаточно быстрому экранированию. Следовательно, поле внутри образца равно нулю, а плотности заряда одинакового знака на противоположных гранях равны. Подвижные электроны не способны сформировать постоянное поле, способное упорядочить катионную подрешетку при СФП.

Рассмотрим типичный концентрационный профиль, полученный для случая аут-диффузии Li_2O при двухстороннем нанесении порошка АО (образец «АО two sides», рисунок 68). Согласно [191, 455] концентрационный профиль в случае двухсторонней аут-диффузии может быть описан уравнением (13.5) (см. § 13). Видоизменив это уравнение так, чтобы оно позволяло аппроксимировать экспериментальные результаты аут-диффузии с небольшой асимметрией, получим следующую нелинейную регрессионную модель:

$$C_{\text{Li}_2\text{O}}(z) = C_0 + \Delta C_1 \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{r_1}\right) + \Delta C_2 \operatorname{erfc}\left(\frac{h-z}{r_2}\right) \quad (19.1)$$

где h – толщина образца, задаваемая явно (в данном случае 500 мкм),

C_0 , ΔC_1 , ΔC_2 , r_1 и r_2 – регрессионные коэффициенты, индексу «1» соответствует полированная сторона (начало координат), индексу «2» – шлифованная сторона.

координата z направлена по нормали к плоскости кристаллической пластины.

Регрессионную задачу решали методом доверительного интервала (Trust-Region Algorithm) в среде MATLAB 2020a. Полученные значения регрессионных параметров для указанного экспериментального результата составили: $C_0 = 48.43 \%$, $\Delta C_1 = -1 \%$, $r_1 = 34,57$ мкм, $\Delta C_2 = -1,472 \%$, $r_2 = 42,76$ мкм. Результаты аппроксимации и график абсолютных отклонений экспериментальных данных от регрессионной зависимости представлены на рисунке 82.

Сравнивая формулы (13.5) и (19.1), получим выражение для оценки эффективного коэффициента диффузии Li_2O в приповерхностной области:

$$D_{\text{Li}_2\text{O}} = \frac{r^2}{4\tau} \quad (19.2)$$

Подставив в уравнение (19.2) значения r_1 и r_2 , а также время диффузии, равное 30 мин., получим эффективные коэффициенты диффузии при 1150°C , равные $1,66 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ и $2,54 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ для полированной и шлифованной сторон соответственно. Эти значения хорошо согласуются с коэффициентом диффузии лития, рассчитанным для этой же температуры с использованием констант из таблицы 5 (от $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ до $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ в зависимости от уровня обеднения кристалла по Li_2O). Несколько меньшее значение, полученное из данных аппроксимации связано, по-видимому, с тем, что процесс лимитируется также скоростью транспорта Li_2O через поверхность в порошок АО. Тем не менее, близость значений по порядку величины свидетельствует о применимости уравнения (19.1) для аппроксимации экспериментальных точек. Результаты для других образцов, прошедших отжиг в аут-диффузионных условиях, дают несколько меньшие значения регрессионных коэффициентов r_1 и r_2 . Для двухсторонней стимулированной аут-диффузии в пористый Al_2O_3 этот факт можно объяснить значительным вкладом переноса через газовую фазу (из-за неплотного соприкосновения с кристаллом пластинки геттера). Случай односторонней аут-диффузии, как и случай ин-диффузии должен, очевидно, описываться другой, более сложной регрессионной моделью, учитывающей внутренние транспортные процессы симметризации концентраций Li_2O на противоположных сторонах кристалла, а также (при отжиге с LNs) обеднение по Li_2O самого порошка.

В целом, дальнейшие рассуждения могут быть распространены на любой известный профиль концентрации Li_2O . Однако из-за хорошего согласования экспериментальных данных с достаточно простой регрессионной функцией (19.1) расчеты и оценки ниже будут проиллюстрированы именно на основе концентрационного профиля образца «АО two sides».

Предлагаемое объяснение формирования бидоменной структуры основано на предположении, что в отсутствие внешних электрических полей и тока через образец в момент СФП рост доменов происходит вследствие внутренних процессов, которые можно разделить на два этапа – образование «затравочных» доменов и их дальнейшее распространение. При дальнейшем изложении используется Li-вакансионная модель дефектной структуры (см. уравнение (3.9)). В целом аналогичные рассуждения могут быть проведены для смешанной и Nb-вакансионной моделей, однако в целом результаты будут близки. Далее будет показано, что эффект формирования БС может быть объяснен последовательным встречно направленным ростом доменов за счет полей микроскопических.

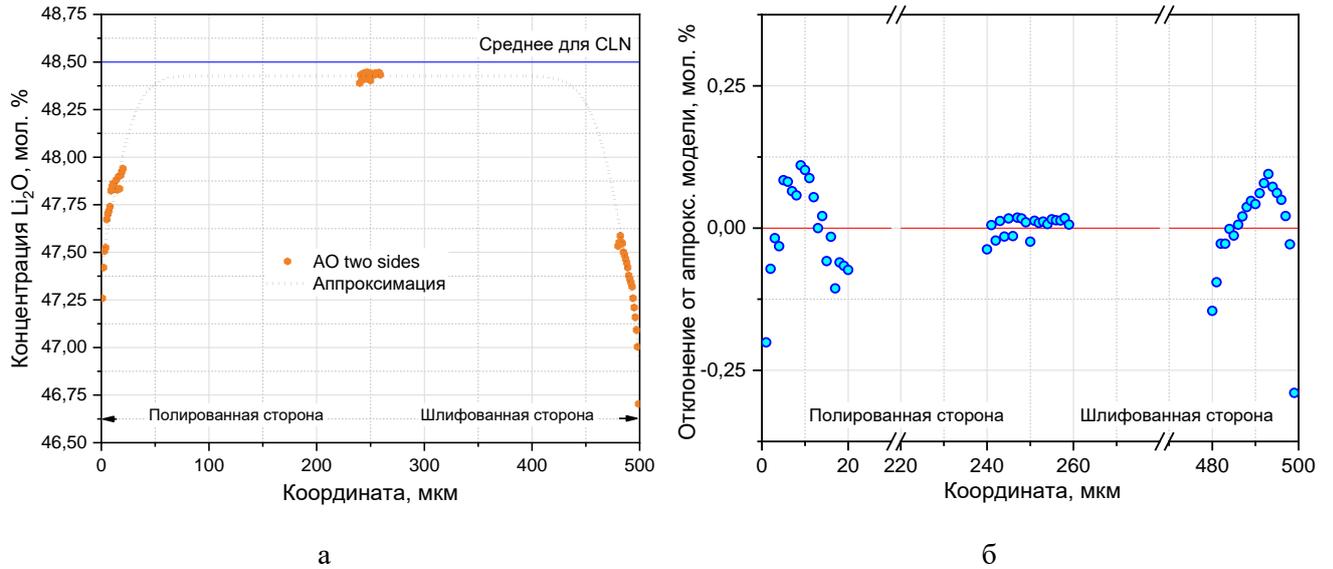


Рисунок 82 – а) аппроксимация моделью (19.1) экспериментальных значений состава в различных точках торца образца, прошедшего отжиг с двухсторонним нанесением порошка АО с выдержкой при 1150 °С в течение 30 мин; б) значения отклонений результатов аппроксимации от экспериментальных точек

Химическая формула LN в рамках Li-вакансионной модели имеет вид $\text{Li}_{1-5\chi}[\text{V}'_{\text{Li}}]_{4\chi}\text{Nb}[\text{Nb}^{\bullet}_{\text{Li}}]_{\chi}\text{O}_3$, где $\chi = \frac{1-2C_{\text{Li}_2\text{O}}}{5-2C_{\text{Li}_2\text{O}}}$. На одну гексагональную элементарную ячейку приходится 6 формульных единиц LN.

Тогда объемная концентрация вакансий в кристалле будет составлять:

$$n_{V_{\text{Li}}} = 4\chi N_{\text{Li}} = 4\chi \cdot \frac{6}{V_{\text{hex}}} = \frac{24}{V_{\text{hex}}} \cdot \frac{1-2C_{\text{Li}_2\text{O}}}{5-2C_{\text{Li}_2\text{O}}} \quad (19.3)$$

где V_{hex} – объем гексагональной элементарной ячейки;

$N_{\text{Li}} = \frac{6}{V_{\text{hex}}}$ – концентрация литиевых октаэдров в стехиометрическом кристалле.

Строго говоря, V_{hex} является линейной функцией от $C_{\text{Li}_2\text{O}}$ (см. формулу (5.5)). Однако так как относительное изменение V_{hex} невелико в пределах области гомогенности, будем считать $V_{\text{hex}} = \text{const} = 318,5312 \text{ \AA}^3$. Концентрационный профиль вакансий в кристалле, рассчитанный из данных регрессионной модели для образца «АО two sides» в единицах на кубический сантиметр, представлен на рисунке 83.

В обедненной по литию элементарной ячейке, содержащей как минимум одну литиевую вакансию, формируется диполь, направленный от V'_{Li} к ближайшему незаполненному структурному октаэдру. Один диполь может быть образован в некотором объеме ΔV в случае, если в этом объеме окажется хотя бы одна вакансия. Рассмотрим объем кристалла, ограниченный в плоскости пластины одним кислородным треугольником, а вдоль полярной оси вытянутый на расстояние Δz . Объем такого параллелепипеда составит $\Delta V = \frac{\sqrt{3}}{2} a_{\text{hex}}^2 \Delta z$. Условие формирования диполя в объеме ΔV может быть записано как:

$$\Delta V \cdot n_{V_{Li}} \approx 1 \quad (19.4)$$

Отсюда следует, что

$$\Delta z = \frac{2}{\sqrt{3}n_{V_{Li}}a_{hex}^2} = \frac{c_{hex}}{12\sqrt{3}\chi} = \frac{c_{hex}}{12\sqrt{3}} \frac{5 - 2C_{Li_2O}}{1 - 2C_{Li_2O}} \quad (19.5)$$

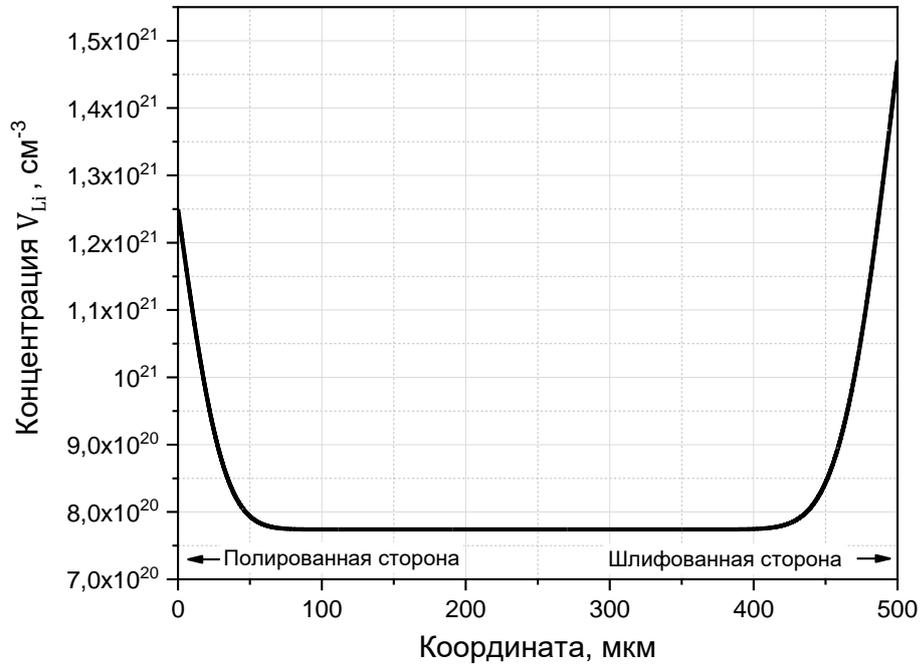


Рисунок 83 – Профиль концентрации литиевых вакансий по толщине, рассчитанный для образца «AO two sides»

Подставляя в (36) значения C_{Li_2O} , рассчитанные с помощью уравнения (32) для координат $z = 0$ мкм и $z = 500$ мкм, получим $\Delta z(0) = 4$ нм и $\Delta z(500) = 3,4$ нм в окрестности полированной и шлифованной поверхностей соответственно. Следовательно, в среднем в каждой цепочке ..., {Nb, □, Li}, ..., вытянутой вдоль полярной оси, на расстоянии 3,4.. 4 нм от поверхности найдется хотя бы одна литиевая вакансия. График зависимости Δz от координаты вдоль толщины кристаллической пластины представлен на рисунке 84.

Рисунок 85 иллюстрирует процесс доменообразования в условиях обеднения приповерхностного слоя по Li_2O . Каждая литиевая вакансия будет создавать затравочный дипольный момент P_{V-Li} . Учитывая чисто ионный характер связи лития в решетке и локализацию электрона на V_{Li} , а также приблизительное расстояние между V_{Li} и ближайшим пустым кислородным октаэдром, равное $c_{hex}/3$ (рисунок 85, слева снизу), можно записать:

$$P_{V-Li} = \frac{e_0 c_{hex}}{3}, \quad (19.6)$$

где $e_0 = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – элементарный заряд.

Дипольный момент P_{V-Li} частично компенсируется дипольным моментом P_{Nb}^1 , направленным в противоположную сторону и имеющим начальную координату примерно в той же точке. Этот дипольный

момент связан со смещением иона Nb по направлению к V_{Li}' под действием кулоновской силы. Будем полагать, что смещение иона Nb от центра октаэдра в этом случае составляет $\Delta a_{Nb} = 0,35 \text{ \AA}$. Ион Nb связан с кислородным октаэдром ковалентно-ионной связью.

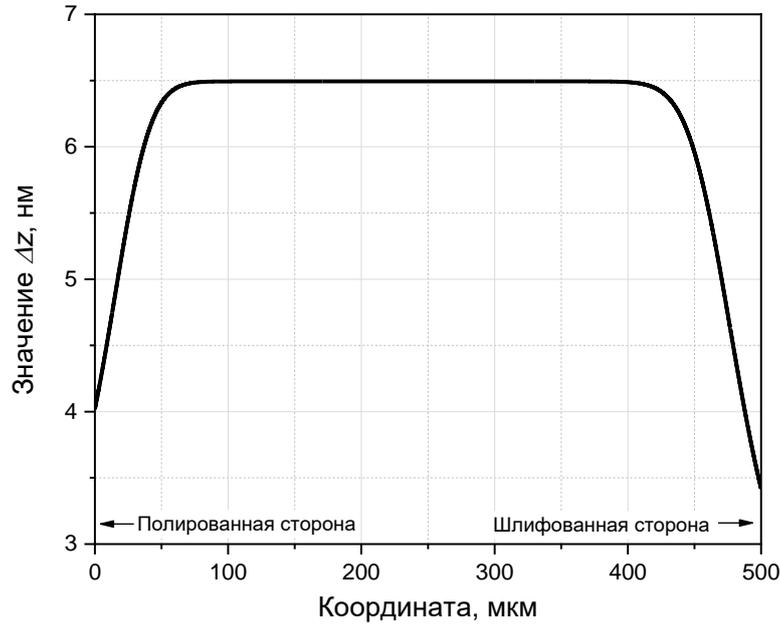


Рисунок 84 – Зависимость длины Δz октаэдра, содержащего хотя бы одну литиевую вакансию в объеме $\Delta V = \frac{\sqrt{3}}{2} a_{hex}^2 \Delta z$, от координаты по толщине кристаллической пластины, рассчитанная для образца «АО two sides» для образца

Чтобы оценить величину дипольного момента P_{Nb}^1 , необходимо рассчитать эффективный заряд иона. Пользуясь данными, приведенными в таблице 4, запишем отношение вкладов смещений ниобия и лития от их centrosимметричных позиций в общую спонтанную поляризацию кристалла, как $\frac{P_S^{Nb-O}}{P_S^{Li-O}} = \frac{43,1}{21,6} = 2$. Тогда, учитывая, что величина спонтанной поляризации пропорциональна дипольному моменту одной элементарной ячейки, а смещение иона лития от ближайшей кислородной плоскости составляет $\Delta a_{Li} = 0,7 \text{ \AA}$, получим $\frac{P_S^{Nb-O}}{P_S^{Li-O}} = \frac{\ell \cdot e_0 \cdot \Delta a_{Nb}}{e_0 \cdot \Delta a_{Li}} = \frac{\ell \cdot 0,35}{0,7} = 2$, откуда следует, что $\ell = 4$, т.е. эффективный заряд иона ниобия равен $4e_0$. Тогда дипольный момент P_{Nb}^1 составит:

$$P_{Nb}^1 = 4 \cdot 3,5 \cdot 10^{-11} \cdot e_0, \quad (19.7)$$

Учитывая, что оба диполя имеют одинаковую координату (середины отрезков между зарядами почти совпадают), можно определить напряженность поля E_{res} , порождаемое диполями P_{V-Li} и P_{Nb}^1 , в ближайшем вдоль оси Z кислородном слое, разделяющем октаэдры с 50 %-ной вероятностью нахождения

¹ Значение при комнатной температуре, см. § 2. Это значение – консервативная верхняя оценка, т. к. при температуре СФП локальный минимум энергии для иона Nb может находиться гораздо ближе к центру октаэдра

иона Li в парафазе. Расстояние до этого слоя составляет $3c_{hex}/4$ (рисунок 85, посередине). Результирующая напряженность поля будет определяться из разности полей отдельных диполей как:

$$E_{res} = E_{V-Li} - E_{Nb}^1 = \frac{P_{V-Li} - P_{Nb}^1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty} \cdot \left(\frac{4}{3c_{hex}}\right)^3 = \quad (19.8)$$

$$= \frac{e_0 \left(\frac{c_{hex}}{3} - 4 \cdot 3,5 \cdot 10^{-11}\right)}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty} \cdot \left(\frac{4}{3c_{hex}}\right)^3 = \frac{4,12 \cdot 10^8}{\epsilon_\infty} \text{ В/м}$$

где $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая постоянная,

ϵ_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость LN.

При температурах вблизи СФП высокочастотная диэлектрическая проницаемость LN не превышает 10 (рисунок 86). Ниже будет получено $\epsilon_\infty \approx 8,66$, что может считаться верхней оценкой. Используя это значение, получим $E_{res} = 4,76 \cdot 10^7$ В/м.

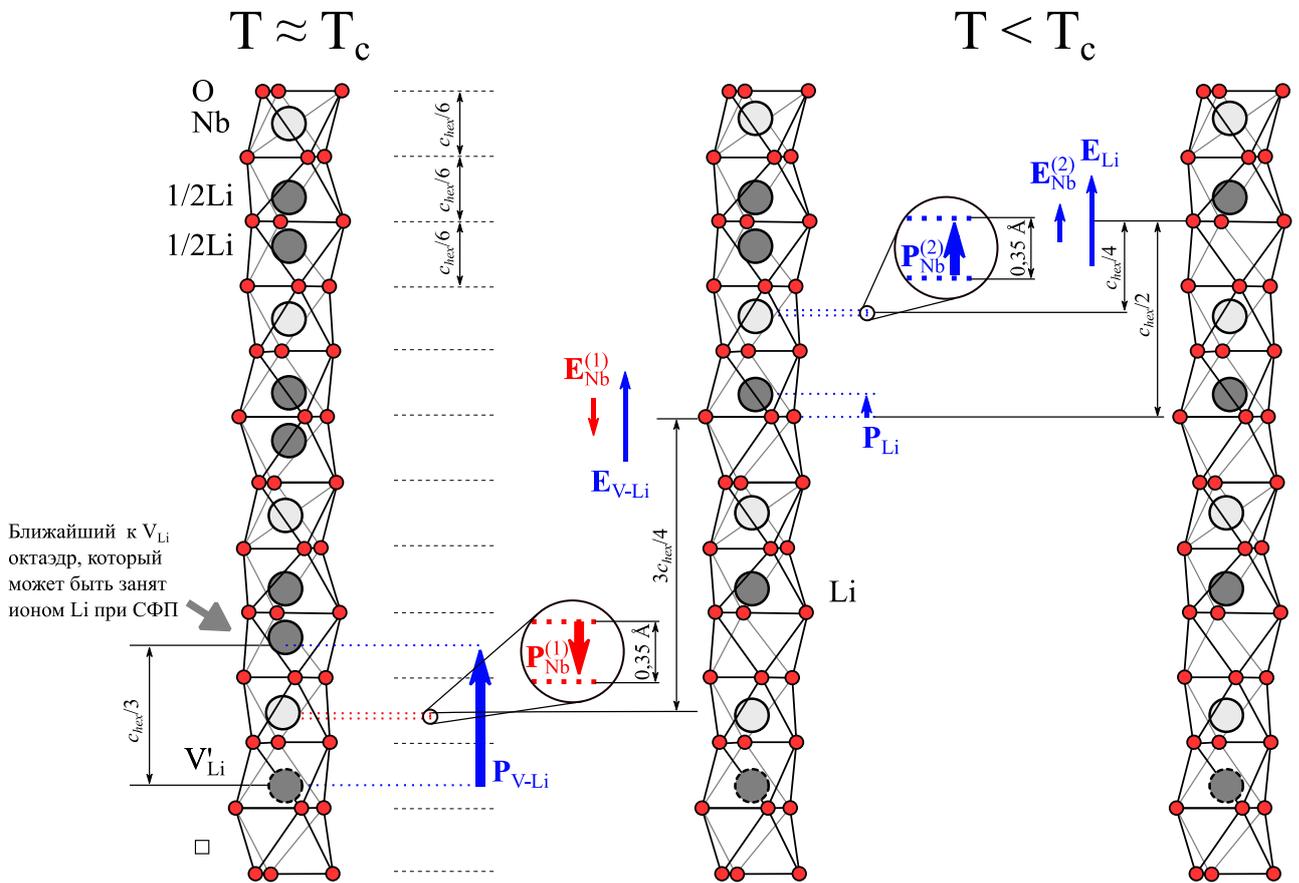


Рисунок 85 – Формирование затравочного диполя при СФП и рост доменов при дальнейшем охлаждении

Действие рассчитанного результирующего электрического поля E_{res} заключается в понижении потенциального барьера перехода иона Li в октаэдр в направлении электрического поля и, наоборот, увеличивает потенциальный барьер для перехода в направлении против поля.

При фазовом переходе типа «порядок-беспорядок» катионы находятся в состоянии динамического разупорядочения по двум эквивалентным позициям, разделенным потенциальным барьером. Высоту

потенциального барьера для катионной подрешетки можно оценить следующим образом. Температуре Кюри соответствует исчезновение центра симметрии кристаллической структуры, то есть статистической неразличимости двух возможных положений Li в соседних кислородных октаэдрах и неразличимости двух возможных положений Nb относительно центра симметрии собственного кислородного октаэдра¹. Из того, что разупорядочение происходит для обеих подрешеток при одной и той же температуре следует, что энергетический барьер можно оценивать по вероятности заселения положений любого из сортов ионов. Так как наличие разупорядочения литиевой подрешетки не вызывает сомнений, произведем расчет для вероятностей заселения ионами Li двух соседних октаэдров.

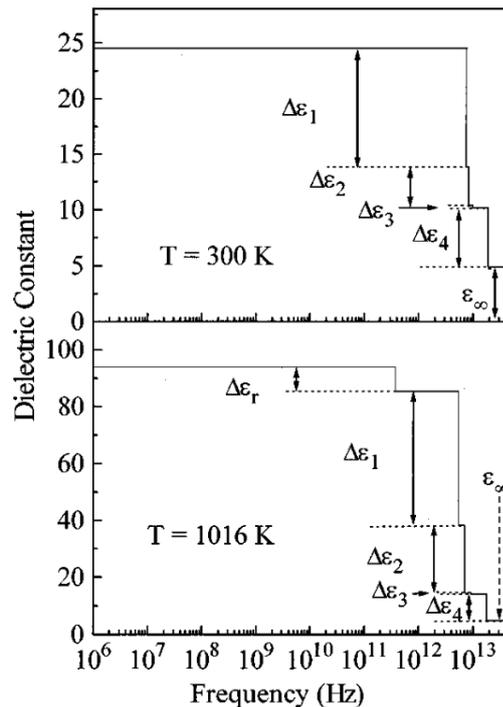


Рисунок 86 – Схематическое представление частотной зависимости диэлектрической проницаемости LN для температур 300 К и 1016 К; для каждой температуры ступенями указаны вклады в диэлектрическую проницаемость релаксационной диффузной моды ($\Delta\epsilon_r$), фоновых поперечных мод A_1 (TO_i) ($\Delta\epsilon_i$) и электронной составляющей (ϵ_∞) [464]

Пусть общая концентрация октаэдров, в которых способен размещаться ион Li, составляет примерно $N_\square = \frac{12 \cdot C_{Li_2O}}{V_{hex}}$, где C_{Li_2O} выражено в долях единицы. При низких температурах эти ионы занимают октаэдры, соответствующие тому или иному направлению спонтанной поляризации в

¹ Говорить о двух различных выше точки Кюри положениях иона Nb можно в случае, если ниобиевая подрешетка испытывает переход «порядок-беспорядок». В § 2 было отмечено, что наличие динамического разупорядочения и, как следствие, потенциального барьера для иона Nb в параэлектрической фазе остается под вопросом. Согласно *ab initio* расчетам, проведенным в работе [115], потенциальный барьер между эквивалентными положениями Nb в собственном октаэдре может быть даже выше, чем потенциальный барьер между эквивалентными положениями Li в соседних октаэдрах. Это, тем не менее, не влияет на общий ход дальнейших рассуждений, если относить потенциальный барьер для катионной подрешетки к формульной единице $LiNbO_3$ в целом.

сегнетоэлектрическом домене. При повышении температуры площадь кислородного треугольника, разделяющего соседние пустой и заполненный ионом Li октаэдры, увеличивается, а высота энергетического барьера, разделяющего октаэдры, наоборот, понижается. Некоторое количество ионов Li стохастически «диффундирует» в соседний свободный октаэдр. Концентрация таких ионов зависит от температуры и составляет

$$n_{Li_{\square}}(T) = N_{\square} \exp\left(-\frac{W(T)}{k_B T}\right), \quad (19.9)$$

где $W(T)$ – зависящая от температуры высота энергетического барьера для Li.

Для оценки высоты барьера при температуре Кюри нет необходимости расчета вида зависимости $W(T)$. Действительно, СФП характеризуется тем, что количества ионов Li, занимающих «свой» и соседний октаэдры, равны друг другу, т. е. должно выполняться условие:

$$\frac{n_{Li_{\square}}}{N_{\square}} = \frac{1}{2} = \exp\left(-\frac{W(T_c)}{k_B T_c}\right), \quad (19.10)$$

откуда высота потенциального барьера при температуре Кюри ($T_c = 1413$ К для конгруэнтного кристалла LN и $T_c = 875$ К для конгруэнтного кристалла LT) составит:

$$W_{LN}(T_c) = k_B T_c^{LN} \ln 2 \approx 0,084 \text{ эВ} \quad (19.11)$$

$$W_{LT}(T_c) = k_B T_c^{LT} \ln 2 \approx 0,052 \text{ эВ} \quad (19.12)$$

Полученные значения хорошо согласуются с результатами, рассчитанными для катионных подрешеток в целом в работе [115].

Работа поля E_{res} в области потенциального барьера для иона Li составляет

$$\Delta W(\text{эВ}) = E_{res} \Delta a_{Li} = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}. \quad (19.13)$$

Таким образом, потенциальный барьер в направлении поля будет равен $(W - \Delta W)$, а в противоположном направлении $(W + \Delta W)$. Следовательно, при температуре Кюри концентрации ионов лития в соседних октаэдрах будут неодинаковы. В октаэдрах, соответствующих направлению спонтанной поляризации «по полю E_{res} » в среднем будет находиться

$$n_{Li \rightarrow} = n_{Li} \exp\left(-\frac{(W - \Delta W)}{k T_c}\right), \quad (19.14)$$

а направлению спонтанной поляризации «против поля E_{res} »

$$n_{Li \leftarrow} = n_{Li} \exp\left(-\frac{(W + \Delta W)}{k T_c}\right) \quad (19.15)$$

где $n_{Li \rightarrow}$ и $n_{Li \leftarrow}$ – количества ионов Li, занявших кислородные октаэдры так, чтобы результирующий дипольный момент формульной единицы $LiNbO_3$ был направлен по полю и против поля соответственно.

Разность этих двух значений составит примерно

$$\begin{aligned} n_{Li \rightarrow} - n_{Li \leftarrow} &= n_{Li} \left[\exp\left(-\frac{(W - \Delta W)}{k T_c}\right) - \exp\left(-\frac{(W + \Delta W)}{k T_c}\right) \right] = \\ &= n_{Li} \exp\left(-\frac{W}{k T_c}\right) \left[\exp\left(\frac{\Delta W}{k T_c}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta W}{k T_c}\right) \right] = \left[\frac{\Delta W}{k T_c} = 2,73 \cdot 10^{-2} \ll 1 \right] \approx \\ &\approx \frac{n_{Li}}{2} \left[1 + \frac{\Delta W}{k T_c} - 1 + \frac{\Delta W}{k T_c} \right] = n_{Li} \frac{\Delta W}{k T_c} = 2,73 \cdot 10^{-2} \cdot n_{Li} = 2,73 \% n_{Li} \end{aligned} \quad (19.16)$$

Получили, что в обедненной по Li приповерхностной области в каждой цепочке катионов ..., {Nb, □, Li}, ..., вытянутой вдоль полярной оси, на отрезке длиной от 3,4.. 4 нм найдется хотя бы одна литиевая вакансия, способная в среднем сделать «время» пребывания иона Li ближайшем октаэдре со спонтанной поляризацией «по полю E_{res} » на 2,73 % больше, чем в октаэдре со спонтанной поляризацией «против поля E_{res} ».

Дипольные моменты затравочных доменов «запускают» быстро распространяющийся рост доменов при переходе через температуру Кюри в процессе охлаждения кристалла. В каждой элементарной ячейке внутренние поля, выстраивающие дипольные моменты в одном направлении, формируются сонаправленными дипольными моментами P_{Li} и $P_{Nb}^{(2)}$ (рисунок 85, справа сверху). В данном случае ион Nb смещается в том же направлении, что и Li за счет кулоновского взаимодействия. Дипольный момент P_{Li} от иона Li, находящегося в октаэдре со спонтанной поляризацией по полю E_{res} , создает совместно с полем дипольного момента Nb в следующем ближайшем октаэдре напряженность поля $E_{struct} = E_{Li} + E_{Nb}^{(2)}$. Здесь слагающие поля рассчитываются, как:

$$E_{Li} = \frac{P_{Li}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_\infty} \left(\frac{2}{c_{hex}} \right)^3 = \frac{2e\Delta a_{Li}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_\infty} \left(\frac{2}{c_{hex}} \right)^3 = \frac{6,06 \cdot 10^8}{\varepsilon_\infty} \text{ В/м} \quad (19.17)$$

$$E_{Nb}^{(2)} = \frac{P_{Nb}^{(2)}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_\infty} \left(\frac{4}{c_{hex}} \right)^3 = \frac{2e\ell\Delta a_{Nb}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_\infty} \left(\frac{4}{c_{hex}} \right)^3 = \frac{9,67 \cdot 10^9}{\varepsilon_\infty} \text{ В/м} \quad (19.18)$$

Тогда окончательно будем иметь

$$E_{struct} = E_{Li} + E_{Nb}^{(2)} = \frac{1,03 \cdot 10^{10}}{\varepsilon_\infty} \text{ В/м} \quad (19.19)$$

Для непрерывного лавинообразного роста доменов при переходе через точку Кюри необходимо, чтобы вероятность переполяризации каждой следующей ячейки была близка к единице, т. е. должно выполняться условие:

$$\frac{n_{Li \rightarrow}}{n_{Li}} \approx 1 \quad (19.20)$$

Учитывая (19.14), получим, что выполнение условия (19.20) эквивалентно выполнению условия

$$\Delta W \approx W = kT_c^{LN} \ln 2 = 0,084 \text{ эВ} \quad (19.21)$$

Напряженность поля, совершающего такую работу над катионом Li, равняется $\frac{\Delta W}{\Delta a_{Li}}$. Приравнивая это значение к E_{struct} получим, что максимальное значение высокочастотной диэлектрической проницаемости ε_∞ , при котором будет происходить лавинообразный рост доменов, составляет

$$\varepsilon_\infty = 1,03 \cdot 10^{10} \cdot \frac{\Delta a_{Li}}{\Delta W} \approx 8,58 \quad (19.22)$$

Полученное значение хорошо согласуется с результатами работы [464] (см. рисунок 86), а также дает значение показателя преломления, равное приблизительно $n = \sqrt{\varepsilon_\infty} \approx 2,9$, что близко к показателям преломления при комнатной температуре (несколько выше их, что также позволяет говорить о верхней оценке: в действительности ε_∞ , вероятно, имеет несколько меньшее значение, т. е. описываемый лавинообразный рост доменов может происходить и при меньших напряженностях поля). Аналогичный расчет для LT дает схожие значения ($\varepsilon_\infty \approx 7,87$, $n \approx 2,8$).

При достаточно длительном отжиге междоменная граница стремится к середине образца по его толщине. В рамках предложенной модели это объясняется тем, что в процессе аут-диффузии в приповерхностных областях противоположных граней формируются вакансии в близких концентрациях, а скорости роста доменов с двух сторон одинаковы (вероятно, близки к скорости звука в кристалле). При ин-диффузии Li_2O в кристалл механизм формирования бидоменной структуры аналогичен рассмотренному, но с противоположным знаком.

Такое объяснение хорошо согласуется, например, с наблюдаемым ростом доменов в кристаллах LN и LT при протонном замещении. При таком технологическом процессе высокая концентрация приповерхностных точечных дефектов создается при низких температурах (около 230 °C), а формирование доменов происходит в окрестности точки СФП. Отжиг для формирования бидоменной структуры методом протонного замещения осуществляют путем импульсного нагрева, т. к. при использовании медленных муфельных печей для этих целей резкий пространственный профиль неравновесной концентрации дефектов в приповерхностной области успевает сгладиться. «Скорость» распространения доменной стенки превышает коэффициент диффузии как ионов Li, так и протонов. Протонное замещение позволяет формировать дефектный приповерхностный слой даже в кристаллах LT, что затруднительно осуществить в условиях обычных термообработок при температурах порядка 1100 °C. Очевидно, что именно высокая концентрация электрически активных дефектов приводит к формированию бидоменной структуры. При протонном замещении также может происходить формирование доменов со вторичной инверсией, что дополнительно подтверждает сходство этого метода создания бидоменных кристаллов с диффузионным отжигом.

Глава 4. Некоторые аспекты практического применения бидоменных кристаллов LN и LT

Основным перспективным направлением применения БК являются биморфные механоэлектрические преобразователи для сенсоров и актюаторов. Характеристики таких биморфов зависят, в первую очередь, от ПЭ и эластомеханических свойств используемых кристаллов и их срезов. В настоящей главе приведены уравнения, описывающие связь между механической деформацией и электрическим полем в БК, а также дан краткий анализ кристаллографических срезов, обеспечивающих наилучшие характеристики монокристаллических биморфов. Описаны примеры практического использования БК, как предложенные в литературе, так и реализованные автором диссертации совместно с коллегами.

§ 20. Уравнения биморфа и выбор оптимального кристаллографического среза

По своим механоэлектрическим свойствам БК приближаются к идеальным биморфам. Смещение δ свободного конца идеального биморфа, состоящего из ПЭ слоев одинаковой толщины и зафиксированного в виде консоли с одной стороны, под действием электрического напряжения описывается уравнением [462]:

$$\delta = \frac{3}{2} d_{ij} V_{ext} \left(\frac{l}{t}\right)^2, \quad (20.1)$$

а угол α , на который отклоняется свободный конец такого биморфа, может быть рассчитан по формуле:

$$\alpha = 3d_{ij} V_{ext} \frac{l}{t^2}, \quad (20.2)$$

где d_{ij} – значение поперечного ПЭ модуля, соответствующего деформации расширения-сжатия в направлении, параллельном длинной стороне биморфа и перпендикулярном приложенному к пластине электрическому полю ($i, j = 1, 2, 3; i \neq j$),

V_{ext} – приложенное к кристаллу электрическое напряжение,

l – длина биморфной пластины,

t – толщина биморфной пластины.

В важном с практической точки зрения случае, когда к свободному концу биморфа приложена внешняя сила F , значение перемещения δ_F будет составлять:

$$\delta_F = \frac{3}{2} d_{ij} V \left(\frac{l}{t}\right)^2 - \frac{4s_{jj}^E}{w} \left(\frac{l}{t}\right)^3 F, \quad (20.3)$$

где s_{jj}^E – диагональный коэффициент матрицы упругих податливостей материала биморфа, измеренный при постоянном электрическом поле и связывающий механические напряжения и механические деформации в направлении, параллельном длинной стороне биморфа,

w – ширина биморфной пластины.

Уравнение (16) позволяет получить формулу для важной характеристики биморфа – блокирующей силы F_b , при приложении которой к свободному концу перемещение $\delta_F = 0$:

$$F_b = \frac{3}{8} \frac{d_{ij} V}{s_{jj}^E} \left(\frac{t}{l} \right) w \quad (20.4)$$

Следует отметить, что уравнения (20.1) – (20.4) хорошо описывают статические деформации и усложняются в случае, когда биморфный актюатор должен осуществлять перемещения с ненулевой частотой. Теория функционирования биморфов под действием изменяющегося во времени управляющего сигнала описана в работах [465, 466]. Не приводя громоздких выкладок, отметим лишь, что для увеличения диапазона рабочих частот и снижения потерь на поляризацию материала под действием переменного тока необходимо снижать электрическую емкость биморфа. При неизменной геометрии устройства это означает уменьшение значения диэлектрической проницаемости материала вдоль оси, совпадающей с направлением приложения управляющего электрического поля.

Напротив, смещение свободного конца последовательного биморфа, зафиксированного в виде консоли с одной стороны, вызывает возникновение между электродами на поверхности электрической разности потенциалов V_{ind} , равной [467]:

$$V_{ind} = \frac{d_{ij} \delta}{2s_{jj}^E \varepsilon_{ii}^T \varepsilon_0} \left(\frac{t}{l} \right)^2 \quad (20.5)$$

где ε_{ii}^T – статическая диэлектрическая проницаемость в направлении приложенного к пластине электрического поля, измеренная в изотермических условиях,

ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума.

Анализ уравнений (20.1) – (20.5) показывает, что для улучшения характеристик биморфов их необходимо изготавливать из материалов, для которых отношение $|d_{ij}/(s_{jj}^E \varepsilon_{ii}^T)| \rightarrow \max$. Близким по своей сути к этому отношению является поперечный КЭМС, характеризующий способность преобразовывать энергию механической деформации в запасенную электрическую энергию и рассчитываемый по формуле [468, 469]:

$$k_{ij} = \sqrt{d_{ij}^2 / (s_{jj}^E \varepsilon_0 \varepsilon_{ii}^T)} \quad (20.6)$$

Этот коэффициент важен с точки зрения резонансных применений БК и кристаллов с инверсными доменами, например, устройств сбора бросовой вибрационной энергии.

Следовательно, тот материал (или тот срез кристалла) имеет лучшие характеристики, у которого выше поперечный пьезомодуль, ниже податливость в направлении деформации (удлинения или сжатия) и меньше потери на реполяризацию (диэлектрическая проницаемость).

В уравнениях (20.1) – (20.6) целенаправленно не указаны числовые индексы в матричных коэффициентах, описывающих свойства материала. Действительно, анизотропная природа монокристаллов LN и LT оставляет достаточно много свободы для оптимизации характеристик биморфов на основе БК путем выбора наилучшего кристаллографического среза пластин для сенсоров и актюаторов. При этом в зависимости от выбора среза могут изменяться индексы искомых элементов матриц, описывающих свойств материала.

В большинстве работ, посвященных изготовлению и исследованию сенсоров и актуаторов на основе пьезокерамических биморфов, принято в качестве направления приложения электрического поля использовать ось z , а в качестве направления деформации удлинения (сокращения) слоев биморфа использовать ось x , что соответствует ПЭ коэффициенту d_{31} . Однако большинство коммерчески доступных монокристаллических пластин LN и LT представляют собой срезы, полученные поворотом кристалла на определенный угол вокруг оси x , причем за нормаль к пластине принимают ось y' (количество «штрихов» у наименования означает число поворотов системы координат, в результате которых получена данная ось или материальная константа). В связи с этим в настоящей работе в качестве направления приложения электрического поля принята ось y , а в качестве направления деформации – ось z (пьезомодуль d_{23}). Отсюда следует, что искомыми значениями тензора диэлектрической проницаемости и матрицы упругих податливостей будут ε_{22}^T и s_{33}^E , соответственно.

Следуя рассуждениям, изложенным в работах [362, 467, 470], рассмотрим сегнетоэлектрический кристалл, принадлежащий пространственной группе симметрии $R3c$, изготовленный в форме прямоугольной пластинки, имеющей линейные размеры длина \times ширина \times толщина = $l \times w \times t$. Направим оси x'' , y'' и z'' декартовой системы координат вдоль ребер пластинки, как это изображено на рисунке 87.

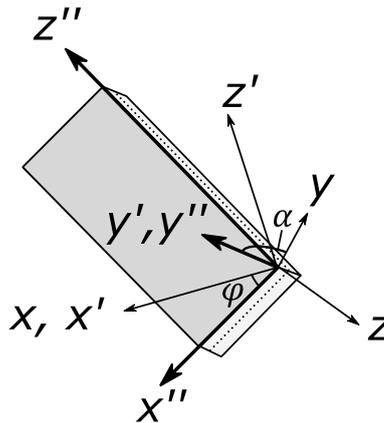


Рисунок 87 – Схема последовательных поворотов на углы α и φ

Неизвестное в системе координат $x'' y'' z''$ значение тензорной величины определяется последовательностью и углами поворотов исходной системы координат $x y z$, для которой значения искомой тензорной величины известны. Формулы для вычисления значения тензора в повернутой системе координат зависят от ранга тензора:

– тензор диэлектрической проницаемости ε_{ij} (2 ранг):

$$\varepsilon_{kl} = a_{ki} a_{lj} \varepsilon_{ij} \quad (20.7)$$

– тензор ПЭ коэффициентов d_{ijk} (3 ранг):

$$d_{lmn} = a_{li} a_{mj} a_{nk} d_{ijk} \quad (20.8)$$

– тензор упругих податливостей s_{ijkl} (4 ранг):

$$s_{mnop} = a_{mi} a_{nj} a_{ok} a_{pl} s_{ijkl} \quad (20.9)$$

где $a_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta \in \{1, 2, 3\}$) – значения матриц направляющих косинусов поворота. Формулы (20.7) – (20.9) подразумевают суммирование по повторяющимся индексам (правило Эйнштейна).

Для вычисления значений материальных констант в срезах, повернутых вокруг оси x и имеющих в качестве нормали к плоскости ось y' , необходимо осуществить последовательно два поворота, которые в совокупности определяются матрицей:

$$a = a_{y'} a_x, \quad (20.10)$$

где

$$a_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\alpha & \sin\alpha \\ 0 & -\sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix}, \quad a_{y'} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & 0 & -\sin\varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\varphi & 0 & \cos\varphi \end{pmatrix}.$$

матрицы поворота системы координат вокруг осей x и y' , соответственно.

Тогда матрица поворота a будет иметь вид:

$$a = \begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi\sin\alpha & -\sin\varphi\cos\alpha \\ 0 & \cos\alpha & \sin\alpha \\ \sin\varphi & -\cos\varphi\sin\alpha & \cos\varphi\cos\alpha \end{pmatrix}. \quad (20.11)$$

Учтя характер записи искомых величин ε_{22}^T , d_{23} и s_{33}^E для кристаллов, принадлежащих к точечной группе $3m$, в стандартной установке, а также правила преобразования из матричных обозначений в тензорные и наоборот [449], получим следующие угловые зависимости:

– тензор диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon_{22}^T(\alpha) = \varepsilon_{11}^T \cos^2 \alpha + \varepsilon_{33}^T \sin^2 \alpha \quad (20.12)$$

– матрица ПЭ коэффициентов:

$$d_{23}(\alpha, \varphi) = \sin^2 \varphi \cdot (-d_{22} \cdot \cos\alpha + d_{31} \cdot \sin\alpha) + \\ + \cos^2 \varphi \cdot (-d_{15} \cdot \sin\alpha \cdot \cos^2 \alpha + d_{22} \cdot \sin^2 \alpha \cdot \cos\alpha + d_{31} \cdot \sin^3 \alpha + d_{33} \sin\alpha \cdot \cos^2 \alpha) \quad (20.13)$$

– матрица упругих податливостей:

$$s_{33}^E(\alpha, \varphi) = s_{11}^E (a_{31}^2 + a_{32}^2)^2 + s_{33}^E a_{33}^4 + (2s_{13}^E + s_{44}^E) a_{33}^2 (a_{31}^2 + a_{32}^2) + \\ + 2s_{14}^E [a_{32} a_{33} (3a_{31}^2 - a_{32}^2)] \quad (20.14)$$

Значения материальных констант кристаллов LN и LT в стандартной установке приведены в таблице 9.

Используя формулы (20.12) – (20.14), можно рассчитать значения ε_{22}^T , d_{23} и s_{33}^E , а также величину отношения $|d_{23}/(s_{33}^E \varepsilon_{22}^T)|$ для всех коммерчески доступных срезов LN и LT. Рассмотрим некоторые из этих угловых зависимостей.

На рисунке 88 приведены графики изменения коэффициента диэлектрической проницаемости ε_{22}^T , соответствующего направлению приложения электрического поля нормально к плоскости пластины. Очевидно, что минимальные значения ε_{22}^T достигаются при повороте кристалла вокруг оси x на 90° и 270° (Z -срез). При этом для кристаллов LT изменение диэлектрической проницаемости при повороте на угол α достаточно мало, и им можно в ряде случаев пренебречь. Среди коммерческих $y + \alpha$ -срезов LN наименьшее значение ε_{22}^T достигается в $Y+64^\circ$ и $Y+127,86^\circ$ -срезах.

Таблица 9 – Значения материальных констант кристаллов LN и LT в стандартной установке при комнатной температуре [471]

Свойство	LN	LT
Тензор диэлектрической проницаемости ε_{ij}^T	$\varepsilon_{11}^T = 84$ $\varepsilon_{33}^T = 30$	$\varepsilon_{11}^T = 51$ $\varepsilon_{33}^T = 45$
Матрица ПЭ коэффициентов d_{ij} , пКл/Н	$d_{15} = 68$ $d_{22} = 21$ $d_{31} = -1$ $d_{33} = 6$	$d_{15} = 26$ $d_{22} = 7$ $d_{31} = -2$ $d_{33} = 8$
Матрица упругих податливостей s_{ij}^E , Тпа ⁻¹	$s_{11}^E = 5,78$ $s_{33}^E = 5,02$ $s_{44}^E = 17$ $s_{12}^E = -1,01$ $s_{13}^E = -1,47$ $s_{14}^E = -1,02$	$s_{11}^E = 4,87$ $s_{33}^E = 4,36$ $s_{44}^E = 10,8$ $s_{12}^E = -0,58$ $s_{13}^E = -1,25$ $s_{14}^E = 0,64$

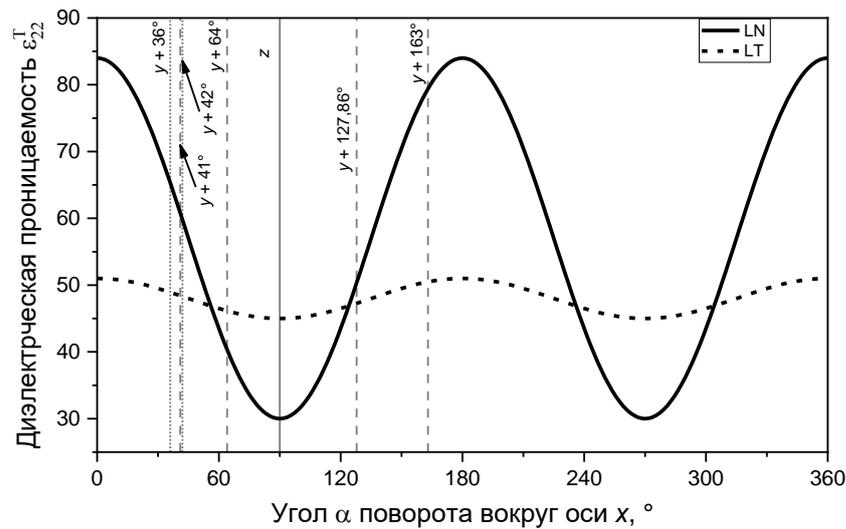


Рисунок 88 – Зависимость величины диэлектрической проницаемости ε_{22}^T в кристаллах LN и LT при комнатной температуре от поворота вокруг оси x

Более сложное поведение демонстрируют угловые зависимости $s_{33}^E(\alpha, \varphi = 0)$ (рисунок 89). Особенностью является наличия максимума в области коммерческого среза с $\alpha = 127,86^\circ$ на графике, построенном для LN. Среди коммерчески доступных срезов минимальные значения s_{33}^E наблюдаются у срезов $Y+64^\circ$ и $Y+163^\circ$ для LN и у среза $Y+36^\circ$ для LT. Следует заметить, что так же, как и в случае с диэлектрической проницаемостью ε_{22}^T , изменение упругой податливости s_{33}^E при повороте вокруг оси x невелико в кристаллах LT. Кроме того, меньшее значение s_{33}^E по сравнению с LN позволяет частично компенсировать меньшие значения ПЭ коэффициента d_{23} у кристалла LT (см. ниже).

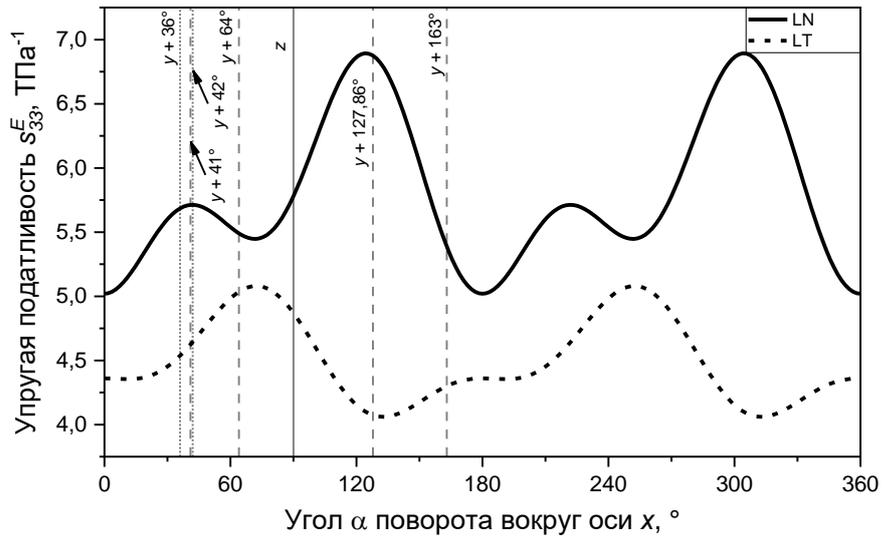


Рисунок 89 – Зависимость величины коэффициента упругой податливости s_{33}^E в кристаллах LN и LT при комнатной температуре от поворота на угол α вокруг оси x

Среди характеристик, отвечающих за пригодность БК для применения в сенсорах и актуаторах, определяющей является значение поперечного ПЭ коэффициента. Действительно, в отличие от ε_{22}^T и s_{33}^E , которые в зависимости от среза кристалла изменяются на десятки процентов, значение d_{23} в LN трижды переходит через ноль при повороте системы координат вокруг оси x на угол $0^\circ \leq \alpha < 180^\circ$, возрастая до значения ≈ 30 пКл/Н в случае $Y+140^\circ$ -среза. Для кристалла LT диапазон изменения поперечного пьезомодуля не так велик, однако и в этом случае d_{23} изменяется от 0 до ≈ 10 пКл/Н (рисунок 90).

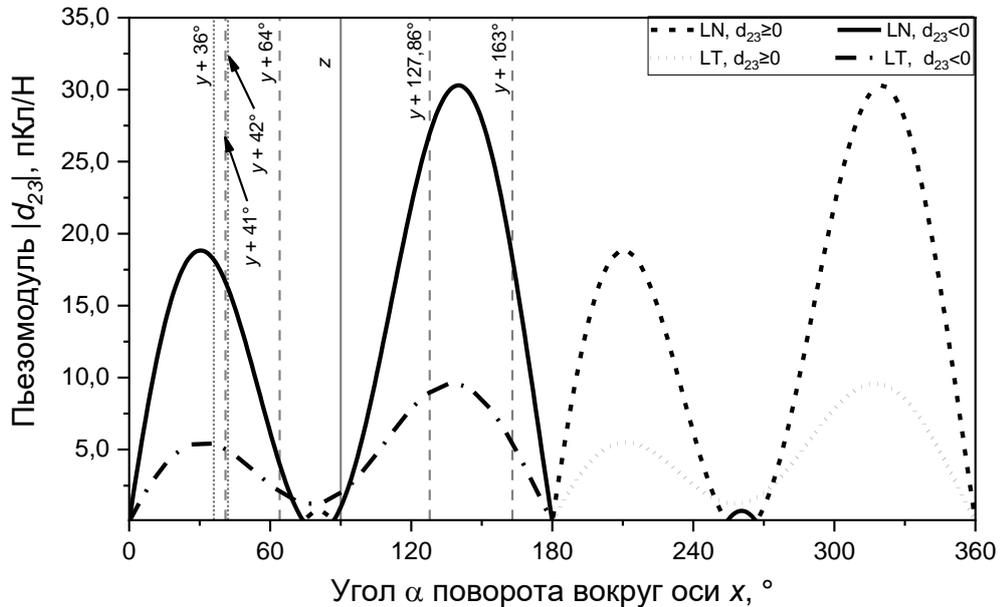


Рисунок 90 – Зависимость величины пьезомодуля d_{23} в кристаллах LN и LT при комнатной температуре от поворота на угол α вокруг оси x

Коэффициенты ε_{22}^T и d_{23} в любом фиксированном срезе $y + \alpha$ изменяются также при повороте на угол φ вокруг нормали к плоскости кристаллической пластины. Это приводит к тому, что для создания прибора становится важным не только правильный выбор среза, но и ориентация длинной стороны БК относительно оси x (неподвижной при первом повороте на угол α). В частности, изменение знака ПЭ d_{23} коэффициента при повороте вокруг оси y' на $\varphi \approx 56,2^\circ$ приводит к седлообразной деформации бидоменных пластин [470], а также возможности изготовления крутильных актюаторов на их основе [472]. В таблице 10 приведены значения материальных констант для различных коммерческих срезов LN и LT.

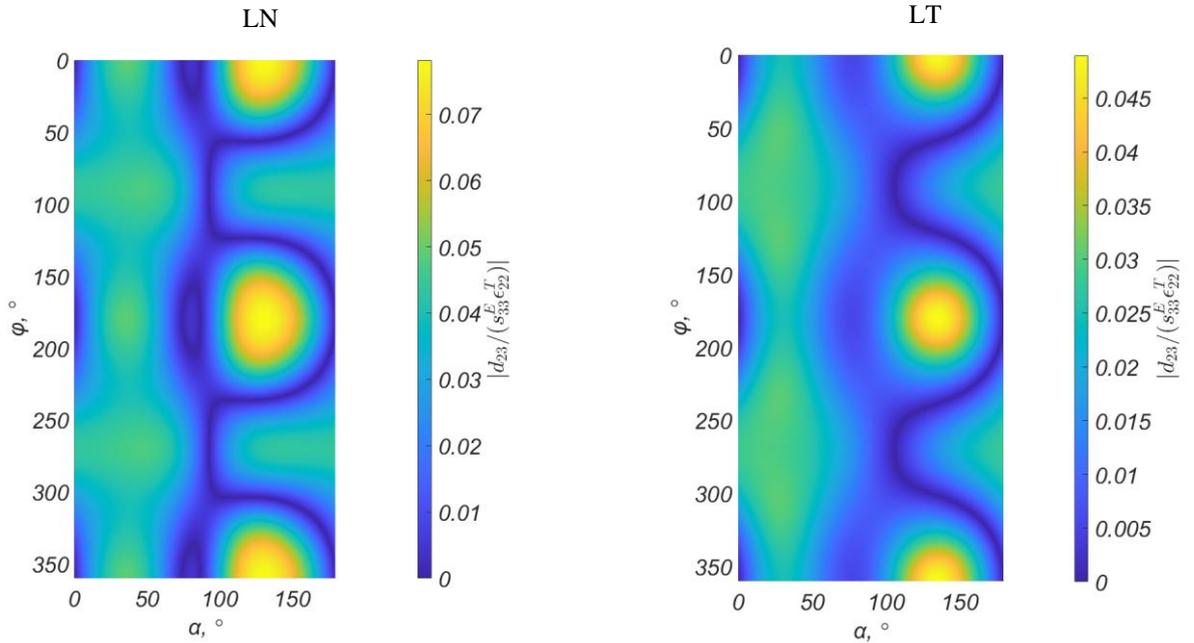
Таблица 10 – Вычисленные по формулам (20.12) – (20.14) значения d_{23} , ε_{22}^T , s_{33}^E при комнатной температуре для различных коммерчески доступных срезов LN и LT при $\varphi = 0$

Материал, срез	d_{23} , пКл/Н	s_{33}^E , Тпа-1	ε_{22}^T	$ d_{23}/(s_{33}^E \varepsilon_{22}^T) $, Кл/м2	$k_{23} = \sqrt{d_{23}^2/(s_{33}^E \varepsilon_0 \varepsilon_{22}^T)}$
LN $z (\equiv y + 90^\circ)$	-1,00	5,02	84,00	0.0058	0.0255
LN Y+36	-18,19	5,68	65,34	0,0490	0.3172
LN Y+41	-16,63	5,71	60,76	0,0479	0.3001
LN Y+64	-3,00	5,49	40,38	0,0180	0.0903
LN Y+127,86	-26,96	6,88	50,34	0,0779	0.4872
LN Y+163	-18,32	5,39	79,38	0,0428	0.2977
LT $z (\equiv y + 90^\circ)$	-2,00	4,36	51,00	0,0091	0.0454
LT Y+36	-5,37	4,54	48,92	0,0242	0.1213
LT Y+42	-4,92	4,64	48,31	0,0219	0.1105

Псевдотрехмерные графики зависимости отношения $|d_{23}/(s_{33}^E \varepsilon_{22}^T)|$ и КЭМС k_{23} от углов поворота α и φ , построенные для кристаллов LN и LT, представлены на рисунке 91. Анализ этих зависимостей позволяет установить, что наилучшими с точки зрения изготовления сенсоров и актюаторов, в которых БК используются в качестве изгибающегося биморфа, являются срезы Y+130,5° в LN и Y+135,2° в LT. При этом за счет меньших значений диэлектрической проницаемости ε_{22}^T и упругой податливости s_{33}^E в LT, отношение $|d_{23}/(s_{33}^E \varepsilon_{22}^T)|$ в нем лишь в два раза ниже, чем в LN. В совокупности с более высокой температурной стабильностью это делает кристаллы LT достаточно перспективными для изготовления устройств на основе БК. Для создания устройств, работающих на частоте изгибного резонанса, наилучшими (максимальный КЭМС) являются Y+136,6°-срез LN и Y+136,4°-срез LT.

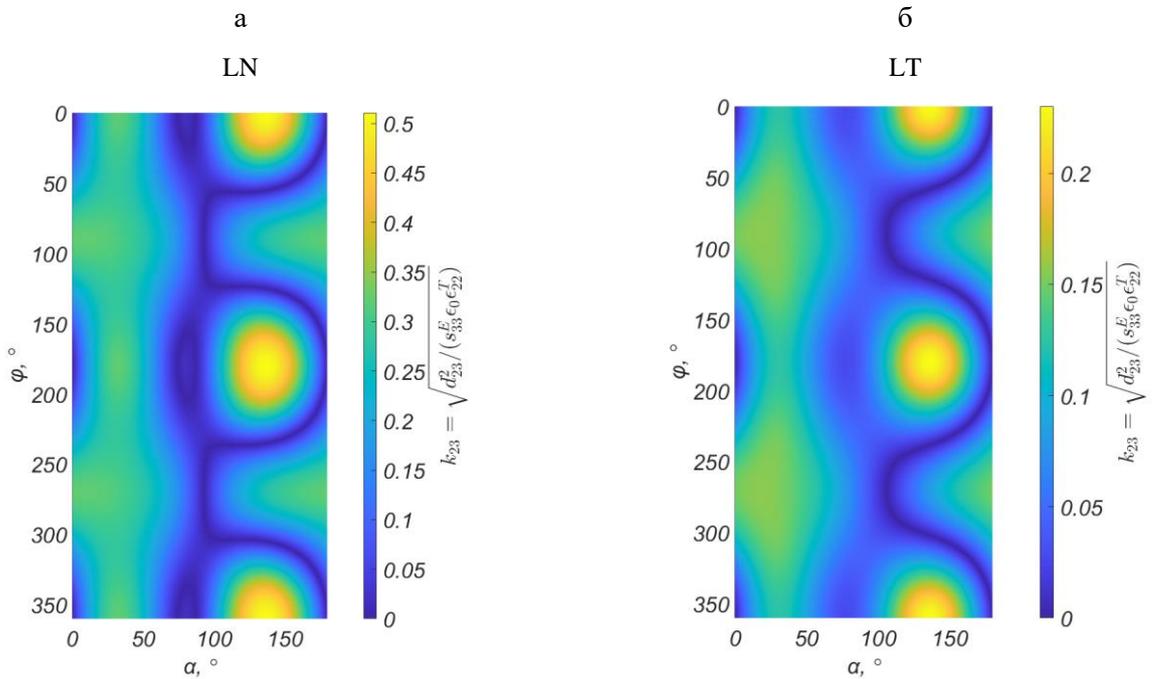
Очевидно, что среди коммерчески доступных Y+127,86°-срез LN является наилучшим для изготовления БК, используемых в качестве изгибных биморфов. В то же время кристаллографических срезов LT, близких к оптимальному Y+135,4°-срезу, в широкой продаже нет. Наилучшим из коммерчески доступных в данном случае является Y+36°-срез, для которого, однако, значение $|d_{23}/(s_{33}^E \varepsilon_{22}^T)|$ значительно ниже и составляет 0,0295 ($\varphi = 123^\circ$), а величина КЭМС $k_{23} \approx 0,1489$ ($\varphi = 90^\circ$). Отметим, что

в $Y+36^\circ$ и $Y+42^\circ$ танталата лития максимальные значения ПЭ коэффициента d_{23} достигаются при $\varphi = 90^\circ$ и составляют, соответственно, -6,84 пКл/Н и -6,54 пКл/Н.



Максимальное значение 0,0782 достигается при $\alpha = 130,5^\circ, \varphi = 0$

Максимальное значение 0,0490 достигается при $\alpha = 135,2^\circ, \varphi = 0$



Максимальное значение 0,5107 достигается при $\alpha = 136,6^\circ, \varphi = 0$

Максимальное значение 0,2301 достигается при $\alpha = 136,4^\circ, \varphi = 0$

Рисунок 91 – Зависимости отношения $|d_{23}/(s_{33}^E \epsilon_{22}^T)|$ (а, б) и КЭМС (в, г) при комнатной температуре от углов поворота α и φ , рассчитанные для кристаллов LN (а, в) и в LT (б, г)

§ 21. Применение бидоменных кристаллов

БК LN и LT перспективны для целого спектра приложений в качестве эффективных механоэлектрических преобразователей со стабильными свойствами и воспроизводимыми характеристиками. Это достигается благодаря монокристаллической природе и уникальному спектру свойств LN и LT, а также хорошо отработанной технологии получения массивных монокристаллов для оптики и акустики. В связи с меньшими значениями ПЭ коэффициентов и более высокой сложностью формирования БС кристаллы LT практически не фигурируют в литературе в качестве биморфных преобразователей. Однако более высокая химическая и температурная стабильность и меньшая электропроводность делают LT перспективным материалом для устройств, работающих в условиях повышенных температур и агрессивных условий. В дальнейшем изложении под БК понимается кристалл ниобата лития, если не оговорено иное.

Наиболее очевидным применением БК является создание на их основе прецизионных актюаторов. Линейная зависимость деформации от приложенной разности потенциалов наблюдается, в принципе, и у склеенных или спеченных композитных актюаторов [473, 474], однако максимальная возможная термическая стабильность, механическая прочность и добротность при деформации на резонансной частоте могут быть достигнуты только при отсутствии каких-либо межфазных границ. Идея использовать монокристаллический биморф для осуществления точных перемещений была предложена практически сразу после открытия возможности формировать с помощью диффузионного отжига БС в пластинах большой площади [470].

Простейший монокристаллический биморфный актюатор представляет собой БК оптимального кристаллографического среза с нанесенными на полярные грани сплошными электродами. Наибольшая величина ПЭ модуля d_{23} достигается в кристалле LN $Y+140^\circ$ -среза, т. е. наибольшее перемещение при изгибной деформации, согласно уравнению (20.1), может быть получено на прямоугольном консольно закрепленном БК этого среза с длинной стороной, перпендикулярной оси x . В работе [475] такой актюатор был изготовлен на основе бидоменной пластины LN $Y+140^\circ$ -среза (отжиг во влажном аргоне в течение 10 часов при 1140°C). Перемещение свободного конца консоли длиной 7,3 мм и толщиной 0,5 мм составило около 7,5 мкм при напряжении 100 В и практически не отличалось от величины, предсказываемой уравнением (14). Величина крипа была очень мала, а максимальная амплитуда деформации при приложении электрического напряжения достигалась практически мгновенно. Позже линейность, отсутствие гистерезиса и крипа неоднократно подтверждались в работах других авторов, в том числе на кристаллах коммерчески доступного $Y+128^\circ$ -среза, а также кристаллах $Y+165^\circ$ -среза (рисунок 92) [353, 476].

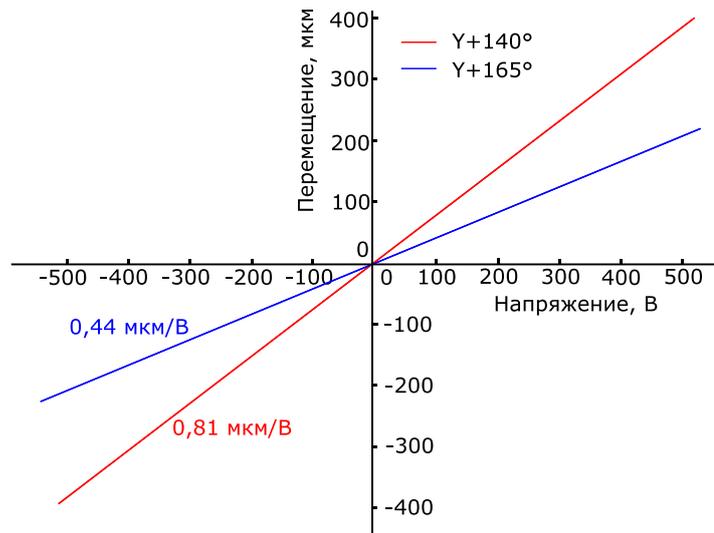


Рисунок 92 – Зависимость перемещения свободного конца консоли, выполненной из БК ниобата лития $Y+140^\circ$ -среза и $Y+165^\circ$ -среза, от приложенного напряжения (размеры консоли $26 \times 5 \times 0,2$ мм) (адаптировано из работы [476])

В связи с отсутствием крипа ступенчатое изменение напряжения на консольном актюаторе приводит к возникновению высокочастотных колебаний на резонансной частоте. Наиболее простым способом погасить такие колебания является механическое демпфирование [476].

Прямоугольный БК $Y+128^\circ$ -среза (или иного с близким углом поворота), вырезанный так, что длинная сторона повернута вокруг нормали к пластине на угол $\varphi \approx 55^\circ$ позволяет реализовать актюатор, способный поворачиваться вокруг оси биморфа (рисунок 93). Угол поворота ψ линейно зависит от приложенного напряжения и может быть определен по формуле:

$$\psi = \frac{3}{2} d_{25} V_{ext} \frac{l}{t^2} \quad (21.1)$$

Экспериментальная зависимость $\psi(V_{ext})$ почти совпадает с предсказываемой уравнением (21.1), а угол поворота может достигать нескольких градусов без какого-либо насыщения [472, 477, 478].

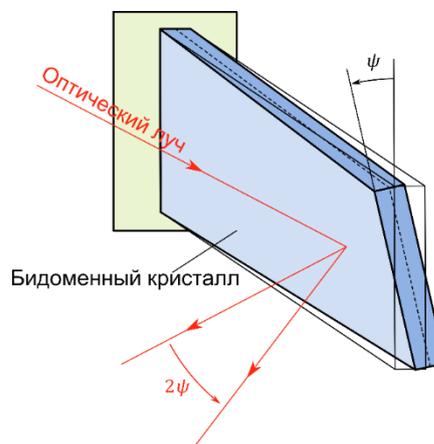


Рисунок 93 – Схема поворотного актюатора на основе БК ниобата лития, предложенного в работе [478]

Среди примеров успешного применения актюаторов на основе БК можно назвать систему механического переключения оптоволоконных световодов (время срабатывания 10 мс) [476], систему отклонения пучка для рентгеновского дифрактометра [479–482], трехкоординатное устройство позиционирования для зондового микроскопа [483, 484], актюатор для растяжения биологических объектов [485], поворотный оптический фильтр на базе эталона Фабри-Перо [477].

В колебательном режиме консоли на основе БК демонстрируют высокую добротность и поперечный коэффициент электромеханической связи ($k_{23}=0,51$ в кристаллах LN Y+137°-среза), что выше типичных значений для распространенных марок пьезокерамики PZT-5Н, PZT-4 и PZT-8 [486]. Благодаря этому на основе БК могут быть изготовлены ПЭ осцилляторы с меньшим емкостным коэффициентом (отношение статической емкости к динамической на первой резонансной частоте для Y+128°-среза составляет $\frac{C_0}{C_k} = 7,02$ и может быть дополнительно уменьшено изменением конфигурации электродов), что может быть интересным с точки зрения создания ПЭ генераторов [469].

Как отмечалось выше, наличие в кристалле БС приводит к возбуждению четных гармоник толщинных колебаний с полным исчезновением нечетных гармоник в случае залегания междоменной границей посередине пластины. При этом четные обертоны, для которых половина длины волны близка к половине толщины пластины, возбуждаются с гораздо большей амплитудой колебаний, чем нечетные обертоны в монодоменной пластине. Поэтому достаточно тонкие БК могут быть использованы в качестве эффективных высокочастотных резонаторов и ультразвуковых преобразователей [322]. Важным достоинством ультразвуковых устройств на основе БК, работающих в режиме толщинных колебаний, является значительное снижение интенсивности так называемых ложных мод колебаний, которые возникают в монодоменных пластинах вследствие интерференции различных типов колебаний [487]. Кроме того, тонкий инверсный домен является волноводом для поверхностной акустической волны, что позволяет сконцентрировать энергию волны у поверхности и снизить температурный коэффициент задержки [355]. С теоретическим анализом колебательных процессов, возбуждаемых в БК, можно подробнее ознакомиться в статьях [488–490].

Оригинальная конструкция с локальной инверсией в кристалле LN Y+36°-среза была успешно использована для одновременного излучения и приема акустического излучения в устройстве ультразвуковой гармонической визуализации [454]. Возможность формирования приповерхностного домена при помощи отжига с титановой маской позволила реализовать активную часть устройства в одной монокристаллической пластине (рисунок 94). Неинвертированный участок окружал инверсную область и служил излучателем ультразвука на основной частоте. Участок кристалла со сформированным инверсным доменом являлся приемником второй гармоники отраженного излучения. Высокая эффективность приема второй гармоники была реализована благодаря свойству бидоменного участка кристалла возбуждаться на четных обертонах толщинных колебаний. Авторами получено значительное улучшение качества ультразвукового изображения по сравнению с аналогичным преобразователем на монодоменном кристалле.

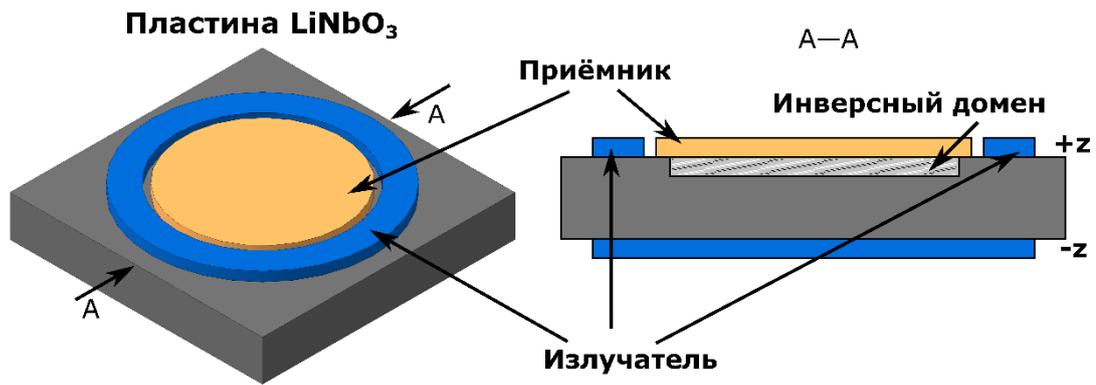


Рисунок 94 – Схема устройства ультразвуковой визуализации второй гармоники, предложенное в работе [454] – вид сверху (слева) и поперечное сечение (справа)

В работе [491] предложена конструкция ПЭ гироскопа на основе бидоменной пластины Z-среза. Благодаря равенству сдвиговых ПЭ коэффициентов и симметрии механических свойств в плоскости пластины возбуждаются сдвиговые колебания одной частоты в перпендикулярных направлениях. Благодаря отсутствию нечетных обертонов сила Кориолиса, связанная с поворотом, уравнивается внутри кристалла и не передается на систему закрепления, что позволяет улучшить стабильность работы гироскопа и увеличить добротность колебаний.

В ряде работ отмечена также возможность ГВГ лазерного излучения с эффективностью преобразования до 18 %/Вт на приповерхностных РДС, состоящих из инверсных доменов, полученных диффузионным отжигом [364, 367, 413]. Кроме того, предложен ряд решений для создания высокочастотных резонаторов и рефлекторов на приповерхностных РДС целью применения в приборах на объемных и поверхностных акустических волнах [322, 355, 362]. Однако эти приложения не получили дальнейшего развития в связи с появлением методов формирования РДС более высокого качества без необходимости нагрева кристаллов до высоких температур.

БК могут применяться не только в качестве прецизионных актюаторов, но в режиме прямого пьезоэффекта также в сенсорах и системах сбора бросовой энергии. Разность потенциалов на электродах монокристаллического биморфа линейно зависит от величины его изгиба и может быть использована в качестве полезного сигнала. В статическом режиме (величина деформации БК не меняется во времени) напряжение, сгенерированное в результате ПЭ отклика, будет уменьшаться со временем вследствие утечек зарядов по объему, поверхности и (при наличии) измерительной цепи. Несмотря на достаточно высокое сопротивление LN и LT при комнатной температуре, возможность разместить чувствительный элемент сенсора в вакууме или осушенном инертном газе и наличие на рынке измерителей напряжения с высокоомным входом на полевых транзисторах, полностью исключить сток зарядов невозможно, что ограничивает применение БК в качестве статически деформируемых сенсоров.

Напротив, периодические изгибные деформации БК могут быть задетектированы в виде электрического сигнала уже на частотах в несколько Гц, что может находить применение в датчиках сверхслабых вибраций и датчиках слабых магнитных полей с чувствительным элементом на основе БК.

Кроме того, высокая эффективность преобразования деформации в напряжение позволяет создавать на основе БК устройства сбора бросовой энергии для питания маломощных автономных устройств.

Простейшая конструкция высокочувствительного вибрационного сенсора с БК LN в качестве чувствительного элемента представляет собой закрепленный на некотором основании в виде балки монокристаллический биморф, деформируемый вследствие вибрации системы закрепления. С целью повысить жесткость и термическую устойчивость система закрепления может быть изготовлена из сапфира или корундовой керамики типа ВК-100. Функционирование такого датчика исследовано теоретически и экспериментально в работах [20, 467, 492].

Было предложено два способа передачи вибрационного воздействия на чувствительный элемент. В первом случае кристалл закрепляется с двух сторон, причем одно из закреплений при вибрации является неподвижным, а второе совершает возвратно-поступательные движения вместе с вибрирующим объектом (рисунок 95, а) [492]. Во второй схеме кристалл консольно закреплен в жестком держателе и возбуждается посредством вибрации устройства как целого (рисунок 95, б) [20].

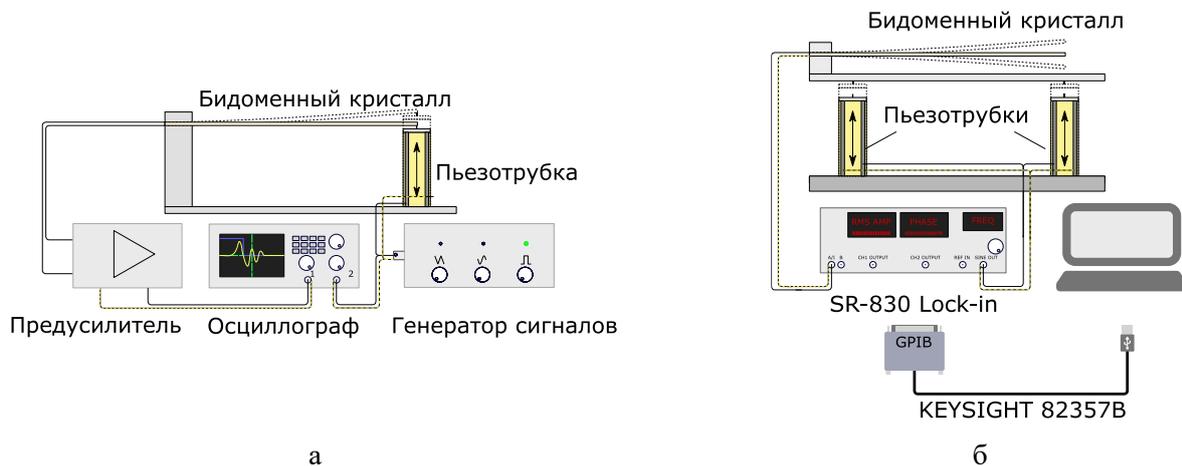


Рисунок 28 – Конструкции сенсора вибрации с БК LN в качестве чувствительного элемента, исследованные в работах [492] (а) и [20] (б)

Прототип сенсора, в котором перемещение квазисвободного конца биморфа производили с помощью штока, продемонстрировал достаточно низкую чувствительность (около $0,28 \text{ В/г}$ на резонансной частоте, $g = 9,8 \text{ м/с}^2$ – ускорение свободного падения), однако, несмотря на сложность конструкции, диапазон рабочих частот такого сенсора несколько шире, чем у простой консоли (в работе [492] резонансная частота для кристалла длиной 70 мм и толщиной 0,5 мм достигалась при 500 Гц).

Недостатком конструкции с простой консолью является достаточно низкая резонансная частота и меньшая жесткость по сравнению с двухсторонним закреплением. В то же время, именно в такой конфигурации достигается максимальная чувствительность и появляется возможность детектирования сверхмалых колебаний вдали от резонанса. Исследованный в [20] сенсор с чувствительным элементом из БК LN $Y+128^\circ$ -среза с длиной рабочей части 70 мм и толщиной 0,5 мм при измерении с помощью синхронного усилителя (т. н. lock-in) продемонстрировал способность достоверно обнаруживать синусоидальные вибрации с амплитудой 0,1 нм при частотах выше 38 Гц, а с амплитудой 100 нм – при

частотах выше 7 Гц. На резонансной частоте (≈ 97 Гц) чувствительность сенсора составила 2443 В/г, вдали от резонанса – 7 В/г, что является рекордным значением для датчиков такого типа (рисунок 29). Очевидно, что использование высокоомного предусилительного каскада, а также применение дифференциальных схем может повысить чувствительность еще примерно на порядок.

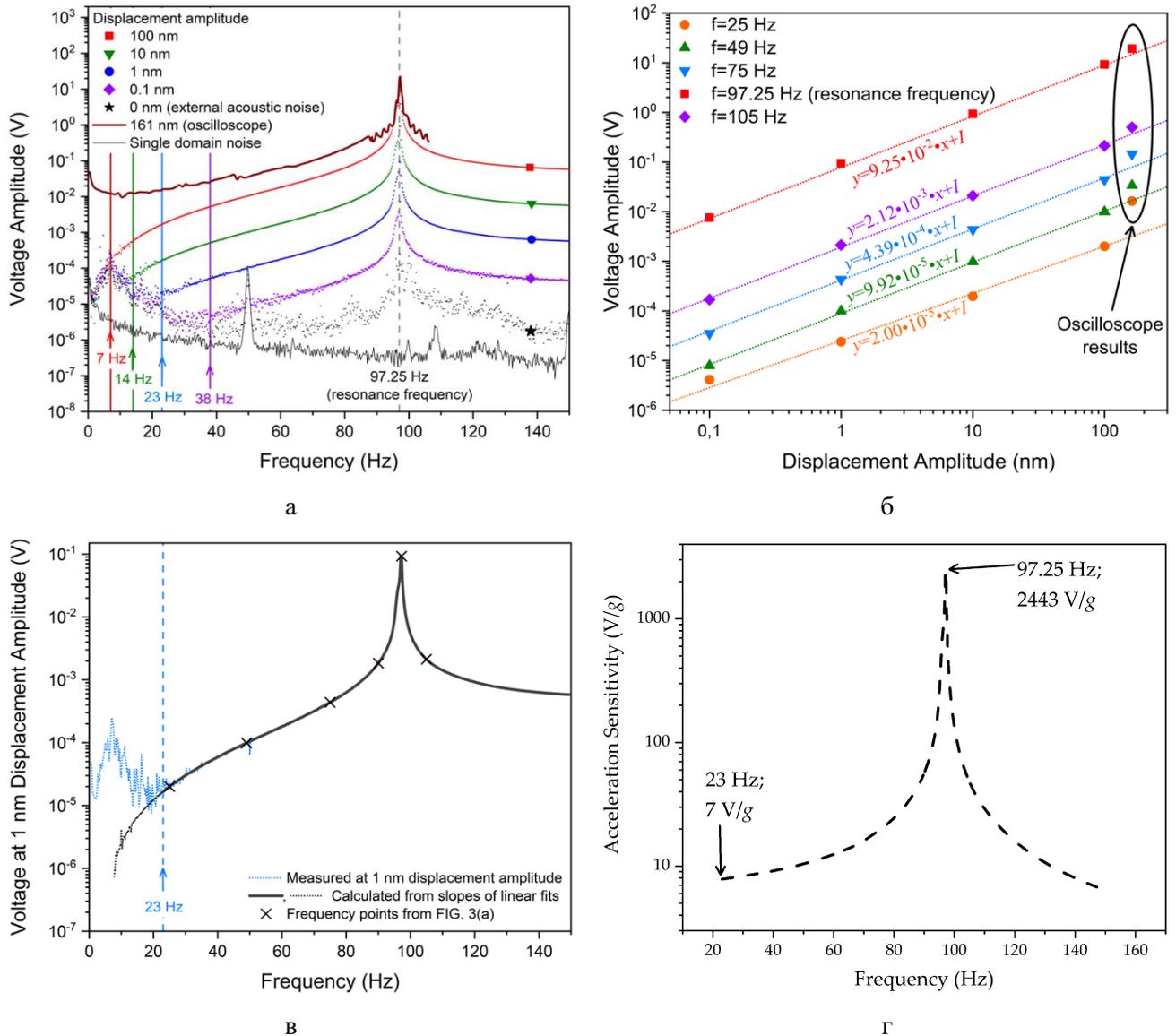


Рисунок 96 – Характеристики датчика вибрации на основе БК LN Y+128°-среза, (собственный результат, работа [20]): а) частотные зависимости отклика при различных амплитудах вибрационного возбуждения, полученные с использованием двух различных схем измерения (осциллограф и синхронный детектор); б) зависимости отклика от амплитуды на четырех фиксированных частотах; в) нормированная на 1 нм чувствительность к перемещению; г) нормированная на ускорение свободного падения g чувствительность к ускорению

Одним из важных достоинств вибрационных сенсоров, использующих ПЭ эффект, является их низкая стоимость по сравнению с интерферометрическими бесконтактными виброметрами. Однако наличие клеевых соединений в композитных биморфах снижает чувствительность и воспроизводимость

результатов, особенно в условиях изменяющихся температур и значительных амплитуд вибрации. Преимуществом сенсоров с чувствительным элементом на основе БК является близость передаточной характеристики к идеальному случаю, описываемому достаточно простыми моделями [467].

Другим перспективным направлением использования бидоменных сегнетоэлектрических монокристаллов в сенсорике является создание на их основе магнитоэлектрических композитов для высокочувствительных сенсоров сверхмалых магнитных полей. Магнитоэлектрический эффект в таких композитах возникает вследствие упругой связи между магнитоэлектрическим материалом и пьезоэлектриком. Для получения магнитоэлектрического композита на основе БК LN его склеивают эпоксидным составом с фольгой ферромагнетика, обладающего значительной величиной магнитоэлектричества и небольшим полем насыщения магнитоэлектричества (например, широко используют аморфные ленты сплава метглас с составом $Fe_{70.2}Co_{7.8}Si_{12}B_{10}$). Такой композит, будучи помещенным в магнитное поле, деформируется под действием магнитоэлектрического эффекта, что приводит к возникновению разности потенциалов на полярных гранях ПЭ кристалла. Важным преимуществом использования БК перед монодоменным кристаллом является сложение электрических полей двух доменов при изгибе пластины деформирующимся магнитоэлектриком (рисунок 29).

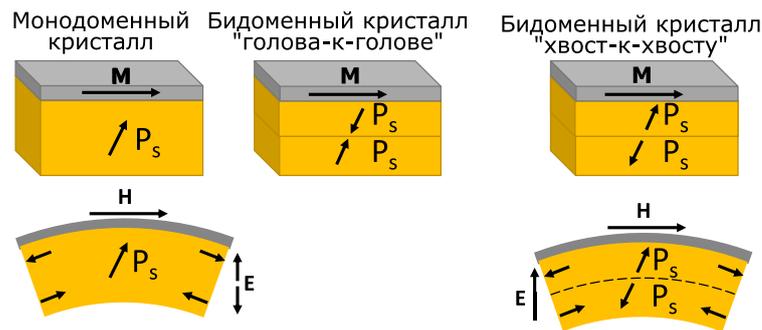


Рисунок 96 – Схема деформации магнитоэлектрического композита во внешнем магнитном поле

Основной качественной характеристикой магнитоэлектрического композита на основе БК является коэффициент α_{E32} матрицы магнитоэлектрических коэффициентов (здесь мы используем принятую в литературе систему координат, в которой ось x'_2 соответствует направлению деформации растяжения-сжатия под действием магнитоэлектричества, а ось x'_3 перпендикулярна граням, с которых снимается разность потенциалов; для приведения такой нотации к введенной выше для пластин срезов, повернутых вокруг оси x_1 , достаточно поменять местами индексы 2 и 3).

Способность композитного магнитоэлектрика преобразовывать энергию магнитного поля в электрический сигнал может использоваться в высокочувствительных магнитных сенсорах, не требующих охлаждения. В простейшем случае такой сенсор имеет конструкцию, аналогичную сенсору вибраций, за тем исключением, что полезным сигналом, деформирующим кристалл, является напряженность магнитного поля, а вибрация является паразитным сигналом и должна быть минимизирована. Как и в случае датчиков вибрации, наличие утечки зарядов делает затруднительным измерение постоянных магнитных полей (хотя существуют методики, позволяющие обойти это

ограничение [493]), а чувствительность к низкочастотным переменным полям, напротив, велика в связи с наличием низкочастотных изгибных резонансных мод.

Первое исследование двухслойных композитных магнитоэлектриков на основе БК было представлено в работе [494]. Авторами было проведено сравнение магнитоэлектрического отклика от образцов «пьезоэлектрик – метглас», где в роли пьезоэлектрика выступали БК со структурами НН и ТТ, а также монокристаллы и склеенные биморфы. Образцы на основе БК продемонстрировали магнитоэлектрический коэффициент $\alpha_{E32}=578 \text{ В}/(\text{см} \cdot \text{Э})$ на частоте механического резонанса, что в два раза выше, чем в исследованных в работе образцах на биморфных и монокристаллах. Позднее идея применения магнитоэлектрических композитов для детектирования сверхслабых магнитных полей была реализована в работах [495, 496] на чувствительных элементах прямоугольной формы в консольном и точечном закреплении.

Как было отмечено выше, повернутый $Y+128^\circ$ срез LN хоть и является оптимальным среди коммерчески доступных для создания механоэлектрических преобразователей, наибольшая величина соотношения КЭМС достигается в $Y+136,6^\circ$ -срезе, а наибольшее значение пьезомодуля d_{23} в близком к нему $Y+140^\circ$ -срезе. В работе [497] был исследован магнитоэлектрический композит на основе БК $Y+140^\circ$ -среза. Максимальное значение магнитоэлектрического коэффициента для структуры с размером ПЭ фазы $20 \times 5 \times 0,42 \text{ мм}^3$ на частоте антирезонанса составило $1704 \text{ В}/(\text{см} \cdot \text{Э})$, а изготовленный прототип магнитного сенсора продемонстрировал возможность детектирования рекордно малого для таких структур магнитного поля $\sim 200 \text{ фТл}$.

Главной проблемой при измерении сверхслабых магнитных полей являются внешние шумы, причем при использовании магнитоэлектрического композита с БК в качестве ПЭ фазы к внешним электромагнитным наводкам и внутренним шумам измерительной системы добавляется значительный вклад акустических паразитных сигналов, связанных с детектированием вибраций держателя и окружающей среды. Одним из интересных решений снижения уровня акустического шума в сенсорах магнитного поля на основе магнитоэлектрических композитов является использование камертонной конструкции, позволяющей получить «дифференциальное» измерение на механическом уровне. Высокая однородность свойств монокристаллического LN, а также современные методики формирования БС позволяют создавать самосогласованные камертонные структуры путем простого продольного разрезания биморфа [498]. Снижение вклада акустических шумов достигается благодаря тому, что зубья камертона представляют собой отдельные сенсоры с очень близкими характеристиками и одинаковыми условиями закрепления, но антипараллельным нанесением магнитоэлектрических слоев. Внешние вибрации заставляют зубья колебаться синфазно, в то время как полезный сигнал вызывает противофазное движение зубьев (рисунок 97). При правильном электрическом соединении зубцов камертона такая конструкция позволяет на порядок увеличить чувствительность сенсора без применения какой-либо внешней обрабатывающей электроники [499].

Отдельного внимания заслуживает возможность применения БК и композитных структур на их основе для сбора бросовой энергии. Снижение энергопотребления современных микроэлектронных устройств делает перспективным создание автономных систем, способных питаться энергией,

получаемой от внешних источников шума (в основном, техногенного происхождения) без привлечения химических батарей или подключения к электросети. Конструкции, аналогичные описанным выше сенсорам вибраций и магнитных полей, могут с высокой эффективностью преобразовывать окружающие акустические или электромагнитные шумы в электроэнергию и применяться для питания маломощных устройств. Так как большинство целевых источников шума (двигатели, валы, сейсмические колебания техногенного происхождения) имеют значительные амплитуды в низкочастотной области спектра, в устройствах сбора бросовой энергии применяют консольно закрепленные преобразователи.

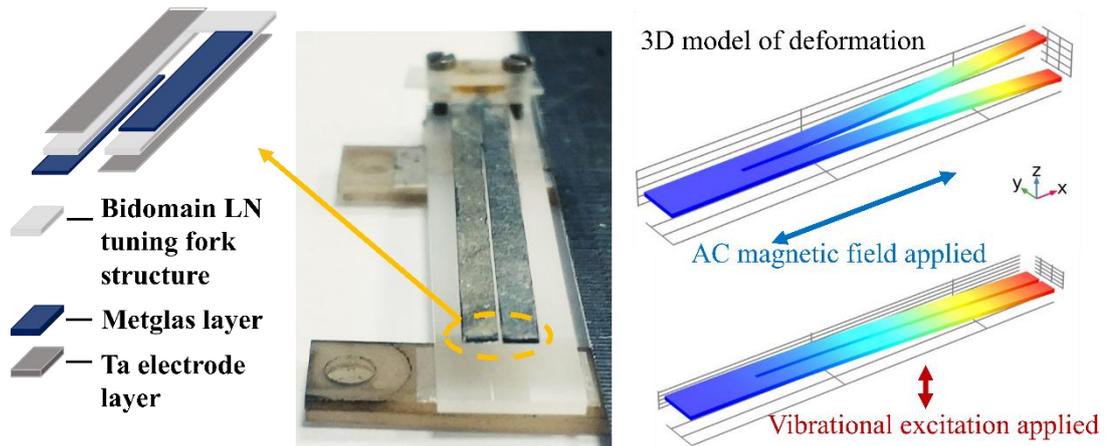


Рисунок 97 – (а) Фотография образца МЭ камертона в держателе и послойная схема антисимметричной структуры. (б) Модель деформации с приложенным переменным магнитным полем и вибрационным возбуждением [499]

Возможность эффективно преобразовывать вибрации в электроэнергию с помощью БК была продемонстрирована в работах [500, 501]. Сравнение с аналогичными по геометрии монодоменными образцами и склеенными биморфами на основе PZT керамики показало значительное преимущество БК. ПЭ материал приклеивали к пластине пружинной стали и исследовали максимальную среднюю мощность для различных уровней вибрационного возбуждения и номиналов согласованной нагрузки. Максимальная средняя мощность преобразователей на основе БК ниобата лития составила $9,2 \text{ мВт/г}^2$, $6,2 \text{ мВт/г}^2$ для монодоменных образцов LN и $1,8 \text{ мВт/г}^2$ для PZT керамики [500]. Испытания по сбору вибрационной энергии от промышленного компрессора в условиях широкого вибрационного спектра и несогласованной нагрузки показали возможность генерации мощности в единицы нВт на БК $Y+128^\circ$ -среза длиной 32 мм и толщиной 0,5 мм [236]. Для увеличения эффективности сбора энергии от источников электромагнитного излучения конструкция может быть дополнена магнестрикционным слоем [501].

Благодаря высокой эффективности преобразования механической деформации в электрический сигнал и устойчивости к циклическим деформациям БК могут быть применены для сбора энергии радиоактивного β -распада. В конструкции, предложенной в патенте [502], тонкая фольга радиоактивного вещества, претерпевающего β -распад (например, изотопа ^{63}Ni), размещена под кантилевером, выполненным из БК. Испускаемые изотопом электроны заряжают зазор между фольгой и БК, и последний изгибается под действием электростатической силы. Правильно подобрав величину зазора (несколько

десятков мкм) и длину бидоменного кантилевера, можно заставить свободный конец кристалла периодически касаться поверхности радиоактивной фольги, вызывая короткое замыкание с сопутствующей разрядкой зазора, и, как следствие, распрямление и осцилляции кантилевера под действием сил упругости (рисунок 98, а). Описанный процесс повторяется вплоть до истощения запаса радиоактивного вещества (до момента его полного распада). Циклическая деформация биморфа, изготовленного из ПЭ материала, приводит к возникновению переменной разности потенциалов между верхним и нижним электродами кантилевера. Это напряжение используется для зарядки конденсатора; накопленный заряд расходуется на питание нагрузки, подключенной к механоэлектрическому радиоизотопному генератору.

В рамках исследовательской работы был изготовлен и испытан прототип радиоизотопного генератора на основе БК. Для имитации радиоактивного распада был использован внешний генератор электрических сигналов, работающий в режиме единичных П-образных импульсов. Импульсы подавали на электростатический зазор, после чего исследовали электрический сигнал, наводимый на полярные грани кристалла, а также амплитудно-частотные характеристики этого сигнала (рисунок 98, б, в).

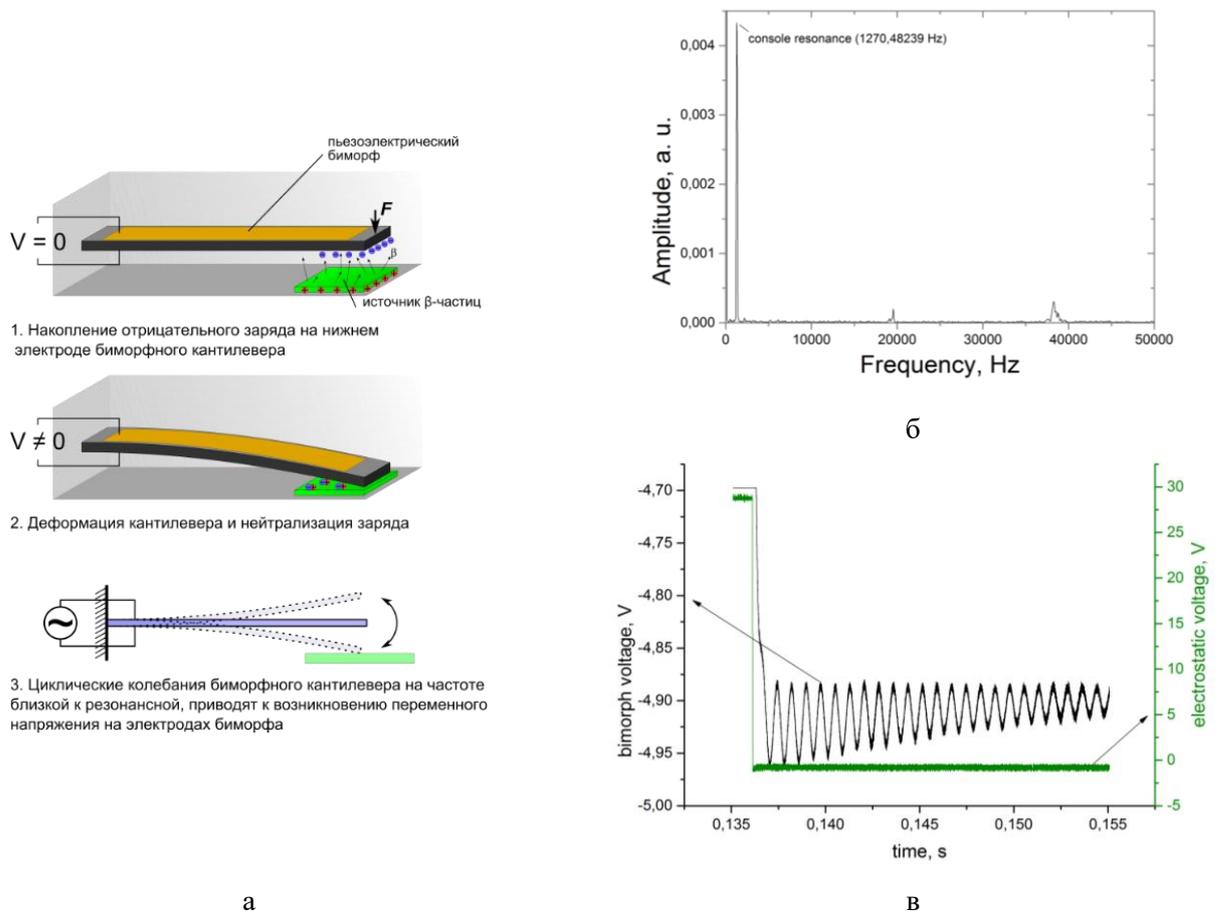


Рисунок 98 – Схема работы (а), амплитудный частотный спектр (б) и переменный сигнал БК, деформированного П-образным электростатическим импульсом (в)

Генерируемый электрический сигнал может иметь достаточно большую амплитуду, что является важным преимуществом перед полупроводниковыми β -вольтаическими источниками, выходное напряжение которых ограничено высотой потенциального барьера на p - n -переходе или барьере Шоттки.

Одной из важных задач, стоящих перед разработчиками сенсоров и актюаторов на основе БК, является организация закрепления кристалла таким образом, чтобы не свести на нет безгистерезисность, линейность и температурную стабильность. В частности, склеивание кристалла с держателем приводит к возникновению существенного крипа [476]. Поэтому для того, чтобы получить наилучшие характеристики устройств на основе БК, необходимо соединять кристаллы с основанием либо посредством пайки, либо с помощью жестких прижимов. Последний вариант часто затруднителен, особенно при необходимости работы с тонкими кристаллами. Одним из возможных решений в этом случае может быть локальное утонение рабочей части кристалла до необходимой толщины с сохранением исходной толщины на участке, предназначенном для закрепления. В этом случае держателем будет являться более толстая часть кристалла, а свойства такого держателя будут приближаться к идеальным.

Новые перспективы для электроники на стыке с оптикой и механикой открывает использование сильнозаряженных доменных стенок, разделяющих макродомены в БК. Автором диссертации совместно с коллегами было показано в работе [252], что проводимость междоменных границ типа НН в БК LN, прошедших восстановительную термообработку в бескислородной атмосфере, повышена относительно монодоменного объема. При этом наблюдается т. н. мемристивное поведение доменной стенки: ее проводимостью можно управлять путем изменения протекающего сквозь нее тока. Изменение проводимости связано с тем, что при приложении внешнего электрического поля происходит локальное смещение доменной стенки и изменяется эффективное расстояние между ней и электродом. Наличие мемристивных свойств у сильнозаряженных доменных стенок добавляет еще одно возможное направление использования БК.

Заключение

В диссертационной работе были исследованы закономерности формирования доменной структуры в монокристаллических пластинах ниобата лития при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в условиях ин- и аут-диффузионных процессов. По результатам проведенной работы можно сделать следующие выводы.

1. Существует широкий набор способов, позволяющий формировать бидоменную сегнетоэлектрическую структуру в кристаллах LN и LT. Общим для всех способов является воздействие на доменную структуру внутреннего силового поля, определяемого градиентом свойства (например, концентрации точечных дефектов или примесных атомов) или воздействия (температуры или электрического поля).

2. Без внешнего воздействия бидоменная структура может формироваться только вблизи температуры Кюри, когда коэрцитивные электрические поля, необходимые для изменения направления спонтанной поляризации, малы, а проводимость кристаллов высока, вследствие чего макроскопическое поле внутри образцов равно нулю, и полярные грани эквипотенциальны. Предложенные в литературе модели формирования бидоменной структуры, основанные на предположении о существовании внутри кристаллов макроскопических электрических полей, не могут быть верными, поскольку они не учитывают малые времена ($\tau < 10^{-8}$ с) релаксации носителей заряда, включая экранирование электрического поля собственными носителями заряда.

3. Отжиг монокристаллических пластин LN при температурах, превышающих точку Кюри, в условиях ин- или аут-диффузии Li_2O позволяет формировать в кристаллах бидоменную структуру. Морфология доменов и междоменной области зависит от времени выдержки выше точки Кюри и способа осуществления ин- или аут-диффузионных процессов, стимулируемых источником или геттером Li_2O , а также технологической оснасткой. Источник или геттер Li_2O могут контактировать с гранями кристалла или находиться в непосредственной близости без соприкосновения. Тип бидоменной структуры определяется концентрационным профилем Li_2O в кристалле: ин-диффузионные отжиги приводят к формированию структуры «хвост-к-хвосту», аут-диффузионные отжиги – к формированию структуры «голова-к-голове».

4. Применение в качестве геттера или источника Li_2O порошков оксида алюминия и ниобата лития позволяет стабилизировать бидоменную структуру в кристаллах, т. е. значительно уменьшить ширину переходной полидоменной области по сравнению с аут-диффузией в окружающую атмосферу при той же длительности выдержки выше точки Кюри. Такой подход одинаково хорошо работает для кристаллов Z- и Y+128°-среза.

5. Для формирования бидоменной структуры достаточно создать условия для односторонней ин- или аут-диффузии Li_2O .

6. При односторонней несимметричной ин- и аут-диффузии профиль распределения Li_2O по толщине кристалла самопроизвольно симметризуется под действием внутренних диффузионных

процессов. Это связано с тем, что кристалл стремится сохранить наиболее энергетически выгодный конгруэнтный состав в как можно большем объеме. В результате на графиках распределения концентрации Li_2O по толщине кристалла наблюдается широкое плато с конгруэнтным составом, и примерно симметричное увеличение (при ин-диффузии) или уменьшение (при аут-диффузии) содержания лития в приповерхностных областях.

7. Формирование сегнетоэлектрических доменов в LN при неоднородном распределении концентрации Li_2O происходит вследствие стохастического зарождения «затравочных» диполей, связанных с литиевыми вакансиями и способных локально ориентировать вектор спонтанной поляризации по направлению градиента концентрации Li_2O . Дальнейший рост доменов происходит лавинообразно благодаря индуцированным микроскопическим полям структурных (не связанных с литиевыми вакансиями) диполей.

8. Благодаря высокой стабильности свойств и технологичности, бидоменные кристаллы ниобата лития могут быть использованы для создания сенсоров, актюаторов, устройств сбора бросовой энергии.

Результаты работы соответствуют цели диссертационного исследования. Все поставленные задачи выполнены.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы для воспроизводимого формирования БС в монокристаллических пластинах LN и LT и создания функциональных элементов различных приборов на основе БК. Можно рекомендовать следующие направления для дальнейшей разработки темы:

- исследование электрофизических свойств междоменных границ в БК, в том числе сильнозаряженных;
- развитие разработанной модели формирования БС в кристаллах LN, обобщение ее на другие методы формирования БС, определение границ применимости модели;
- поиск новых направлений использования кристаллов LN с БС, применение их в том числе для исследования механических свойств в широком диапазоне температур.

Список сокращений и условных обозначений

НН	head-to-head, доменная стенка типа «голова-к-голове»
ITC	international tables for crystallography, международные кристаллографические таблицы
LN	ниобат лития, LiNbO_3
LT	танталат лития, LiTaO_3
NSLN	near stoichiometric lithium niobate, ниобат лития с составом, близким к стехиометрическому
NSLT	near stoichiometric lithium tantalate, танталат лития с составом, близким к стехиометрическому
PFM	piezoresponse force microscopy, силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика
TT	tail-to-tail, доменная стенка типа «хвост-к-хвосту»
TOF-SIMS	time-of-flight secondary ion mass spectrometry, времяпролетная масс-спектрометрия вторичных ионов
VTE	vapor transport equilibration, уравнивание (состава) переносом в газовой фазе – один из методов изменения состава кристаллов
англ.	английский язык
ат. ед. заряда	атомная единица заряда (равна модулю заряду электрона)
БК	бидоменный кристалл
БС	бидоменная сегнетоэлектрическая структура
ГВГ	генерация второй гармоники
ЗЗ	запрещенная зона
об.	объемные доли
ИК	инфракрасный
конгр.	конгруэнтно плавящийся состав
КЭМС	коэффициент электромеханической связи
ЛИДС	линия инверсии доменной структуры
РФА	рентгеновский фазовый анализ
см.	смотрите
стех.	стехиометрический состав
ср.	сравните
средн.	среднее арифметическое
мол.	молярные доли или проценты
т. н.	так называемый
ПЭ	пьезоэлектрический

ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
ПШПВ	полная ширина на половине высоты
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СФП	сегнетоэлектрический фазовый переход
СЭ	сегнетоэлектрик, сегнетоэлектрический
ФД	фазовая диаграмма
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
ЯМР	ядерный магнитный резонанс

Список цитируемой литературы

1. Properties of Lithium Niobate / ed. Wong K.K. London, England: The Institution of Electrical Engineers, – 2002. 429 p.
2. Volk T., Wöhlecke M. Lithium Niobate. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, – 2008. – Vol. 115. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-70766-0>.
3. Wooten E.L., Kissa K.M., Yi-Yan A., et al. A review of lithium niobate modulators for fiber-optic communications systems // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. – 2000. – Vol. 6. – № 1. – P. 69–82. DOI: <https://doi.org/10.1109/2944.826874>.
4. Turner R.C., Fuierer P.A., Newnham R.E., et al. Materials for high temperature acoustic and vibration sensors: A review // Appl. Acoust. – 1994. – Vol. 41. – № 4. – P. 299–324. DOI: [https://doi.org/10.1016/0003-682X\(94\)90091-4](https://doi.org/10.1016/0003-682X(94)90091-4).
5. Ruppel C.C.W. Acoustic Wave Filter Technology—A Review // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. – 2017. – Vol. 64. – № 9. – P. 1390–1400. DOI: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2017.2690905>.
6. Passaro V.M.N., Magno F. Holographic gratings in photorefractive materials: A review // Laser Phys. – 2007. – Vol. 17. – № 3. – P. 231–243. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1054660X07030012>.
7. Kwak C.H., Kim G.Y., Javidi B. Volume holographic optical encryption and decryption in photorefractive LiNbO₃: Fe crystal // Opt. Commun. – 2019. – Vol. 437. – P. 95–103. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2018.12.049>.
8. Chauvet M., Henrot F., Bassignot F., et al. High efficiency frequency doubling in fully diced LiNbO₃ ridge waveguides on silicon // J. Opt. – 2016. – Vol. 18. – № 8. – P. 085503. DOI: <https://doi.org/10.1088/2040-8978/18/8/085503>.
9. Tomita I. Highly efficient cascaded difference-frequency generation in periodically poled LiNbO₃ devices with resonators // IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng. – 2018. – Vol. 13. – № 8. – P. 1214–1215. DOI: <https://doi.org/10.1002/tee.22687>.
10. Sharapova P.R., Luo K.H., Herrmann H., et al. Toolbox for the design of LiNbO₃-based passive and active integrated quantum circuits // New J. Phys. – 2017. – Vol. 19. – № 12. – P. 123009. DOI: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/aa9033>.
11. Zaltron A., Bettella G., Pozza G., et al. Integrated optics on Lithium Niobate for sensing applications / ed. Baldini F., Homola J., Lieberman R.A. – 2015. – P. 950608. DOI: <https://doi.org/10.1117/12.2178457>.
12. Janaideh M. Al, Rakheja S., Su C.-Y. Experimental characterization and modeling of rate-dependent hysteresis of a piezoceramic actuator // Mechatronics. – 2009. – Vol. 19. – № 5. – P. 656–670. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mechatronics.2009.02.008>.
13. Devasia S., Eleftheriou E., Moheimani S.O.R. A Survey of Control Issues in Nanopositioning // IEEE Trans. Control Syst. Technol. – 2007. – Vol. 15. – № 5. – P. 802–823. DOI: <https://doi.org/10.1109/TCST.2007.903345>.
14. Hall D.A. Nonlinearity in piezoelectric ceramics // J. Mater. Sci. – 2001. – Vol. 36. – № 19. – P. 4575–4601. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1017959111402>.
15. Zhou D., Kamlah M. Room-temperature creep of soft PZT under static electrical and compressive stress loading // Acta Mater. – 2006. – Vol. 54. – № 5. – P. 1389–1396. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.010>.
16. Zhao X., Zhang C., Liu H., et al. Analysis of Hysteresis-Free Creep of the Stack Piezoelectric Actuator // Math. Probl. Eng. – 2013. – Vol. 2013. – P. 1–10. DOI: <https://doi.org/10.1155/2013/187262>.
17. Croft D., Shed G., Devasia S. Creep, Hysteresis, and Vibration Compensation for Piezoactuators: Atomic Force

- Microscopy Application // *J. Dyn. Syst. Meas. Control. IEEE*, – 2001. – Vol. 123. – № 1. – P. 35–43. DOI: <https://doi.org/10.1115/1.1341197>.
18. Rosenman G., Kugel V.D., Shur D. Diffusion-induced domain inversion in ferroelectrics // *Ferroelectrics*. Taylor & Francis Group, – 1995. – Vol. 172. – № 1. – P. 7–18. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150199508018452>.
 19. Palatnikov M.N., Sandler V.A., Sidorov N.V., et al. Conditions of application of LiNbO₃ based piezoelectric resonators at high temperatures // *Phys. Lett. A*. – 2020. – Vol. 384. – № 14. – P. 126289. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2020.126289>.
 20. Kubasov I. V., Kislyuk A.M., Turutin A. V., et al. Low-Frequency Vibration Sensor with a Sub-nm Sensitivity Using a Bidomain Lithium Niobate Crystal // *Sensors*. – 2019. – Vol. 19. – № 3. – P. 614. DOI: <https://doi.org/10.3390/s19030614>.
 21. Евланова Н.Ф., Рашкович Л.Н. Влияние отжига на доменную структуру монокристаллов метаниобата лития // *Физика твердого тела*. – 1974. – Vol. 16. – № 2. – P. 555–557.
 22. Evlanova N.L., Rashkovich L.N. Annealing Effect on Domain-Structure of Lithium Meta-Niobate Single-Crystals // *Sov. Phys. Solid State*. – 1974. – Vol. 16. – P. 354.
 23. Ohnishi N. An Etching Study on a Heat-Induced Layer at the Positive-Domain Surface of LiNbO₃ // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1977. – Vol. 16. – № 6. – P. 1069–1070. DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.16.1069>.
 24. Rauber A. Chemistry and physics of lithium niobate // *Current Topics in Materials Science* / ed. Kaldis E. North-Holland Publishing Company, – 1978. – P. 481–601.
 25. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. Москва, – 1987. 264 p.
 26. Weis R.S., Gaylord T.K. Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure // *Appl. Phys. A Solids Surfaces*. – 1985. – Vol. 37. – № 4. – P. 191–203. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00614817>.
 27. Abrahams S.C., Marsh P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* – 1986. – Vol. 42. – № 1. – P. 61–68. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108768186098567>.
 28. Kuz'minov Y.S. *Lithium Niobate Crystals*. _Cambridge: Cambridge International Science, – 1999. 125 p.
 29. Sanna S., Schmidt W.G. Lithium niobate X -cut, Y-cut, and Z-cut surfaces from ab initio theory // *Phys. Rev. B*. – 2010. – Vol. 81. – № 21. – P. 214116. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.214116>.
 30. Abrahams S.C., Buehler E., Hamilton W.C., et al. Ferroelectric lithium tantalate - 3. Temperature dependence of the structure in the ferroelectric phase and the para-electric structure at 940°K // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1973. – Vol. 34. – № 3. – P. 521–532. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(73\)90047-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(73)90047-4).
 31. Nassau K., Levinstein H.J., Loiacono G.M. Ferroelectric lithium niobate. 2. Preparation of single domain crystals // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1966. – Vol. 27. – № 6–7. – P. 989–996. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(66\)90071-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90071-0).
 32. Lengyel K., Péter Á., Kovács L., et al. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate // *Appl. Phys. Rev.* – 2015. – Vol. 2. – № 4. – P. 040601. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4929917>.
 33. Boyd G.D., Miller R.C., Nassau K., et al. LiNbO₃: an efficient phase matchable nonlinear optical material // *Appl. Phys. Lett.* – 1964. – Vol. 5. – № 11. – P. 234–236. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1723604>.
 34. Nassau K., Levinstein H.J., Loiacono G.M. Ferroelectric lithium niobate. 1. Growth, domain structure, dislocations and etching // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1966. – Vol. 27. – № 6–7. – P. 983–988. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(66\)90070-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90070-9).
 35. Abrahams S.C., Levinstein H.J., Reddy J.M. Ferroelectric lithium niobate. 5. Polycrystal X-ray diffraction study between 24° and 1200°C // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1966. – Vol. 27. – № 6–7. – P. 1019–1026. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(66\)90070-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90070-9).

- [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(66\)90074-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90074-6).
36. Abrahams S.C., Hamilton W.C., Reddy J.M. Ferroelectric lithium niobate. 4. Single crystal neutron diffraction study at 24°C // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1966. – Vol. 27. – № 6–7. – P. 1013–1018. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(66\)90073-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90073-4).
 37. Abrahams S.C., Reddy J.M., Bernstein J.L. Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24°C // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1966. – Vol. 27. – № 6–7. – P. 997–1012. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(66\)90072-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90072-2).
 38. Abrahams S.C., Hamilton W.C., Sequeira A. Ferroelectric lithium tantalate—2. Single crystal neutron diffraction study at 24°C // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1967. – Vol. 28. – № 9. – P. 1693–1698. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(67\)90143-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(67)90143-6).
 39. Abrahams S.C., Bernstein J.L. Ferroelectric lithium tantalate—1. single crystal X-ray diffraction study at 24°C // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1967. – Vol. 28. – № 9. – P. 1685–1692. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(67\)90142-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(67)90142-4).
 40. Кузьминов Ю.С. Ниобат и танталат лития: материалы для нелинейной оптики. Москва: Наука, – 1975. 223 p.
 41. International Tables for Crystallography / ed. Aroyo M.I. Chester, England: International Union of Crystallography, – 2016. – Vol. A. 911 p. DOI: <https://doi.org/10.1107/97809553602060000114>.
 42. Gopalan V., Dierolf V., Scrymgeour D.A. Defect–Domain Wall Interactions in Trigonal Ferroelectrics // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2007. – Vol. 37. – № 1. – P. 449–489. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.37.052506.084247>.
 43. Kumada N., Ozawa N., Muto F., et al. LiNbO₃ with ilmenite-type structure prepared via ion-exchange reaction // *J. Solid State Chem.* – 1985. – Vol. 57. – № 2. – P. 267–268. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(85\)80017-7](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(85)80017-7).
 44. Baran E.J., Botto I.L., Muto F., et al. Vibrational spectra of the ilmenite modifications of LiNbO₃ and NaNbO₃ // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1986. – Vol. 5. – № 6. – P. 671–672. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01731546>.
 45. Mehta A., Navrotsky A., Kumada N., et al. Structural Transitions in LiNbO₃ and NaNbO₃ // *J. Solid State Chem.* – 1993. – Vol. 102. – № 1. – P. 213–225. DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1025>.
 46. Fujimura N., Ito T., Kakinoki M. Heteroepitaxy of LiNbO₃ and LiNb₃O₈ thin films on C-cut sapphire // *J. Cryst. Growth.* – 1991. – Vol. 115. – № 1–4. – P. 821–825. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)90853-W](https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90853-W).
 47. Blanton T.N., Chatterjee D.K. An X-ray diffraction study of epitaxial lithium tantalate films deposited on (0001) sapphire wafers using r.f. diode sputtering // *Thin Solid Films.* – 1995. – Vol. 256. – № 1–2. – P. 59–63. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)06284-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)06284-6).
 48. Huband S., Keeble D.S., Zhang N., et al. Crystallographic and optical study of LiNb_{1-x}Ta_xO₃ // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* – 2017. – Vol. 73. – № 3. – P. 498–506. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2052520617004711>.
 49. IEEE 176-1987 Standard on Piezoelectricity. New York: IEEE, – 1988. 66 p. DOI: <https://doi.org/10.1109/IEEESTD.1988.79638>.
 50. Nassau K., Levinstein H.J., Loiacono G.M. The domain structure and etching of ferroelectric lithium niobate // *Appl. Phys. Lett.* – 1965. – Vol. 6. – № 11. – P. 228–229. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1754147>.
 51. Yamada T., Niizeki N., Toyoda H. Piezoelectric and Elastic Properties of Lithium Niobate Single Crystals // *Jpn. J. Appl. Phys.* IOP Publishing, – 1967. – Vol. 6. – № 2. – P. 151–155. DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.6.151>.
 52. Sones C.L., Mailis S., Brocklesby W.S., et al. Differential etch rates in z-cut LiNbO₃ for variable HF/HNO₃ concentrations // *J. Mater. Chem.* – 2002. – Vol. 12. – № 2. – P. 295–298. DOI: <https://doi.org/10.1039/b106279b>.
 53. Sones C.L. Domain Engineering Techniques and Devices in Lithium Niobate. University of Southampton, – 2003. 167 p.

54. Niizeki N., Yamada T., Toyoda H. Growth Ridges, Etched Hillocks, and Crystal Structure of Lithium Niobate // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1967. – Vol. 6. – № 3. – P. 318–327. DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.6.318>.
55. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr. Sect. A.* – 1976. – Vol. 32. – № 5. – P. 751–767. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
56. Megaw H.D. Ferroelectricity and crystal structure. II // *Acta Crystallogr.* – 1954. – Vol. 7. – № 2. – P. 187–194. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X54000527>.
57. Megaw H.D. A note on the structure of lithium niobate, LiNbO₃ // *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. Physics, Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* – 1968. – Vol. 24. – № 6. – P. 583–588. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567739468001282>.
58. Svaasand L.O., Eriksrud M., Nakken G., et al. Solid-solution range of LiNbO₃ // *J. Cryst. Growth.* – 1974. – Vol. 22. – № 3. – P. 230–232. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(74\)90099-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(74)90099-2).
59. Allemann J.A., Xia Y., Morriss R.E., et al. Crystallization behavior of Li₁₋₅xTa_{1+x}O₃ glasses synthesized from liquid precursors // *J. Mater. Res.* – 1996. – Vol. 11. – № 09. – P. 2376–2387. DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.1996.0301>.
60. Ohgaki M., Tanaka K., Marumo F. Structure refinement of lithium (I) niobium (V) trioxide, LiNbO₃, with anharmonic thermal vibration model // *Mineral. J.* – 1992. – Vol. 16. – № 3. – P. 150–160. DOI: <https://doi.org/10.2465/minerj.16.150>.
61. Etschmann B., Ishizawa N., Streltsov V., et al. A synchrotron X-ray diffraction analysis of near-stoichiometric LiNbO₃ // *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* – 2001. – Vol. 216. – № 8. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.216.8.455.20357>.
62. Hsu R., Maslen E.N., du Boulay D., et al. Synchrotron X-ray Studies of LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* – 1997. – Vol. 53. – № 3. – P. 420–428. DOI: <https://doi.org/10.1107/S010876819600777X>.
63. O'Bryan H.M., Gallagher P.K., Brandle C.D. Congruent Composition and Li-Rich Phase Boundary of LiNbO₃ // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1985. – Vol. 68. – № 9. – P. 493–496. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15816.x>.
64. Bordui P.F., Norwood R.G., Bird C.D., et al. Stoichiometry issues in single-crystal lithium tantalate // *J. Appl. Phys. American Institute of Physics*, – 1995. – Vol. 78. – № 7. – P. 4647–4650. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.359811>.
65. Kushibiki J., Ohashi Y. Determination of the true congruent composition for LiTaO₃ single crystals using the LFB ultrasonic material characterization system // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* – 2006. – Vol. 53. – № 2. – P. 385–392. DOI: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2006.1593377>.
66. Kuz'minov Y.S., Osiko V. V. Nonstoichiometric composition of lithium niobate crystal // *Ferroelectrics.* – 1993. – Vol. 142. – № 1. – P. 105–113. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150199308237888>.
67. Reisman A., Holtzberg F. Heterogeneous Equilibria in the Systems Li₂O-, Ag₂O-Nb₂O₅ and Oxide-Models // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – Vol. 80. – № 24. – P. 6503–6507. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01557a010>.
68. Lerner P., Legras C., Dumas J.P. Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium // *J. Cryst. Growth.* – 1968. – Vol. 3–4. – P. 231–235. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(68\)90139-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(68)90139-5).
69. Carruthers J.R., Peterson G.E., Grasso M., et al. Nonstoichiometry and Crystal Growth of Lithium Niobate // *J. Appl. Phys.* – 1971. – Vol. 42. – № 5. – P. 1846–1851. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1660455>.
70. Scott B.A., Burns G. Determination of Stoichiometry Variations in LiNbO₃ and LiTaO₃ by Raman Powder Spectroscopy // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1972. – Vol. 55. – № 5. – P. 225–230. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb11266.x>.
71. Svaasand L.O., Eriksrud M., Grande A.P., et al. Crystal growth and properties of LiNb₃O₈ // *J. Cryst. Growth.* –

1973. – Vol. 18. – № 2. – P. 179–184. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(73\)90197-8](https://doi.org/10.1016/0022-0248(73)90197-8).
72. Holman R.L. Diffusion crucible and slab member with common metal component in the vapor phase: pat. US4071323A USA. – 1976.
73. Бочарова Н.Г. Исследование фазообразования на поверхности кристаллов ниобата лития. – 1986. 170 p.
74. Reisman A. Compound Repetition in Oxide Systems. Solid Phases in the System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ and $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ // *J. Phys. Chem.* – 1962. – Vol. 66. – № 1. – P. 15–21. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100807a004>.
75. Whiston C.D., Smith A.J. Double oxides containing niobium or tantalum. I. Systems including alkali metals // *Acta Crystallogr.* – 1965. – Vol. 19. – № 2. – P. 169–173. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X6500302X>.
76. Miyazawa S., Iwasaki H. Congruent melting composition of lithium metatantalate // *J. Cryst. Growth.* – 1971. – Vol. 10. – № 3. – P. 276–278. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(71\)90195-3](https://doi.org/10.1016/0022-0248(71)90195-3).
77. Zuev M.G. Subsolvus phase relations in the $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ (Nb_2O_5) systems // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 52. – № 3. – P. 424–426. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023607030217>.
78. Peterson G.E., Carruthers J.R., Carnevale A. 93 Nb NMR Study of the $\text{LiNbO}_3-\text{LiTaO}_3$ Solid-Solution System // *J. Chem. Phys.* – 1970. – Vol. 53. – № 6. – P. 2436–2442. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1674344>.
79. Peterson G.E., Bridenbaugh P.M., Green P. NMR Study of Ferroelectric LiNbO_3 and LiTaO_3 . I // *J. Chem. Phys.* – 1967. – Vol. 46. – № 10. – P. 4009–4014. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1840478>.
80. Peterson G.E., Bridenbaugh P.M. NMR Study of Ferroelectric LiNbO_3 and LiTaO_3 . II // *J. Chem. Phys.* – 1968. – Vol. 48. – № 8. – P. 3402–3406. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1669633>.
81. Boysen H., Altorfer F. A neutron powder investigation of the high-temperature structure and phase transition in LiNbO_3 // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* – 1994. – Vol. 50. – № 4. – P. 405–414. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108768193012820>.
82. Donnerberg H., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A., et al. Computer-simulation studies of intrinsic defects in LiNbO_3 crystals // *Phys. Rev. B.* – 1989. – Vol. 40. – № 17. – P. 11909–11916. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.11909>.
83. Donnerberg H.J., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A. Defects in LiNbO_3 – II. Computer simulation // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1991. – Vol. 52. – № 1. – P. 201–210. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(91\)90065-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(91)90065-8).
84. Liu Y., Yan Y., Ma H., et al. Influence of photorefractive effect on optical parametric oscillator's properties in periodically poled Mg-doped stoichiometric LiTaO_3 // *Proc. SPIE 6314, Photorefractive Fiber and Crystal Devices: Materials, Optical Properties, and Applications XII, 63141W* (24 August 2006) / ed. Yu F.T.S., Guo R., Yin S. – 2006. – P. 63141W. DOI: <https://doi.org/10.1117/12.683774>.
85. Hu P., Zhang L., Xiong J., et al. Optical properties of MgO doped near-stoichiometric LiTaO_3 single crystals // *Opt. Mater. (Amst). North-Holland.* – 2011. – Vol. 33. – № 11. – P. 1677–1680. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2011.05.007>.
86. Furukawa Y., Kitamura K., Takekawa S., et al. Improved Properties of Stoichiometric LiNbO_3 for Electro-Optic Applications // *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* – 1999. – Vol. 10. – № 6. – P. 470–475. DOI: <https://doi.org/10.1106/NEY9-KVUV-H2CY-H94E>.
87. Hum D.S., Route R.K., Miller G.D., et al. Optical properties and ferroelectric engineering of vapor-transport-equilibrated, near-stoichiometric lithium tantalate for frequency conversion // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 101. – № 9. – P. 093108. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2723867>.
88. Grisard A., Lallier E., Polgár K., et al. Low electric field periodic poling of thick stoichiometric lithium niobate // *Electron. Lett.* – 2000. – Vol. 36. – № 12. – P. 1043. DOI: <https://doi.org/10.1049/el:20000741>.
89. Bermúdez V., Huang L., Hui D., et al. Role of stoichiometric point defect in electric-field-poling lithium niobate //

- Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. – 2000. – Vol. 70. – № 5. – P. 591–594. DOI: <https://doi.org/10.1007/s003390000445>.
90. Kitamura K., Furukawa Y., Niwa K., et al. Crystal growth and low coercive field 180° domain switching characteristics of stoichiometric LiTaO₃ // Appl. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 73. – № 21. – P. 3073–3075. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.122676>.
 91. Kitamura K., Furukawa Y., Takekawa S., et al. Non-stoichiometric control of LiNbO₃ and LiTaO₃ in ferroelectric domain engineering for optical devices // Ferroelectrics. Taylor & Francis Group, – 2001. – Vol. 257. – № 1. – P. 235–243. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150190108016305>.
 92. Furukawa Y., Sato M., Kitamura K., et al. Optical damage resistance and crystal quality of LiNbO₃ single crystals with various [Li]/[Nb] ratios // J. Appl. Phys. – 1992. – Vol. 72. – № 8. – P. 3250–3254. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.351444>.
 93. Kitamura K., Yamamoto J.K., Iyi N., et al. Stoichiometric LiNbO₃ single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system // J. Cryst. Growth. North-Holland, – 1992. – Vol. 116. – № 3–4. – P. 327–332. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(92\)90640-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(92)90640-5).
 94. Furukawa Y., Kitamura K., Suzuki E., et al. Stoichiometric LiTaO₃ single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system // J. Cryst. Growth. North-Holland, – 1999. – Vol. 197. – № 4. – P. 889–895. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00921-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00921-X).
 95. Malovichko G.I., Grachev V.G., Yurchenko L.P., et al. Improvement of LiNbO₃ Microstructure by Crystal Growth with Potassium // Phys. status solidi. Wiley-Blackwell, – 1992. – Vol. 133. – № 1. – P. K29–K32. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2211330124>.
 96. Malovichko G.I., Grachev V.G., Kokanyan E.P., et al. Characterization of stoichiometric LiNbO₃ grown from melts containing K₂O // Appl. Phys. A Solids Surfaces. Springer-Verlag, – 1993. – Vol. 56. – № 2. – P. 103–108. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00517674>.
 97. Polgár K., Péter Á., Kovács L., et al. Growth of stoichiometric LiNbO₃ single crystals by top seeded solution growth method // J. Cryst. Growth. North-Holland, – 1997. – Vol. 177. – № 3–4. – P. 211–216. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(96\)01098-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)01098-6).
 98. Peterson G.E., Carruthers J.R. ⁹³Nb NMR as a sensitive and accurate probe of stoichiometry in LiNbO₃ crystals // J. Solid State Chem. – 1969. – Vol. 1. – № 1. – P. 98–99. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(69\)90013-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(69)90013-9).
 99. Kondo S., Miyazawa S., Fushimi S., et al. Liquid-phase-epitaxial growth of single-crystal LiNbO₃ thin film // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, – 1975. – Vol. 26. – № 9. – P. 489–491. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.88229>.
 100. Hemmerling J., Hergt R. Real structure investigations of LiNbO₃ single crystals grown by the flux method // Krist. und Tech. – 1980. – Vol. 15. – № 7. – P. 795–801. DOI: <https://doi.org/10.1002/crat.19800150708>.
 101. Hemmerling J., Fischer K., Sinn E. LiNbO₃ layer growth in a LiVO₃ high temperature solution // Krist. und Tech. – 1981. – Vol. 16. – № 4. – P. 413–420. DOI: <https://doi.org/10.1002/crat.19810160404>.
 102. Iyi N., Kitamura K., Izumi F., et al. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions // J. Solid State Chem. – 1992. – Vol. 101. – № 2. – P. 340–352. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90189-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90189-3).
 103. Holman R.L., Fulrath R.M. Intrinsic Nonstoichiometry in Single-Phase Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃ // J. Am. Ceram. Soc. – 1972. – Vol. 55. – № 4. – P. 192–194. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb11256.x>.
 104. Holman R.L. Novel Uses of Gravimetry in the Processing of Crystalline Ceramics // Processing of Crystalline Ceramics (Materials Science Research, Vol. 11) / ed. Palmour H. (III), Davis R.F., Hare T.M. New York: Plenum

- Press, – 1978. – P. 343–357.
105. Yang J., Mao Q., Shang J., et al. Preparation and characterization of thick stoichiometric lithium tantalate crystals by vapor transport equilibration method // *Mater. Lett.* – 2018. – Vol. 232. – P. 150–152. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.105>.
 106. Bordui P.F., Norwood R.G., Jundt D.H., et al. Preparation and characterization of off-congruent lithium niobate crystals // *J. Appl. Phys.* – 1992. – Vol. 71. – № 2. – P. 875–879. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.351308>.
 107. Fukuma M., Noda J. Li in- and out-diffusion processes in LiNbO₃ // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1981. – Vol. 20. – № 10. – P. 1861–1865. DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.20.1861>.
 108. Bhatt R., Bhaumik I., Ganesamoorthy S., et al. Study of structural defects and crystalline perfection of near stoichiometric LiNbO₃ crystals grown from flux and prepared by VTE technique // *J. Mol. Struct.* – 2014. – Vol. 1075. – P. 377–383. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.06.085>.
 109. Gallagher P.K., O'Bryan H. Characterization of LiNbO₃ by Dilatometry and DTA // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1985. – Vol. 68. – № 3. – P. 147–150. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb09654.x>.
 110. Lehnert H., Boysen H., Frey F., et al. A neutron powder investigation of the high-temperature structure and phase transition in stoichiometric LiNbO₃ // *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* – 1997. – Vol. 212. – № 10. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1997.212.10.712>.
 111. Zhang Z.-G., Abe T., Moriyoshi C., et al. Synchrotron-radiation X-ray diffraction evidence of the emergence of ferroelectricity in LiTaO₃ by ordering of a disordered Li ion in the polar direction // *Appl. Phys. Express.* – 2018. – Vol. 11. – № 7. – P. 071501. DOI: <https://doi.org/10.7567/APEX.11.071501>.
 112. Zhang Z.-G., Abe T., Moriyoshi C., et al. Study of materials structure physics of isomorphous LiNbO₃ and LiTaO₃ ferroelectrics by synchrotron radiation X-ray diffraction // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2018. – Vol. 57. – № 11S. – P. 11UB04. DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.11UB04>.
 113. Wemple S.H., DiDomenico M., Camlibel I. Relationship Between Linear and Quadratic Electro-Optic Coefficients in LiNbO₃, LiTaO₃, and Other Oxygen-Octahedra Ferroelectrics Based on Direct Measurement of Spontaneous Polarization // *Appl. Phys. Lett.* – 1968. – Vol. 12. – № 6. – P. 209–211. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1651955>.
 114. Gopalan V., Mitchell T.E., Furukawa Y., et al. The role of nonstoichiometry in 180° domain switching of LiNbO₃ crystals // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 72. – № 16. – P. 1981–1983. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.121491>.
 115. Toyoura K., Ohta M., Nakamura A., et al. First-principles study on phase transition and ferroelectricity in lithium niobate and tantalate // *J. Appl. Phys.* AIP Publishing LLC, – 2015. – Vol. 118. – № 6. – P. 064103. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4928461>.
 116. Inbar I., Cohen R.E. Origin of ferroelectricity in LiTaO₃ and LiNbO₃; LAPW total energy calculations // *Ferroelectrics.* – 1995. – Vol. 164. – № 1. – P. 45–55. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150199508221829>.
 117. Lines M.E. Comparison of Ferroelectricity in Isomorphous Lithium Niobate and Lithium Tantalate // *Phys. Rev. B.* – 1970. – Vol. 2. – № 3. – P. 698–705. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.698>.
 118. Li Y., Sanna S., Schmidt W.G. Modeling intrinsic defects in LiNbO₃ within the Slater-Janak transition state model // *J. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 140. – № 23. – P. 234113. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4883737>.
 119. Petzelt J., Kozlov G. V., Volkov A.A. Dielectric spectroscopy of paraelectric soft modes // *Ferroelectrics.* – 1987. – Vol. 73. – № 1. – P. 101–123. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198708227912>.
 120. Penna A.F., Chaves A., Porto S.P.S. Debye-like diffusive central mode near the phase transition in ferroelectric lithium tantalate // *Solid State Commun.* – 1976. – Vol. 19. – № 6. – P. 491–494. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(76\)90049-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(76)90049-1).
 121. Лайнс М.Е., Гласс А.М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Москва: Издательство “МИР,” –

1981. 736 p.
122. Sokoloff J.P., Chase L.L., Rytz D. Direct observation of relaxation modes in KNbO₃ and BaTiO₃ using inelastic light scattering // *Phys. Rev. B.* – 1988. – Vol. 38. – № 1. – P. 597–605. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.597>.
 123. Hushur A., Gvasaliya S., Roessli B., et al. Ferroelectric phase transition of stoichiometric lithium tantalate studied by Raman, Brillouin, and neutron scattering // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 76. – № 6. – P. 064104. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.064104>.
 124. Lines M.E. Statistical Theory for Displacement Ferroelectrics. III. Comparison with Experiment for Lithium Tantalate // *Phys. Rev.* – 1969. – Vol. 177. – № 2. – P. 819–829. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.177.819>.
 125. Lines M.E. Nature of the ferroelectric-paraelectric phase transition in lithium tantalate // *Solid State Commun.* – 1972. – Vol. 10. – № 9. – P. 793–796. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(72\)90195-0](https://doi.org/10.1016/0038-1098(72)90195-0).
 126. Bakker H.J., Hunsche S., Kurz H. Quantum-mechanical description of the ferroelectric phase transition in LiTaO₃ // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 48. – № 13. – P. 9331–9335. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.9331>.
 127. Birnie D.P. The spontaneous polarization as evidence for lithium disordering in LiNbO₃ // *J. Mater. Res.* – 1990. – Vol. 5. – № 9. – P. 1933–1939. DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.1990.1933>.
 128. Inbar I., Cohen R.E. Comparison of the electronic structures and energetics of ferroelectric LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 53. – № 3. – P. 1193–1204. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.1193>.
 129. Inbar I., Cohen R.E. Origin of ferroelectricity in LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Ferroelectrics.* – 1997. – Vol. 194. – № 1. – P. 83–95. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150199708016084>.
 130. Parlinski K., Li Z.Q., Kawazoe Y. Ab initio calculations of phonons in LiNbO₃ // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 61. – № 1. – P. 272–278. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.272>.
 131. Marques J.G., Kling A., de Jesus C.M., et al. Electric field gradients at the 111In site in the ferroelectric and paraelectric phases of LiTaO₃ // *Hyperfine Interact. Springer,* – 1999. – Vol. 120. – № 1. – P. 485–489. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1017013910162>.
 132. Safaryan F.P. On the theory of ferroelectric transition in the crystal LiNbO₃ // *Phys. Lett. A.* – 1999. – Vol. 255. – № 3. – P. 191–200. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0375-9601\(99\)00090-0](https://doi.org/10.1016/S0375-9601(99)00090-0).
 133. Birnie D.P. Model for the Ferroelectric Transition in Nonstoichiometric Lithium Niobate and Lithium Tantalate // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1991. – Vol. 74. – № 5. – P. 988–993. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb04332.x>.
 134. Phillpot S.R., Gopalan V. Coupled displacive and order–disorder dynamics in LiNbO₃ by molecular-dynamics simulation // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84. – № 11. – P. 1916–1918. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1669063>.
 135. Sanna S., Schmidt W.G. Ferroelectric phase transition in LiNbO₃: Insights from molecular dynamics // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* – 2012. – Vol. 59. – № 9. – P. 1925–1928. DOI: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2012.2408>.
 136. Lee D., Xu H., Dierolf V., et al. Structure and energetics of ferroelectric domain walls in LiNbO₃ from atomic-level simulations // *Phys. Rev. B.* – 2010. – Vol. 82. – № 1. – P. 014104. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.014104>.
 137. Barker A.S., Loudon R. Dielectric Properties and Optical Phonons in LiNbO₃ // *Phys. Rev.* – 1967. – Vol. 158. – № 2. – P. 433–445. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.158.433>.
 138. Caciuc V., Postnikov A. V., Borstel G. Ab initio structure and zone-center phonons in LiNbO₃ // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 61. – № 13. – P. 8806–8813. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.8806>.
 139. Postnikov A.V., Caciuc V., Borstel G. Structure optimization and frozen phonons in LiNbO₃ // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2000. – Vol. 61. – № 2. – P. 295–299. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00296-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00296-6).

140. Gorelik V.S., Pyatyshev A.Y. Anomalous Increase in Spectral Intensity of Soft-Mode Raman Scattering near the Temperature of the Ferroelectric Phase Transition in Lithium Tantalate Crystals // *Phys. Wave Phenom.* – 2020. – Vol. 28. – № 3. – P. 241–249. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1541308X20030085>.
141. Miller R.C., Savage A. Temperature Dependence of the Optical Properties of Ferroelectric LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Appl. Phys. Lett.* – 1966. – Vol. 9. – № 4. – P. 169–171. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1754695>.
142. Johnston W.D., Kaminow I.P. Temperature Dependence of Raman and Rayleigh Scattering in LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Phys. Rev.* – 1968. – Vol. 168. – № 3. – P. 1045–1054. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.168.1045>.
143. Serving J.L., Gervais F. Displacive-type phase transition in LiTaO₃ and LiNbO₃ // *Ferroelectrics.* – 1980. – Vol. 25. – № 1. – P. 609–612. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198008207082>.
144. Chowdhury M.R., Peckham G.E., Saunderson D.H. A neutron inelastic scattering study of LiNbO₃ // *J. Phys. C Solid State Phys.* – 1978. – Vol. 11. – № 8. – P. 1671–1683. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3719/11/8/029>.
145. Okamoto Y., Wang P., Scott J.F. Analysis of quasielastic light scattering in LiNbO₃ near T_c // *Phys. Rev. B.* – 1985. – Vol. 32. – № 10. – P. 6787–6792. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.6787>.
146. Margueron S., Bartaszyte A., Glazer A.M., et al. Resolved E-symmetry zone-centre phonons in LiTaO₃ and LiNbO₃ // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 111. – № 10. – P. 104105. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4716001>.
147. Zhang M., Scott J.F. Analysis of quasielastic light scattering in LiTaO₃ // *Phys. Rev. B.* – 1986. – Vol. 34. – № 3. – P. 1880–1883. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.1880>.
148. Penna A.F., Porto S.P.S., Wiener-Avneer E. Anomalous polariton dispersion in LiTaO₃ near T_c // *Solid State Commun.* – 1977. – Vol. 23. – № 6. – P. 377–380. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(77\)90236-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(77)90236-8).
149. Raptis C. Assignment and temperature dependence of the Raman modes of LiTaO₃ studied over the ferroelectric and paraelectric phases // *Phys. Rev. B.* – 1988. – Vol. 38. – № 14. – P. 10007–10019. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.10007>.
150. Catchen G.L., Spaar D.M. Order-disorder effects in the phase transitions of LiNbO₃ and LiTaO₃ measured by perturbed-angular-correlation spectroscopy // *Phys. Rev. B.* – 1991. – Vol. 44. – № 22. – P. 12137–12145. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.12137>.
151. Etschmann B., Ishizawa N. A synchrotron X-ray diffraction study of a small congruent LiNbO₃ crystal: A compatible approach to powder diffraction // *Powder Diffr.* – 2001. – Vol. 16. – № 02. – P. 81–85. DOI: <https://doi.org/10.1154/1.1365124>.
152. Tabata K., Choso T., Nagasawa Y. The topmost structure of annealed single crystal of LiNbO₃ // *Surf. Sci.* – 1998. – Vol. 408. – № 1–3. – P. 137–145. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00177-0](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00177-0).
153. Skryleva E.A., Kubasov I.V., Kiryukhantsev-Korneev P.V., et al. XPS study of Li/Nb ratio in LiNbO₃ crystals. Effect of polarity and mechanical processing on LiNbO₃ surface chemical composition // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – Vol. 389. – P. 387–394. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.108>.
154. Skryleva E.A., Senatulin B.R., Kiselev D.A., et al. Ar gas cluster ion beam assisted XPS study of LiNbO₃ Z cut surface // *Surfaces and Interfaces.* – 2021. – Vol. 26. – P. 101428. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101428>.
155. Piecha J., Molak A., Breuer U., et al. Features of surface layer of LiNbO₃ as-received single crystals: Studied in situ on treatment samples modified by elevated temperature // *Solid State Ionics.* – 2016. – Vol. 290. – P. 31–39. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.04.001>.
156. Schirmer O.F., Thiemann O., Wöhlecke M. Defects in LiNbO₃ – I. experimental aspects // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1991. – Vol. 52. – № 1. – P. 185–200. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(91\)90064-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(91)90064-7).
157. Chen Y., Xu J., Kong Y., et al. Effect of Li diffusion on the domain inversion of LiNbO₃ prepared by vapor transport equilibration // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81. – № 4. – P. 700–702. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1494852>.

158. Bordui P.F., Jundt D.H., Standifer E.M., et al. Chemically reduced lithium niobate single crystals: Processing, properties and improved surface acoustic wave device fabrication and performance // *J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 85. – № 7. – P. 3766–3769. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.369775>.
159. Jen S., Bobkowski R. Black lithium niobate SAW device fabrication and performance evaluation // 2000 IEEE Ultrasonics Symposium. Proceedings. An International Symposium (Cat. No.00CH37121). – 2000. – Vol. 1. – P. 269–273. DOI: <https://doi.org/10.1109/ULTSYM.2000.922554>.
160. Standifer E.M., Jundt D.H., Norwood R.G., et al. Chemically reduced lithium niobate single crystals: processing, properties and improvements in SAW device fabrication and performance // Proceedings of the 1998 IEEE International Frequency Control Symposium (Cat. No.98CH36165). IEEE, – 1998. – P. 470–472. DOI: <https://doi.org/10.1109/FREQ.1998.717939>.
161. Li Q., Wang B., Woo C.H., et al. First-principles study on the formation energies of intrinsic defects in LiNbO₃ // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2007. – Vol. 68. – № 7. – P. 1336–1340. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.02.035>.
162. Kröger F.A., Vink H.J. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids // *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.* Academic Press, – 1956. – Vol. 3. – № C. – P. 307–435. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60135-6](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60135-6).
163. Xu H., Lee D., He J., et al. Stability of intrinsic defects and defect clusters in LiNbO₃ from density functional theory calculations // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 78. – № 17. – P. 174103. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.174103>.
164. Wieser M.E., Holden N., Coplen T.B., et al. Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* – 2013. – Vol. 85. – № 5. – P. 1047–1078. DOI: <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-13-03-02>.
165. Fay H., Alford W.J., Dess H.M. Dependence of second-harmonic phase-matching temperature in LiNbO₃ crystals on melt composition // *Appl. Phys. Lett.* – 1968. – Vol. 12. – № 3. – P. 89–92. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1651911>.
166. Nassau K., Lines M.E. Stacking-Fault Model for Stoichiometry Deviations in LiNbO₃ and LiTaO₃ and the Effect on the Curie Temperature // *J. Appl. Phys.* – 1970. – Vol. 41. – № 2. – P. 533–537. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1658708>.
167. Holmes R.J., Minford W.J. The effects of boule to boule compositional variations on the properties of LiNbO₃ electro-optic devices – an interpretation from defect chemistry studies // *Ferroelectrics.* – 1987. – Vol. 75. – № 1. – P. 63–70. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198708008210>.
168. Barns R.L., Carruthers J.R. Lithium tantalate single crystal stoichiometry // *J. Appl. Crystallogr.* International Union of Crystallography (IUCr), – 1970. – Vol. 3. – № 5. – P. 395–399. DOI: <https://doi.org/10.1107/s0021889870006490>.
169. Li Q., Sun J., Yang J., et al. Lithium Diffusion in Lithium Niobate Crystals with Different Initial Li₂O Content at High Temperature // *J. Am. Ceram. Soc.* / ed. Du H.H. – 2016. – Vol. 99. – № 9. – P. 3055–3059. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.14329>.
170. Rahn J., Heitjans P., Schmidt H. Li Self-Diffusivities in Lithium Niobate Single Crystals as a Function of Li₂O Content // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119. – № 27. – P. 15557–15561. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04391>.
171. Birnie D.P. Analysis of diffusion in lithium niobate // *J. Mater. Sci.* – 1993. – Vol. 28. – № 2. – P. 302–315. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00357800>.
172. Fielitz P., Borchardt G., De Souza R.A., et al. Oxygen-18 surface exchange and diffusion in Li₂O-deficient single crystalline lithium niobate // *Solid State Sci.* – 2008. – Vol. 10. – № 6. – P. 746–753. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.11.020>.

173. Leroux C., Nihoul G., Malovichko G., et al. Investigation of correlated defects in non-stoichiometric lithium niobate by high resolution electron microscopy // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1998. – Vol. 59. – № 3. – P. 311–319. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(97\)00221-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(97)00221-7).
174. Zotov N., Boysen H., Frey F., et al. Cation substitution models of congruent LiNbO₃ investigated by X-ray and neutron powder diffraction // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1994. – Vol. 55. – № 2. – P. 145–152. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)90071-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)90071-X).
175. Metzger R.M. *The Physical Chemist's Toolbox*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., – 2012. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118195598>.
176. Wilkinson A.P., Cheetham A.K., Jarman R.H. The defect structure of congruently melting lithium niobate // *J. Appl. Phys.* – 1993. – Vol. 74. – № 5. – P. 3080–3083. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.354572>.
177. Peterson G.E., Carnevale A. 93 Nb NMR Linewidths in Nonstoichiometric Lithium Niobate // *J. Chem. Phys.* – 1972. – Vol. 56. – № 10. – P. 4848–4851. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1676960>.
178. Yatsenko A.V., Ivanova E.N., Sergeev N.A. NMR study of intrinsic defects in congruent LiNbO₃. 1. “Unoverlapping” defects // *Phys. B Condens. Matter.* – 1997. – Vol. 240. – № 3. – P. 254–262. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(97\)00415-8](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(97)00415-8).
179. Yatsenko A.V., Ivanova-Maksimova H.M., Sergeev N.A. NMR study of intrinsic defects in congruent LiNbO₃. 2. “Overlapping” defects // *Phys. B Condens. Matter.* Elsevier, – 1998. – Vol. 254. – № 3–4. – P. 256–259. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(98\)00438-4](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(98)00438-4).
180. Blümel J., Born E., Metzger T. Solid state NMR study supporting the lithium vacancy defect model in congruent lithium niobate // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1994. – Vol. 55. – № 7. – P. 589–593. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)90057-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)90057-4).
181. Abdi F., Fontana M.D., Aillerie M., et al. Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure LiNbO₃ and its relationship to optical properties // *Appl. Phys. A.* – 2006. – Vol. 83. – № 3. – P. 427–434. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-006-3565-5>.
182. Masaf N., Lagrat I., Hboub H. Curie temperature of nonstoichiometric lithium tantalate and lithium niobate by a mixed vacancy model // *Indian J. Phys.* – 2022. – Vol. 96. – № 2. – P. 411–417. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12648-020-01982-2>.
183. Li Y., Schmidt W.G., Sanna S. Intrinsic LiNbO₃ point defects from hybrid density functional calculations // *Phys. Rev. B.* – 2014. – Vol. 89. – № 9. – P. 094111. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.094111>.
184. Riefer A., Sanna S., Schindlmayr A., et al. Optical response of stoichiometric and congruent lithium niobate from first-principles calculations // *Phys. Rev. B.* – 2013. – Vol. 87. – № 19. – P. 195208. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.195208>.
185. Arizmendi L., Cabrera J.M., Agullo-Lopez F. Defects induced in pure and doped LiNbO₃ by irradiation and thermal reduction // *J. Phys. C Solid State Phys.* – 1984. – Vol. 17. – № 3. – P. 515–529. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3719/17/3/021>.
186. Jorgensen P.J., Bartlett R.W. High temperature transport processes in lithium niobate // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1969. – Vol. 30. – № 12. – P. 2639–2648. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(69\)90037-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(69)90037-7).
187. Shi J., Fritze H., Weidenfelder A., et al. Optical absorption of electronic defects and chemical diffusion in vapor transport equilibrated lithium niobate at high temperatures // *Solid State Ionics.* Elsevier, – 2014. – Vol. 262. – P. 904–907. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.11.025>.
188. Bollmann W., Gernand M. On the disorder of LiNbO₃ crystals // *Phys. Status Solidi.* – 1972. – Vol. 9. – № 1. – P. 301–308. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210090136>.

189. García-Cabaes A., Sanz-García J.A., Cabrera J.M., et al. Influence of stoichiometry on defect-related phenomena in LiNbO₃ // *Phys. Rev. B.* – 1988. – Vol. 37. – № 11. – P. 6085–6091. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.6085>.
190. Schirmer O.F., Imlau M., Merschjann C., et al. Electron small polarons and bipolarons in LiNbO₃ // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2009. – Vol. 21. – № 12. – P. 123201. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/12/123201>.
191. Carruthers J.R., Kaminow I.P., Stulz L.W. Diffusion Kinetics and Optical Waveguiding Properties of Outdiffused Layers in Lithium Niobate and Lithium Tantalate // *Appl. Opt.* – 1974. – Vol. 13. – № 10. – P. 2333. DOI: <https://doi.org/10.1364/AO.13.002333>.
192. Bergmann G. The electrical conductivity of LiNbO₃ // *Solid State Commun.* – 1968. – Vol. 6. – № 2. – P. 77–79. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(68\)90004-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(68)90004-5).
193. Limb Y., Cheng K.W., Smyth D.M. Composition and electrical properties in LiNbO₃ // *Ferroelectrics.* – 1981. – Vol. 38. – № 1. – P. 813–816. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198108209546>.
194. Smyth D.M. The role of impurities in insulating transition metal oxides // *Prog. Solid State Chem.* – 1984. – Vol. 15. – № 3. – P. 145–171. DOI: [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(84\)90001-3](https://doi.org/10.1016/0079-6786(84)90001-3).
195. Sweeney K.L., Halliburton L.E. Oxygen vacancies in lithium niobate // *Appl. Phys. Lett.* – 1983. – Vol. 43. – № 4. – P. 336–338. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.94347>.
196. Halliburton L.E., Sweeney K.L., Chen C.Y. Electron spin resonance and optical studies of point defects in lithium niobate // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* – 1984. – Vol. 1. – № 2–3. – P. 344–347. DOI: [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(84\)90090-9](https://doi.org/10.1016/0168-583X(84)90090-9).
197. Sweeney K.L., Halliburton L.E., Bryan D.A., et al. Point defects in Mg-doped lithium niobate // *J. Appl. Phys.* – 1985. – Vol. 57. – № 4. – P. 1036–1044. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.334544>.
198. Fielitz P., Schneider O., Borchardt G., et al. Oxygen-18 tracer diffusion in nearly stoichiometric single crystalline lithium niobate // *Solid State Ionics.* Elsevier, – 2011. – Vol. 189. – № 1. – P. 1–6. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.02.023>.
199. Corradi G., Kovács L. ‘Horror Vacui’ in the Oxygen Sublattice of Lithium Niobate Made Affordable by Cationic Flexibility // *Crystals.* – 2021. – Vol. 11. – № 7. – P. 764. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst11070764>.
200. DeLeo G.G., Dobson J.L., Masters M.F., et al. Electronic structure of an oxygen vacancy in lithium niobate // *Phys. Rev. B.* – 1988. – Vol. 37. – № 14. – P. 8394–8400. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.8394>.
201. Malovichko G., Grachev V., Kokanyan E., et al. Point imperfections and clusters of intrinsic and extrinsic defects in non-stoichiometric and stoichiometric lithium niobate: The regularly ordered crystal // *Radiat. Eff. Defects Solids.* – 1999. – Vol. 150. – № 1–4. – P. 227–231. DOI: <https://doi.org/10.1080/10420159908226234>.
202. Kling A., Marques J.G. Unveiling the Defect Structure of Lithium Niobate with Nuclear Methods // *Crystals.* – 2021. – Vol. 11. – № 5. – P. 501. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst11050501>.
203. Yatsenko A. V. NMR study of ⁶Li in LiNbO₃ // *Phys. Solid State.* – 1998. – Vol. 40. – № 1. – P. 109–111. DOI: <https://doi.org/10.1134/1.1130247>.
204. Zhdanov G.S., Kolontsova E. V., Korneev A.E., et al. X-ray diffuse scattering from single crystal LiNbO₃ and LiTaO₃ as a function of temperature between 20–750°C // *Ferroelectrics.* – 1978. – Vol. 21. – № 1. – P. 463–465. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150197808237298>.
205. Zotov N., Frey F., Boysen H., et al. X-ray and neutron diffuse scattering in LiNbO₃ from 38 to 1200 K // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* – 1995. – Vol. 51. – № 6. – P. 961–972. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108768195004216>.
206. Chen K., Li Y., Peng C., et al. Microstructure and defect characteristics of lithium niobate with different Li

- concentrations // *Inorg. Chem. Front.* – 2021. – Vol. 8. – № 17. – P. 4006–4013. DOI: <https://doi.org/10.1039/D1QI00562F>.
207. Hauer B., Vianden R., Marques J.G., et al. Electric-field gradients at the 111In and 111mCd sites in undoped and Mg-doped LiNbO₃ // *Phys. Rev. B.* – 1995. – Vol. 51. – № 10. – P. 6208–6214. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.6208>.
208. Kling A., Marques J.G., Correia J.G., et al. Study of structural differences between stoichiometric and congruent lithium niobate // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* – 1996. – Vol. 113. – № 1–4. – P. 293–295. DOI: [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)01329-6](https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)01329-6).
209. Kling A., Rebouta L., Marques J.G., et al. Ion beam channeling and hyperfine interaction analysis for the characterization of stoichiometry and anti-site population in LiNbO₃ // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* – 1996. – Vol. 118. – № 1–4. – P. 622–625. DOI: [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(96\)00246-7](https://doi.org/10.1016/0168-583X(96)00246-7).
210. Kling A., C. Soares J., F. da Silva M. Simulation of channeling in crystals with defects using the CASSIS code // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* – 1999. – Vol. 153. – № 1–4. – P. 457–460. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00063-4](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00063-4).
211. Marques J.G., Kling A., Soares J.C., et al. Structural defects in congruent and near-stoichiometric LiNbO₃ // *Radiat. Eff. Defects Solids.* – 1999. – Vol. 150. – № 1–4. – P. 233–236. DOI: <https://doi.org/10.1080/10420159908226235>.
212. Wiegel M., Blasse G., Navrotsky A., et al. Luminescence of the Ilmenite Phase of LiNbO₃ // *J. Solid State Chem.* – 1994. – Vol. 109. – № 2. – P. 413–415. DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1122>.
213. Kong Y., Xu J., Chen X., et al. Ilmenite-like stacking defect in nonstoichiometric lithium niobate crystals investigated by Raman scattering spectra // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 87. – № 9. – P. 4410–4414. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.373085>.
214. Maaider K., Masaif N., Khalil A. Stoichiometry-related defect structure in lithium niobate and lithium tantalate // *Indian J. Phys.* – 2021. – Vol. 95. – № 2. – P. 275–280. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12648-020-01696-5>.
215. Li Y., Schmidt W.G., Sanna S. Defect complexes in congruent LiNbO₃ and their optical signatures // *Phys. Rev. B.* – 2015. – Vol. 91. – № 17. – P. 174106. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.174106>.
216. Peng L.-H., Fang Y.-C., Lin Y.-C. Polarization switching of lithium niobate with giant internal field // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 74. – № 14. – P. 2070–2072. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.123760>.
217. Kim S., Gopalan V., Kitamura K., et al. Domain reversal and nonstoichiometry in lithium tantalate // *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 90. – № 6. – P. 2949–2963. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1389525>.
218. Paturzo M., Ferraro P., Grilli S., et al. On the origin of internal field in Lithium Niobate crystals directly observed by digital holography // *Opt. Express.* – 2005. – Vol. 13. – № 14. – P. 5416. DOI: <https://doi.org/10.1364/OPEX.13.005416>.
219. Arlt G., Neumann H. Internal bias in ferroelectric ceramics: Origin and time dependence // *Ferroelectrics.* – 1988. – Vol. 87. – № 1. – P. 109–120. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198808201374>.
220. Xu H., Lee D., Sinnott S.B., et al. Structure and diffusion of intrinsic defect complexes in LiNbO₃ from density functional theory calculations // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2010. – Vol. 22. – № 13. – P. 135002. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/13/135002>.
221. Battle C.C., Kim S., Gopalan V., et al. Ferroelectric domain reversal in congruent LiTaO₃ crystals at elevated temperatures // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 76. – № 17. – P. 2436–2438. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.126368>.
222. Wang W., Zheng D., Hu M., et al. Effect of defects on spontaneous polarization in pure and doped LiNbO₃: First-principles calculations // *Materials (Basel).* MDPI AG, – 2018. – Vol. 12. – № 1. DOI:

- <https://doi.org/10.3390/ma12010100>.
223. Nahm H.H., Park C.H. First-principles study of microscopic properties of the Nb antisite in LiNbO₃: Comparison to phenomenological polaron theory // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 78. – № 18. – P. 184108. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.184108>.
 224. Bermúdez V., Dutta P.S., Serrano M.D., et al. In situ poling of LiNbO₃ bulk crystal below the Curie temperature by application of electric field after growth // *J. Cryst. Growth.* – 1996. – Vol. 169. – № 2. – P. 409–412. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(96\)00742-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)00742-7).
 225. Köhler T., Zschornak M., Zbiri M., et al. Defect formation in chemically reduced congruent LiTaO₃: ab initio simulations and inelastic neutron scattering // *J. Mater. Chem. C.* – 2021. – Vol. 9. – № 38. – P. 13484–13499. DOI: <https://doi.org/10.1039/D1TC02925H>.
 226. Boyer S.G., Birnie III D.P. Investigation Of The Nb-Rich Phase Boundary Of LiNbO₃ / ed. Schwartz R.W. – 1989. – P. 73. DOI: <https://doi.org/10.1117/12.948129>.
 227. Thierfelder C., Sanna S., Schindlmayr A., et al. Do we know the band gap of lithium niobate? // *Phys. status solidi.* – 2010. – Vol. 7. – № 2. – P. 362–365. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssc.200982473>.
 228. Redfield D., Burke W.J. Optical absorption edge of LiNbO₃ // *J. Appl. Phys. American Institute of Physics,* – 1974. – Vol. 45. – № 10. – P. 4566–4571. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1663089>.
 229. Nagels P. Experimental Hall Effect Data for a Small-Polaron Semiconductor // *The Hall Effect and Its Applications.* Boston, MA: Springer US, – 1980. – P. 253–280. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1367-1_8.
 230. Clark M.G., DiSalvo F.J., Glass A.M., et al. Electronic structure and optical index damage of iron-doped lithium niobate // *J. Chem. Phys.* – 1973. – Vol. 59. – № 12. – P. 6209–6219. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1680000>.
 231. Bhatt R., Ganesamoorthy S., Bhaumik I., et al. Optical bandgap and electrical conductivity studies on near stoichiometric LiNbO₃ crystals prepared by VTE process // *J. Phys. Chem. Solids.* Pergamon, – 2012. – Vol. 73. – № 2. – P. 257–261. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.10.033>.
 232. Wöhlecke M., Corradi G., Betzler K. Optical methods to characterise the composition and homogeneity of lithium niobate single crystals // *Appl. Phys. B Laser Opt.* Springer-Verlag, – 1996. – Vol. 63. – № 4. – P. 323–330. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01828734>.
 233. Kovács L., Ruschhaupt G., Polgár K., et al. Composition dependence of the ultraviolet absorption edge in lithium niobate // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 70. – № 21. – P. 2801–2803. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.119056>.
 234. Shi J., Fritze H., Borchardt G., et al. Defect chemistry, redox kinetics, and chemical diffusion of lithium deficient lithium niobate // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13. – № 15. – P. 6925. DOI: <https://doi.org/10.1039/c0cp02703k>.
 235. Cardona M. Renormalization of the Optical Response of Semiconductors by Electron-Phonon Interaction // *Phys. status solidi.* – 2001. – Vol. 188. – № 4. – P. 1209–1232. DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200112\)188:4<1209::AID-PSSA1209>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200112)188:4<1209::AID-PSSA1209>3.0.CO;2-2).
 236. Friedrich M., Riefer A., Sanna S., et al. Phonon dispersion and zero-point renormalization of LiNbO₃ from density-functional perturbation theory // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2015. – Vol. 27. – № 38. – P. 385402. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/38/385402>.
 237. Boukhtouta M., Megdoud Y., Benlamari S., et al. Predictions on structural, electronic, optical and thermal properties of lithium niobate via first-principle computations // *Philos. Mag.* – 2020. – Vol. 100. – № 9. – P. 1150–1171. DOI: <https://doi.org/10.1080/14786435.2020.1719286>.
 238. Hossain M.M. First-principles study on the structural, elastic, electronic and optical properties of LiNbO₃ // *Heliyon.* – 2019. – Vol. 5. – № 4. – P. e01436. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01436>.

239. Schmidt W.G., Albrecht M., Wippermann S., et al. LiNbO₃ ground- and excited-state properties from first-principles calculations // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 77. – № 3. – P. 035106. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.035106>.
240. Kam K., Henkel J.H., Hwang H. Band structure and spontaneous polarization of ferroelectric LiNbO₃ // *J. Chem. Phys.* – 1978. – Vol. 69. – № 5. – P. 1949–1951. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.436834>.
241. Riefer A., Friedrich M., Sanna S., et al. LiNbO₃ electronic structure: Many-body interactions, spin-orbit coupling, and thermal effects // *Phys. Rev. B.* – 2016. – Vol. 93. – № 7. – P. 075205. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.075205>.
242. Wang H., Liao Y., Liu Y., et al. Electronic structures at the interface between LiNbO₃ and the metal electrodes: first-principles calculation // *Ferroelectrics.* – 2021. – Vol. 585. – № 1. – P. 52–61. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1991212>.
243. Yang J., Long J., Yang L. First-principles investigations of the physical properties of lithium niobate and lithium tantalate // *Phys. B Condens. Matter.* North-Holland, – 2013. – Vol. 425. – P. 12–16. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.05.017>.
244. Mamoun S., Merad A.E., Guilbert L. Energy band gap and optical properties of lithium niobate from ab initio calculations // *Comput. Mater. Sci.* – 2013. – Vol. 79. – P. 125–131. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.06.017>.
245. Ohlendorf G., Richter D., Sauerwald J., et al. High-temperature electrical conductivity and electro-mechanical properties of stoichiometric lithium niobate // *Diffus. Fundam.* – 2008. – Vol. 8. – P. 4–10.
246. Yatsenko A. V., Palatnikov M.N., Sidorov N. V., et al. Specific features of electrical conductivity of LiTaO₃ and LiNbO₃ crystals in the temperature range of 290–450 K // *Phys. Solid State.* – 2015. – Vol. 57. – № 8. – P. 1547–1550. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783415050339>.
247. Staebler D.L., Amodei J.J. Thermally fixed holograms in LiNbO₃ // *Ferroelectrics.* – 1972. – Vol. 3. – № 1. – P. 107–113. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150197208235297>.
248. Yatsenko A. V., Yevdokimov S. V., Pritulenko A.S., et al. Electrical properties of LiNbO₃ crystals reduced in a hydrogen atmosphere // *Phys. Solid State.* – 2012. – Vol. 54. – № 11. – P. 2231–2235. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783412110339>.
249. Brands K., Falk M., Haertle D., et al. Impedance spectroscopy of iron-doped lithium niobate crystals // *Appl. Phys. B.* – 2008. – Vol. 91. – № 2. – P. 279–281. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00340-008-2989-3>.
250. Imlau M., Badorreck H., Merschjann C. Optical nonlinearities of small polarons in lithium niobate // *Appl. Phys. Rev.* AIP Publishing LLC, – 2015. – Vol. 2. – № 4. – P. 040606. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4931396>.
251. Koppitz J., Schirmer O.F., Kuznetsov A.I. Thermal Dissociation of Bipolarons in Reduced Undoped LiNbO₃ // *Europhys. Lett.* – 1987. – Vol. 4. – № 9. – P. 1055–1059. DOI: <https://doi.org/10.1209/0295-5075/4/9/017>.
252. Kubasov I. V., Kislyuk A.M., Ilina T.S., et al. Conductivity and memristive behavior of completely charged domain walls in reduced bidomain lithium niobate // *J. Mater. Chem. C.* – 2021. – Vol. 9. – № 43. – P. 15591–15607. DOI: <https://doi.org/10.1039/D1TC04170C>.
253. Bredikhin S., Scharner S., Klingler M., et al. Nonstoichiometry and electrocoloration due to injection of Li⁺ and O₂⁻ ions into lithium niobate crystals // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 88. – № 10. – P. 5687–5694. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1318367>.
254. Pritulenko A.S., Yatsenko A. V., Yevdokimov S. V. Analysis of the nature of electrical conductivity in nominally undoped LiNbO₃ crystals // *Crystallogr. Reports.* – 2015. – Vol. 60. – № 2. – P. 267–272. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063774515020224>.

255. Akhmadullin I.S., Golenishchev-Kutuzov V.A., Migachev S.A., et al. Low-temperature electrical conductivity of congruent lithium niobate crystals // *Phys. Solid State*. – 1998. – Vol. 40. – № 7. – P. 1190–1192. DOI: <https://doi.org/10.1134/1.1130517>.
256. Kislyuk A.M., Ilina T.S., Kubasov I. V., et al. Tailoring of stable induced domains near a charged domain wall in lithium niobate by probe microscopy // *Mod. Electron. Mater.* – 2019. – Vol. 5. – № 2. – P. 51–60. DOI: <https://doi.org/10.3897/j.moem.5.2.51314>.
257. Yatsenko A. V., Evdokimov S. V. Effect of an Iron Impurity on the Electrical Conductivity of LiNbO₃ Crystals // *Phys. Solid State*. – 2020. – Vol. 62. – № 3. – P. 485–491. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783420030269>.
258. Gerson R., Kirchhoff J.F., Halliburton L.E., et al. Photoconductivity parameters in lithium niobate // *J. Appl. Phys.* – 1986. – Vol. 60. – № 10. – P. 3553–3557. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.337611>.
259. Barkan I.E., Baskin E.M., Entin M. V. Mechanism of conductivity of a Fe-doped LiNbO₃ crystal // *Phys. Status Solidi*. – 1980. – Vol. 59. – № 1. – P. K97–K102. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210590175>.
260. Klauer S., Wöhlecke M., Kapphann S. Influence of H-D isotopic substitution on the protonic conductivity of LiNbO₃ // *Phys. Rev. B*. – 1992. – Vol. 45. – № 6. – P. 2786–2799. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.2786>.
261. Yatsenko A.V., Evdokimov S.V., Palatnikov M.N., et al. Analysis of the conductivity and current-voltage characteristics nonlinearity in LiNbO₃ crystals of various compositions at temperatures 300–450 K // *Solid State Ionics*. – 2021. – Vol. 365. – P. 115651. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115651>.
262. de Miguel-Sanz E.M., Carrascosa M., Arizmendi L. Effect of the oxidation state and hydrogen concentration on the lifetime of thermally fixed holograms in LiNbO₃ // *Phys. Rev. B*. – 2002. – Vol. 65. – № 16. – P. 165101. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.165101>.
263. Bak W., Krzywanek K., Kus C., et al. TrP140: Polaronic transport in LiNbO₃ at elevated temperatures // *Ferroelectrics*. – 1992. – Vol. 133. – № 1. – P. 241–246. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150199208218006>.
264. Yatsenko A. V., Yevdokimov S. V., Yatsenko A.A. Analysis of the ionic contribution to the electrical conductivity of LiNbO₃ crystals // *Ferroelectrics*. – 2021. – Vol. 576. – № 1. – P. 157–162. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1888274>.
265. Palatnikov M.N., Yatsenko A.V., Sandler V.A., et al. Dielectric properties and electrical conductivity of LiNbO₃:Zn crystals in the temperature range 310–900 K // *Solid State Ionics*. – 2020. – Vol. 345. – P. 115178. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115178>.
266. Yang Y., Nee I., Buse K., et al. Ionic and electronic dark decay of holograms in LiNbO₃:Fe crystals // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 78. – № 26. – P. 4076–4078. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1380247>.
267. Reichenbach P., Kämpfe T., Thiessen A., et al. Multiphoton photoluminescence contrast in switched Mg:LiNbO₃ and Mg:LiTaO₃ single crystals // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 105. – № 12. – P. 122906. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4896579>.
268. Esin A.A., Akhmatkhanov A.R., Shur V.Y. The electronic conductivity in single crystals of lithium niobate and lithium tantalate family // *Ferroelectrics*. – 2016. – Vol. 496. – № 1. – P. 102–109. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1157438>.
269. Yatsenko A.V., Shulgin V.F., Palatnikov M.N., et al. Influence of the lithium niobate crystals composition on mobility of H⁺ and Li⁺ ions in the temperature range 300–450 K // *Solid State Ionics*. – 2021. – Vol. 373. – P. 115795. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115795>.
270. Weidenfelder A., Shi J., Fielitz P., et al. Electrical and electromechanical properties of stoichiometric lithium niobate at high-temperatures // *Solid State Ionics*. Elsevier, – 2012. – Vol. 225. – P. 26–29. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.02.026>.

271. Landheer D., Mitchell D.F., Sproule G.I. Secondary ion mass spectrometry and Auger study of lithium niobate processing for integrated optics // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* – 1986. – Vol. 4. – № 4. – P. 1897–1900. DOI: <https://doi.org/10.1116/1.573743>.
272. Mehta A., Chang E.K., Smyth D.M. Ionic transport in LiNbO₃ // *J. Mater. Res.* – 1991. – Vol. 6. – № 4. – P. 851–854. DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.1991.0851>.
273. Luh Y.S., Feigelson R.S., Fejer M.M., et al. Ferroelectric domain structures in LiNbO₃ single-crystal fibers // *J. Cryst. Growth.* – 1986. – Vol. 78. – № 1. – P. 135–143. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90510-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90510-5).
274. Kovács L., Polgár K., Capelletti R., et al. Diffusion of Hydrogen Isotopes in Pure and Mg-Doped LiNbO₃ Crystals // *Phys. status solidi.* – 1990. – Vol. 120. – № 1. – P. 97–104. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2211200107>.
275. Yamamoto K., Taniuchi T. Characteristics of pyrophosphoric acid proton-exchanged waveguides in LiNbO₃ // *J. Appl. Phys. American Institute of Physics,* – 1991. – Vol. 70. – № 11. – P. 6663–6668. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.349838>.
276. Clark D.F., Nutt A.C.G., Wong K.K., et al. Characterization of proton-exchange slab optical waveguides in z-cut LiNbO₃ // *J. Appl. Phys.* – 1983. – Vol. 54. – № 11. – P. 6218–6220. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.331937>.
277. Schmidt N., Betzler K., Grabs M., et al. Spatially resolved second-harmonic-generation investigations of proton-induced refractive-index changes in LiNbO₃ // *J. Appl. Phys.* – 1989. – Vol. 65. – № 3. – P. 1253–1256. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.343018>.
278. Uhlendorf J., Ruprecht B., Witt E., et al. Slow Lithium Transport in Metal Oxides on the Nanoscale // *Zeitschrift für Phys. Chemie.* – 2017. – Vol. 231. – № 7–8. – P. 1423–1442. DOI: <https://doi.org/10.1515/zpch-2016-0939>.
279. Ruprecht B., Rahn J., Schmidt H., et al. Low-Temperature DC Conductivity of LiNbO₃ Single Crystals // *Zeitschrift für Phys. Chemie.* – 2012. – Vol. 226. – № 5–6. – P. 431–437. DOI: <https://doi.org/10.1524/zpch.2012.0226>.
280. Hüger E., Rahn J., Stahn J., et al. Lithium diffusion in congruent LiNbO₃ single crystals at low temperatures probed by neutron reflectometry // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16. – № 8. – P. 3670. DOI: <https://doi.org/10.1039/c3cp54939a>.
281. Rahn J., Hüger E., Dörrer L., et al. Li self-diffusion in lithium niobate single crystals at low temperatures // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 14. – № 7. – P. 2427. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2cp23548j>.
282. Carrascosa M., Arizmendi L. High-temperature photorefractive effects in LiNbO₃:Fe // *J. Appl. Phys.* – 1993. – Vol. 73. – № 6. – P. 2709–2713. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.353043>.
283. Halstead T.K. Temperature Dependence of the Li NMR Spectrum and Atomic Motion in LiNbO₃ // *J. Chem. Phys.* – 1970. – Vol. 53. – № 9. – P. 3427–3435. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1674513>.
284. Kaminow I.P., Carruthers J.R. Optical waveguiding layers in LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Appl. Phys. Lett.* – 1973. – Vol. 22. – № 7. – P. 326–328. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1654657>.
285. Jundt D.H., Fejer M.M., Norwood R.G., et al. Composition dependence of lithium diffusivity in lithium niobate at high temperature // *J. Appl. Phys.* – 1992. – Vol. 72. – № 8. – P. 3468–3473. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.351422>.
286. Courths R., Steiner P., Höchst H., et al. Photoelectron-spectroscopy investigation and electronic properties of LiNbO₃ crystal surfaces // *Appl. Phys.* – 1980. – Vol. 21. – № 4. – P. 345–352. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00895926>.
287. McCoy M.A., Dregia S.A., Lee W.E. Crystallography of surface nucleation and epitaxial growth of lithium triniobate on congruent lithium niobate // *J. Mater. Res.* – 1994. – Vol. 9. – № 8. – P. 2029–2039. DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.1994.2029>.
288. Wood V.E., Hartman N.F., Austin A.E., et al. Stoichiometry dependence of lithium outdiffusion in LiNbO₃ // *J. Appl. Phys.* – 1981. – Vol. 52. – № 2. – P. 1118–1120. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.328840>.

289. Fielitz P., Borchardt G., Ganschow S., et al. Tantalum and niobium diffusion in single crystalline lithium niobate // *Solid State Ionics*. – 2014. – Vol. 259. – P. 14–20. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.02.005>.
290. Guenais B., Baudet M., Minier M., et al. Phase equilibria and Curie temperature in the $\text{LiNbO}_3\text{-xTiO}_2$ system, investigated by DTA and x-ray diffraction // *Mater. Res. Bull.* – 1981. – Vol. 16. – № 6. – P. 643–653. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(81\)90263-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(81)90263-4).
291. Ballman A.A., Levinstein H.J., Capio C.D., et al. Curie Temperature and Birefringence Variation in Ferroelectric Lithium Metatantalate as a Function of Melt Stoichiometry // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1967. – Vol. 50. – № 12. – P. 657–659. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1967.tb15022.x>.
292. Földvári I., Polgár K., Voszka R., et al. A simple method to determine the real composition of LiNbO_3 crystals // *Cryst. Res. Technol.* – 1984. – Vol. 19. – № 12. – P. 1659–1661. DOI: <https://doi.org/10.1002/crat.2170191231>.
293. Bäumer C., David C., Tunyagi A., et al. Composition dependence of the ultraviolet absorption edge in lithium tantalate // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 93. – № 5. – P. 3102–3104. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1542689>.
294. Schlarb U., Klauer S., Wesselmann M., et al. Determination of the Li/Nb ratio in lithium niobate by means of birefringence and Raman measurements // *Appl. Phys. A Solids Surfaces*. Springer-Verlag, – 1993. – Vol. 56. – № 4. – P. 311–315. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00324348>.
295. Shi L., Kong Y., Yan W., et al. The composition dependence and new assignment of the Raman spectrum in lithium tantalate // *Solid State Commun.* Pergamon, – 2005. – Vol. 135. – № 4. – P. 251–256. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.SSC.2005.04.024>.
296. Zhang Y., Guilbert L., Bourson P., et al. Characterization of short-range heterogeneities in sub-congruent lithium niobate by micro-Raman spectroscopy // *J. Phys. Condens. Matter*. – 2006. – Vol. 18. – № 3. – P. 957–963. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/3/013>.
297. Ridah A., Bourson P., Fontana M.D., et al. The composition dependence of the Raman spectrum and new assignment of the phonons in LiNbO_3 // *J. Phys. Condens. Matter*. – 1997. – Vol. 9. – № 44. – P. 9687–9693. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/44/022>.
298. Кубасов И.В., Кислюк А.М., Турутин А.В., et al. Бидоменные сегнетоэлектрические кристаллы: свойства и перспективы применения // *Известия вузов. Материалы электронной техники*. – 2020. – Vol. 23. – № 1. – P. 5–56. DOI: <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2020-1-5-56>.
299. Kubasov I. V., Kislyuk A.M., Turutin A. V., et al. Bidomain Ferroelectric Crystals: Properties and Prospects of Application // *Russ. Microelectron.* – 2021. – Vol. 50. – № 8. – P. 571–616. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063739721080035>.
300. Webjorn J., Laurell F., Arvidsson G. Fabrication of periodically domain-inverted channel waveguides in lithium niobate for second harmonic generation // *J. Light. Technol.* – 1989. – Vol. 7. – № 10. – P. 1597–1600. DOI: <https://doi.org/10.1109/50.39103>.
301. Kugel V.D., Rosenman G. Ferroelectric domain switching in heat-treated LiNbO_3 crystals // *Ferroelectr. Lett. Sect.* – 1993. – Vol. 15. – № 3–4. – P. 55–60. DOI: <https://doi.org/10.1080/07315179308204239>.
302. Güthner P., Dransfeld K. Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – Vol. 61. – № 9. – P. 1137–1139. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.107693>.
303. Soergel E. Piezoresponse force microscopy (PFM) // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 44. – № 46. – P. 464003. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/46/464003>.
304. Kalinin S. V., Bonnell D.A. Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces // *Phys. Rev. B*. – 2002. – Vol. 65. – № 12. – P. 125408. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.125408>.
305. Kubasov I. V., Timshina M.S., Kiselev D.A., et al. Interdomain region in single-crystal lithium niobate bimorph

- actuators produced by light annealing // *Crystallogr. Reports.* – 2015. – Vol. 60. – № 5. – P. 700–705. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063774515040136>.
306. Kubasov I. V., Kislyuk A.M., Bykov A.S., et al. Bidomain structures formed in lithium niobate and lithium tantalate single crystals by light annealing // *Crystallogr. Reports.* – 2016. – Vol. 61. – № 2. – P. 258–262. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063774516020115>.
307. Кислюк А.М., Ильина Т.С., Кубасов И.В., et al. Формирование стабильных индуцированных доменов в области заряженной междоменной границы в ниобате лития с помощью зондовой микроскопии // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* – 2019. – Vol. 22. – № 1. – P. 5–17. DOI: <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2019-1-5-17>.
308. Yin Q.R., Zeng H.R., Li G.R., et al. Near-field acoustic microscopy of ferroelectrics and related materials // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2003. – Vol. 99. – № 1–3. – P. 2–5. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00438-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00438-5).
309. Yin Q.R., Zeng H.R., Yu H.F., et al. Near-field acoustic and piezoresponse microscopy of domain structures in ferroelectric material // *J. Mater. Sci.* – 2006. – Vol. 41. – № 1. – P. 259–270. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-005-7244-2>.
310. Berth G., Hahn W., Wiedemeier V., et al. Imaging of the Ferroelectric Domain Structures by Confocal Raman Spectroscopy // *Ferroelectrics.* – 2011. – Vol. 420. – № 1. – P. 44–48. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150193.2011.594774>.
311. Rüsing M., Neufeld S., Brockmeier J., et al. Imaging of 180° ferroelectric domain walls in uniaxial ferroelectrics by confocal Raman spectroscopy: Unraveling the contrast mechanism // *Phys. Rev. Mater.* – 2018. – Vol. 2. – № 10. – P. 103801. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.103801>.
312. Dierolf V., Sandmann C., Kim S., et al. Ferroelectric domain imaging by defect-luminescence microscopy // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 93. – № 4. – P. 2295–2297. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1538333>.
313. Otto T., Grafström S., Chaib H., et al. Probing the nanoscale electro-optical properties in ferroelectrics // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84. – № 7. – P. 1168–1170. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1647705>.
314. Pei S.-C., Ho T.-S., Tsai C.-C., et al. Non-invasive characterization of the domain boundary and structure properties of periodically poled ferroelectrics // *Opt. Express.* – 2011. – Vol. 19. – № 8. – P. 7153. DOI: <https://doi.org/10.1364/OE.19.007153>.
315. Bozhevolnyi S.I., Pedersen K., Skettrup T., et al. Far- and near-field second-harmonic imaging of ferroelectric domain walls // *Opt. Commun.* – 1998. – Vol. 152. – № 4–6. – P. 221–224. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(98\)00176-X](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(98)00176-X).
316. Neacsu C.C., van Aken B.B., Fiebig M., et al. Second-harmonic near-field imaging of ferroelectric domain structure of YMnO₃ // *Phys. Rev. B.* – 2009. – Vol. 79. – № 10. – P. 100107. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.100107>.
317. Sheng Y., Best A., Butt H.-J., et al. Three-dimensional ferroelectric domain visualization by Čerenkov-type second harmonic generation // *Opt. Express.* – 2010. – Vol. 18. – № 16. – P. 16539. DOI: <https://doi.org/10.1364/OE.18.016539>.
318. Kämpfe T., Reichenbach P., Schröder M., et al. Optical three-dimensional profiling of charged domain walls in ferroelectrics by Čerenkov second-harmonic generation // *Phys. Rev. B.* – 2014. – Vol. 89. – № 3. – P. 035314. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.035314>.
319. Cherifi-Hertel S., Bulou H., Hertel R., et al. Non-Ising and chiral ferroelectric domain walls revealed by nonlinear optical microscopy // *Nat. Commun.* – 2017. – Vol. 8. – № 1. – P. 15768. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms15768>.

320. Irzhak D. V., Kokhanchik L.S., Punegov D. V., et al. Study of the specific features of lithium niobate crystals near the domain walls // *Phys. Solid State.* – 2009. – Vol. 51. – № 7. – P. 1500–1502. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783409070452>.
321. Nakamura K., Hosoya M., Shimizu H. Estimation of Thickness of Ferroelectric Inversion Layers in LiTaO₃ Plates by Measuring Piezoelectric Responses // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1990. – Vol. 29. – № S1. – P. 95. DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAPS.29S1.95>.
322. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Partial Domain Inversion in LiNbO₃ Plates and its Applications to Piezoelectric Devices // *IEEE 1986 Ultrasonics Symposium.* IEEE, – 1986. – P. 719–722. DOI: <https://doi.org/10.1109/ULTSYM.1986.198828>.
323. Малинкович М.Д., Кубасов И.В., Темиров А.А., et al. Пирозэлектрические свойства бидоменных кристаллов ниобата лития // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения.* – 2018. – Vol. 18. – № 2. – P. 426–429.
324. Gureev M.Y., Tagantsev A.K., Setter N. Head-to-head and tail-to-tail 180° domain walls in an isolated ferroelectric // *Phys. Rev. B.* – 2011. – Vol. 83. – № 18. – P. 184104. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.184104>.
325. Gonnissen J., Batuk D., Nataf G.F., et al. Direct Observation of Ferroelectric Domain Walls in LiNbO₃: Wall-Meanders, Kinks, and Local Electric Charges // *Adv. Funct. Mater.* – 2016. – Vol. 26. – № 42. – P. 7599–7604. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201603489>.
326. Kim S., Gopalan V., Steiner B. Direct x-ray synchrotron imaging of strains at 180° domain walls in congruent LiNbO₃ and LiTaO₃ crystals // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, – 2000. – Vol. 77. – № 13. – P. 2051–2053. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1312854>.
327. Aristov V. V., Kokhanchik L.S., Voronovskii Y.I. Voltage contrast of ferroelectric domains of lithium niobate in SEM // *Phys. Status Solidi.* – 1984. – Vol. 86. – № 1. – P. 133–141. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210860113>.
328. Seidel J., Fu D., Yang S.-Y., et al. Efficient Photovoltaic Current Generation at Ferroelectric Domain Walls // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – Vol. 107. – № 12. – P. 126805. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.126805>.
329. Schröder M., Haußmann A., Thiessen A., et al. Conducting Domain Walls in Lithium Niobate Single Crystals // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – Vol. 22. – № 18. – P. 3936–3944. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201201174>.
330. Schröder M., Chen X., Haußmann A., et al. Nanoscale and macroscopic electrical ac transport along conductive domain walls in lithium niobate single crystals // *Mater. Res. Express.* – 2014. – Vol. 1. – № 3. – P. 035012. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/3/035012>.
331. Nataf G.F., Aktas O., Granzow T., et al. Influence of defects and domain walls on dielectric and mechanical resonances in LiNbO₃ // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2016. – Vol. 28. – № 1. – P. 015901. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/1/015901>.
332. Chaudhary P., Lu H., Lipatov A., et al. Low-Voltage Domain-Wall LiNbO₃ Memristors // *Nano Lett.* – 2020. – Vol. 20. – № 8. – P. 5873–5878. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01836>.
333. Kim S., Gopalan V. Optical index profile at an antiparallel ferroelectric domain wall in lithium niobate // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2005. – Vol. 120. – № 1–3. – P. 91–94. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.02.029>.
334. Stone G., Dierolf V. Influence of ferroelectric domain walls on the Raman scattering process in lithium tantalate and niobate // *Opt. Lett.* – 2012. – Vol. 37. – № 6. – P. 1032. DOI: <https://doi.org/10.1364/OL.37.001032>.
335. Taniguchi H., Fujii Y., Itoh M. Confocal micro-Raman imaging on 180°-domain structure in periodically poled stoichiometric LiNbO₃ // *J. Ceram. Soc. Japan.* – 2013. – Vol. 121. – № 1416. – P. 579–582. DOI: <https://doi.org/10.2109/jcersj2.121.579>.
336. Zelenovskiy P.S., Shur V.Y., Bourson P., et al. Raman Study of Neutral and Charged Domain Walls in Lithium

- Niobate // *Ferroelectrics*. – 2010. – Vol. 398. – № 1. – P. 34–41. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150193.2010.489810>.
337. Liu S., Cohen R.E. Stable charged antiparallel domain walls in hyperferroelectrics // *J. Phys. Condens. Matter*. – 2017. – Vol. 29. – № 24. – P. 244003. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa6f95>.
338. Bursill L.A., Lin P.J. Electron microscopic studies of ferroelectric crystals // *Ferroelectrics*. – 1986. – Vol. 70. – № 1. – P. 191–203. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198608221431>.
339. Scrymgeour D.A., Gopalan V., Itagi A., et al. Phenomenological theory of a single domain wall in uniaxial trigonal ferroelectrics: Lithium niobate and lithium tantalate // *Phys. Rev. B*. – 2005. – Vol. 71. – № 18. – P. 184110. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.184110>.
340. Furukawa Y., Sato M., Kitamura K., et al. Growth and characterization of off-congruent LiNbO₃ single crystals grown by the double crucible method // *J. Cryst. Growth*. – 1993. – Vol. 128. – № 1–4. – P. 909–914. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(07\)80068-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(07)80068-6).
341. Tasson M., Legal H., Peuzin J.C., et al. Mécanismes d'orientation de la polarisation spontanée dans le niobate de lithium au voisinage du point de Curie // *Phys. Status Solidi*. – 1975. – Vol. 31. – № 2. – P. 729–737. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210310246>.
342. Ballman A.A., Brown H. Ferroelectric domain reversal in lithium metatantalate // *Ferroelectrics*. – 1972. – Vol. 4. – № 1. – P. 189–194. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150197208235761>.
343. Shur V.Y. Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to LiNbO₃ and LiTaO₃ // *J. Mater. Sci*. – 2006. – Vol. 41. – № 1. – P. 199–210. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-005-6065-7>.
344. Rosenman G., Urenski P., Agronin A., et al. Submicron ferroelectric domain structures tailored by high-voltage scanning probe microscopy // *Appl. Phys. Lett*. – 2003. – Vol. 82. – № 1. – P. 103–105. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1534410>.
345. Shur V.Y., Chezganov D.S., Smirnov M.M., et al. Domain switching by electron beam irradiation of Z⁺-polar surface in Mg-doped lithium niobate // *Appl. Phys. Lett*. – 2014. – Vol. 105. – № 5. – P. 052908. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4891842>.
346. Kuroda A., Kurimura S., Uesu Y. Domain inversion in ferroelectric MgO:LiNbO₃ by applying electric fields // *Appl. Phys. Lett*. – 1996. – Vol. 69. – № 11. – P. 1565–1567. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.117031>.
347. Volk T.R., Kokhanchik L.S., Gainutdinov R. V., et al. Domain formation on the nonpolar lithium niobate surfaces under electron-beam irradiation: A review // *J. Adv. Dielectr*. – 2018. – Vol. 08. – № 02. – P. 1830001. DOI: <https://doi.org/10.1142/S2010135X18300013>.
348. Makio S., Nitanda F., Ito K., et al. Fabrication of periodically inverted domain structures in LiTaO₃ and LiNbO₃ using proton exchange // *Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics*, – 1992. – Vol. 61. – № 26. – P. 3077–3079. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.107990>.
349. Pendergrass L.L. Ferroelectric microdomain reversal at room temperature in lithium niobate // *J. Appl. Phys*. – 1987. – Vol. 62. – № 1. – P. 231–236. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.339186>.
350. Malinkovich M.D., Bykov A.S., Kubasov I. V., et al. Formation of a bidomain structure in lithium niobate wafers for beta-voltaic alternators // *Russ. Microelectron*. – 2016. – Vol. 45. – № 8–9. – P. 582–586. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063739716080096>.
351. Tasson M., Legal H., Gay J.C., et al. Piezoelectric study of poling mechanism in lithium niobate crystals at temperature close to the curie point // *Ferroelectrics. Taylor & Francis Group*, – 1976. – Vol. 13. – № 1. – P. 479–481. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150197608236646>.
352. Luh Y.S., Fejer M.M., Byer R.L., et al. Stoichiometric LiNbO₃ single-crystal fibers for nonlinear optical applications

- // J. Cryst. Growth. North-Holland, – 1987. – Vol. 85. – № 1–2. – P. 264–269. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(87\)90233-8](https://doi.org/10.1016/0022-0248(87)90233-8).
353. Bykov A.S., Grigoryan S.G., Zhukov R.N., et al. Formation of bidomain structure in lithium niobate plates by the stationary external heating method // Russ. Microelectron. – 2014. – Vol. 43. – № 8. – P. 536–542. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063739714080034>.
354. Быков А.С., Григорян С.Г., Жуков Р.Н., et al. Формирование бидоменной структуры в пластинах монокристаллических сегнетоэлектриков стационарным распределением температурных полей // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2013. – Vol. 61. – № 1. – P. 11. DOI: <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2013-1-11-17>.
355. Nakamura K., Shimizu H. Local domain inversion in ferroelectric crystals and its application to piezoelectric devices // Proceedings., IEEE Ultrasonics Symposium. IEEE, – 1989. – P. 309–318. DOI: <https://doi.org/10.1109/ULTSYM.1989.67000>.
356. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Ferroelectric domain inversion caused in LiNbO₃ plates by heat treatment // Appl. Phys. Lett. – 1987. – Vol. 50. – № 20. – P. 1413–1414. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.97838>.
357. Hsu W.-Y., Gupta M.C. Domain inversion in MgO-diffused LiNbO₃ // Appl. Opt. – 1993. – Vol. 32. – № 12. – P. 2049. DOI: <https://doi.org/10.1364/AO.32.002049>.
358. Kugel V.D., Rosenman G. Domain inversion in heat-treated LiNbO₃ crystals // Appl. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 62. – № 23. – P. 2902–2904. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.109191>.
359. Kugel V.D., Rosenman G. Polarization reversal in LiNbO₃ crystals under asymmetric diffusion conditions // Appl. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 65. – № 19. – P. 2398–2400. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.112687>.
360. Åhlfeldt H. Single-domain layers formed in heat-treated LiTaO₃ // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, – 1994. – Vol. 64. – № 24. – P. 3213–3215. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.111340>.
361. Pryakhina V.I., Greshnyakov E.D., Lisjikh B.I., et al. As-grown domain structure in lithium tantalate with spatially nonuniform composition // Ferroelectrics. – 2018. – Vol. 525. – № 1. – P. 47–53. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150193.2018.1432926>.
362. Nakamura K. Antipolarity Domains Formed by Heat Treatment of Ferroelectric Crystals and Their Applications // Jpn. J. Appl. Phys. – 1992. – Vol. 31. – № S1. – P. 9. DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAPS.31S1.9>.
363. Rosenman G., Kugel V.D., Angert N. Domain inversion in LiNbO₃ optical waveguides // Ferroelectrics. – 1994. – Vol. 157. – № 1. – P. 111–116. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150199408229491>.
364. Yamamoto K., Mizuuchi K., Takeshige K., et al. Characteristics of periodically domain-inverted LiNbO₃ and LiTaO₃ waveguides for second harmonic generation // J. Appl. Phys. – 1991. – Vol. 70. – № 4. – P. 1947–1951. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.349477>.
365. Fujimura M., Suhara T., Nishihara H. Ferroelectric-domain inversion induced by SiO₂ cladding for LiNbO₃ waveguide SHG // Electron. Lett. – 1991. – Vol. 27. – № 13. – P. 1207. DOI: <https://doi.org/10.1049/el:19910752>.
366. Fujimura M., Suhara T., Nishihara H. LiNbO₃ waveguide SHG devices based on a ferroelectric domain-inverted grating induced by SiO₂ cladding // Electron. Commun. Japan (Part II Electron. – 1992. – Vol. 75. – № 12. – P. 40–49. DOI: <https://doi.org/10.1002/ecjb.4420751205>.
367. Webjorn J., Laurell F., Arvidsson G. Blue light generated by frequency doubling of laser diode light in a lithium niobate channel waveguide // IEEE Photonics Technol. Lett. – 1989. – Vol. 1. – № 10. – P. 316–318. DOI: <https://doi.org/10.1109/68.43360>.
368. Jackel J.L. Suppression of Outdiffusion in Titanium Diffused LiNbO₃: A Review // J. Opt. Commun. – 1982. – Vol. 3. – № 3. DOI: <https://doi.org/10.1515/JOC.1982.3.3.82>.

369. Naumova I.I., Evlanova N.F., Gliko O.A., et al. Czochralski-grown lithium niobate with regular domain structure // *Ferroelectrics*. – 1997. – Vol. 190. – № 1. – P. 107–112. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150199708014101>.
370. Kracek F.C. The Binary System Li₂O–SiO₂ // *J. Phys. Chem.* – 1930. – Vol. 34. – № 12. – P. 2641–2650. DOI: <https://doi.org/10.1021/j150318a001>.
371. Duan Y., Pfeiffer H., Li B., et al. CO₂ capture properties of lithium silicates with different ratios of Li₂O/SiO₂: an ab initio thermodynamic and experimental approach // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15. – № 32. – P. 13538. DOI: <https://doi.org/10.1039/c3cp51659h>.
372. Migge H. Estimation of free energies for Li₈SiO₆ and Li₄SiO₄ and calculation of the phase diagram of the Li-Si-O system // *J. Nucl. Mater.* – 1988. – Vol. 151. – № 2. – P. 101–107. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(88\)90061-X](https://doi.org/10.1016/0022-3115(88)90061-X).
373. Kulkarni N.S., Besmann T.M., Spear K.E. Thermodynamic Optimization of Lithia-Alumina // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – Vol. 91. – № 12. – P. 4074–4083. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02753.x>.
374. Konar B., Van Ende M.-A., Jung I.-H. Critical Evaluation and Thermodynamic Optimization of the Li₂O-Al₂O₃ and Li₂O-MgO-Al₂O₃ Systems // *Metall. Mater. Trans. B.* – 2018. – Vol. 49. – № 5. – P. 2917–2944. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11663-018-1349-x>.
375. Konar B., Kim D.-G., Jung I.-H. Coupled phase diagram experiments and thermodynamic optimization of the binary Li₂O-MgO and Li₂O-CaO systems and ternary Li₂O-MgO-CaO system // *Ceram. Int.* – 2017. – Vol. 43. – № 16. – P. 13055–13062. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.143>.
376. Ferriol M., Dakki A., Cohen-Adad M.T., et al. Growth and characterization of MgO-doped single-crystal fibers of lithium niobate in relation to high temperature phase equilibria in the ternary system Li₂O-Nb₂O₅-MgO // *J. Cryst. Growth*. – 1997. – Vol. 178. – № 4. – P. 529–538. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(97\)00002-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00002-X).
377. Caccavale F., Chakraborty P., Mansour I., et al. A secondary-ion-mass spectrometry study of magnesium diffusion in lithium niobate // *J. Appl. Phys.* – 1994. – Vol. 76. – № 11. – P. 7552–7558. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.357988>.
378. Bremer T., Hertel P., Oelschig S., et al. Depth profiling of magnesium- and titanium-doped LiNbO₃ waveguides // *Thin Solid Films*. – 1989. – Vol. 175. – P. 235–239. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(89\)90833-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90833-X).
379. Koyama C., Nozawa J., Fujiwara K., et al. Effect of point defects on Curie temperature of lithium niobate // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2017. – Vol. 100. – № 3. – P. 1118–1124. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.14701>.
380. Palatnikov M.N., Biryukova I. V., Makarova O. V., et al. Growth of heavily doped LiNbO₃(Zn) crystals // *Inorg. Mater.* – 2015. – Vol. 51. – № 4. – P. 375–379. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168515040123>.
381. Paul M., Tabuchi M., West A.R. Defect Structure of Ni,Co-Doped LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Chem. Mater.* – 1997. – Vol. 9. – № 12. – P. 3206–3214. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm970511t>.
382. Grabmaier B.C., Otto F. Growth and investigation of MgO-doped LiNbO₃ // *J. Cryst. Growth*. – 1986. – Vol. 79. – № 1–3. – P. 682–688. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90537-3](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90537-3).
383. Hao L., Li Y., Zhu J., et al. Fabrication and electrical properties of LiNbO₃/ZnO/n-Si heterojunction // *AIP Adv.* – 2013. – Vol. 3. – № 4. – P. 042106. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4800705>.
384. Gupta V., Bhattacharya P., Yuzyuk Y.I., et al. Growth and characterization of c-axis oriented LiNbO₃ film on a transparent conducting Al:ZnO inter-layer on Si // *J. Mater. Res.* – 2004. – Vol. 19. – № 8. – P. 2235–2239. DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0322>.
385. Lau C.-S., Wei P.-K., Su C.-W., et al. Fabrication of magnesium-oxide-induced lithium outdiffusion waveguides // *IEEE Photonics Technol. Lett.* – 1992. – Vol. 4. – № 8. – P. 872–875. DOI: <https://doi.org/10.1109/68.149892>.
386. Schmidt R. V., Kaminow I.P. Metal-diffused optical waveguides in LiNbO₃ // *Appl. Phys. Lett.* – 1974. – Vol. 25. – № 8. – P. 458–460. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1655547>.

387. Miyazawa S. Ferroelectric domain inversion in Ti-diffused LiNbO₃ optical waveguide // *J. Appl. Phys. American Institute of Physics*, – 1979. – Vol. 50. – № 7. – P. 4599–4603. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.326568>.
388. Thaniyavarn S., Findakly T., Booher D., et al. Domain inversion effects in Ti-LiNbO₃ integrated optical devices // *Appl. Phys. Lett.* – 1985. – Vol. 46. – № 10. – P. 933–935. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.95825>.
389. Nozawa T., Miyazawa S. Ferroelectric Microdomains in Ti-diffused LiNbO₃ Optical Devices // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1996. – Vol. 35. – № Part 1, No. 1A. – P. 107–113. DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.35.107>.
390. Lim E.J., Fejer M.M., Byer R.L. Second-harmonic generation of green light in periodically poled planar lithium niobate waveguide // *Electron. Lett.* – 1989. – Vol. 25. – № 3. – P. 174. DOI: <https://doi.org/10.1049/el:19890127>.
391. Lim E.J., Hertz H.M., Bortz M.L., et al. Infrared radiation generated by quasi-phase-matched difference-frequency mixing in a periodically poled lithium niobate waveguide // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – Vol. 59. – № 18. – P. 2207–2209. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.106071>.
392. Cao X., Srivastava R., Ramaswamy R. V. Efficient quasi-phase-matched blue second-harmonic generation in LiNbO₃ channel waveguides by a second-order grating // *Opt. Lett.* – 1992. – Vol. 17. – № 8. – P. 592. DOI: <https://doi.org/10.1364/OL.17.000592>.
393. Hua P.-R., Dong J.-J., Ren K., et al. Erasure of ferroelectric domain inversion in Ti-diffused LiNbO₃ optical waveguide by Li-rich vapor-transport equilibration // *J. Alloys Compd.* – 2015. – Vol. 626. – P. 203–207. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.001>.
394. Caccavale F., Chakraborty P., Quaranta A., et al. Secondary-ion-mass spectrometry and near-field studies of Ti:LiNbO₃ optical waveguides // *J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 78. – № 9. – P. 5345–5350. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.359713>.
395. Izquierdo G., West A.R. Phase equilibria in the system Li₂O-TiO₂ // *Mater. Res. Bull.* – 1980. – Vol. 15. – № 11. – P. 1655–1660. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90248-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90248-2).
396. Villafuerte-Castrejón M.E., Aragón-Piña A., Valenzuela R., et al. Compound and solid-solution formation in the system Li₂O-Nb₂O₅-TiO₂ // *J. Solid State Chem.* – 1987. – Vol. 71. – № 1. – P. 103–108. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90147-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90147-2).
397. Rice C.E., Holmes R.J. A new rutile structure solid-solution phase in the LiNb₃O₈-TiO₂ system, and its role in Ti diffusion into LiNbO₃ // *J. Appl. Phys.* – 1986. – Vol. 60. – № 11. – P. 3836–3839. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.337777>.
398. Jackel J.L., Ramaswamy V., Lyman S.P. Elimination of out-diffused surface guiding in titanium-diffused LiNbO₃ // *Appl. Phys. Lett.* – 1981. – Vol. 38. – № 7. – P. 509–511. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.92433>.
399. Ranganath T.R., Wang S. Suppression of Li₂O out-diffusion from Ti-diffused LiNbO₃ optical waveguides // *Appl. Phys. Lett.* – 1977. – Vol. 30. – № 8. – P. 376–379. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.89438>.
400. Chen B., Pastor A.C. Elimination of Li₂O out-diffusion waveguide in LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Appl. Phys. Lett.* – 1977. – Vol. 30. – № 11. – P. 570–571. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.89263>.
401. Baron C., Cheng H., Gupta M.C. Domain inversion in LiTaO₃ and LiNbO₃ by electric field application on chemically patterned crystals // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 481. – № 1996. – P. 481. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.116420>.
402. Burns W.K., Bulmer C.H., West E.J. Application of Li₂O compensation techniques to Ti-diffused LiNbO₃ planar and channel waveguides // *Appl. Phys. Lett.* – 1978. – Vol. 33. – № 1. – P. 70–72. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.90149>.
403. Miyazawa S., Guglielmi R., Carencio A. A simple technique for suppressing Li₂O out-diffusion in Ti:LiNbO₃ optical waveguide // *Appl. Phys. Lett.* – 1977. – Vol. 31. – № 11. – P. 742–744. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.89523>.
404. Tangonan G.L., Barnoski M.K., Lotspeich J.F., et al. High optical power capabilities of Ti-diffused LiTaO₃

- waveguide modulator structures // *Appl. Phys. Lett.* – 1977. – Vol. 30. – № 5. – P. 238–239. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.89348>.
405. Rice C.E., Jackel J.L. HNbO₃ and HTaO₃: New cubic perovskites prepared from LiNbO₃ and LiTaO₃ via ion exchange // *J. Solid State Chem. Academic Press*, – 1982. – Vol. 41. – № 3. – P. 308–314. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90150-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90150-5).
406. Jackel J.L., Rice C.E. Variation in waveguides fabricated by immersion of LiNbO₃ in AgNO₃ and TiNO₃: The role of hydrogen // *Appl. Phys. Lett.* – 1982. – Vol. 41. – № 6. – P. 508–510. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.93589>.
407. Jackel J.L., Rice C.E., Veselka J.J. Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO₃ // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, – 1982. – Vol. 41. – № 7. – P. 607–608. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.93615>.
408. Jackel J.L., Rice C.E. Topotactic LiNbO₃ to cubic perovskite structural transformation in LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Ferroelectrics*. – 1981. – Vol. 38. – № 1. – P. 801–804. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198108209543>.
409. Bazzan M., Sada C. Optical waveguides in lithium niobate: Recent developments and applications // *Applied Physics Reviews*. AIP Publishing LLC, – 2015. – Vol. 2. – № 4. – P. 040603. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4931601>.
410. Ganshin V.A., Korkishko Y.N. H:LiNbO₃ waveguides: effects of annealing // *Opt. Commun.* – 1991. – Vol. 86. – № 6. – P. 523–530. DOI: [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(91\)90156-8](https://doi.org/10.1016/0030-4018(91)90156-8).
411. Nakamura K., Shimizu H. Ferroelectric inversion layers formed by heat treatment of proton-exchanged LiTaO₃ // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, – 1990. – Vol. 56. – № 16. – P. 1535–1536. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.103213>.
412. Tourlog A., Nakamura K. Influence of proton-exchange conditions on ferroelectric domain inversion caused in LiTaO₃ crystals // *Proceedings of 1994 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*. IEEE, – 1994. – P. 222–225. DOI: <https://doi.org/10.1109/ISAF.1994.522343>.
413. Åhlfeldt H., Webjörn J., Arvidsson G. Periodic Domain Inversion and Generation of Blue Light in Lithium Tantalate Waveguides // *IEEE Photonics Technol. Lett.* – 1991. – Vol. 3. – № 7. – P. 638–639. DOI: <https://doi.org/10.1109/68.87938>.
414. Mizuuchi K., Yamamoto K. Characteristics of periodically domain-inverted LiTaO₃ // *J. Appl. Phys.* – 1992. – Vol. 72. – № 11. – P. 5061–5069. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.352035>.
415. Mizuuchi K., Yamamoto K., Taniuchi T. Second-harmonic generation of blue light in a LiTaO₃ waveguide // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – Vol. 58. – № 24. – P. 2732. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.104769>.
416. Mizuuchi K., Yamamoto K., Taniuchi T. Fabrication of first-order periodically domain-inverted structure in LiTaO₃ // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – Vol. 59. – № 13. – P. 1538–1540. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.106275>.
417. Yamamoto K., Mizuuchi K. Blue-light generation by frequency doubling of a laser diode in a periodically domain-inverted LiTaO₃ waveguide // *IEEE Photonics Technol. Lett.* – 1992. – Vol. 4. – № 5. – P. 435–437. DOI: <https://doi.org/10.1109/68.136477>.
418. Åhlfeldt H., Webjörn J. Single-domain layers formed in multidomain LiTaO₃ by proton exchange and heat treatment // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – Vol. 64. – № 1. – P. 7–9. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.110875>.
419. Mizuuchi K., Yamamoto K., Sato H. Domain inversion in LiTaO₃ using proton exchange followed by heat treatment // *J. Appl. Phys.* – 1994. – Vol. 75. – № 3. – P. 1311–1318. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.356409>.
420. Zhu Y.Y., Zhu S.N., Hong J.F., et al. Domain inversion in LiNbO₃ by proton exchange and quick heat treatment // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, – 1994. – Vol. 65. – № 5. – P. 558–560. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.112295>.
421. Zhu S.N., Zhu Y.Y., Zhang Z.Y., et al. The mechanism for domain inversion in LiNbO₃ by proton exchange and rapid heat treatment // *J. Phys. Condens. Matter*. IOP Publishing, – 1995. – Vol. 7. – № 7. – P. 1437–1440. DOI:

- <https://doi.org/10.1088/0953-8984/7/7/023>.
422. Zhang Z.Y., Zhu Y.Y., Zhu S.N., et al. Study on the formation mechanism of a complex domain structure in LiNbO₃ // *J. Appl. Phys. American Institute of Physics*, – 1995. – Vol. 77. – № 8. – P. 4136–4138. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.359502>.
 423. Zhu Y., Zhu S., Zhang Z., et al. Formation of single-domain layers in multidomain LiNbO₃ crystals by proton exchange and quick heat treatment // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 66. – № 4. – P. 408–409. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.114038>.
 424. Zhang Z.-Y., Zhu Y.-Y., Zhu S.-N., et al. Domain inversion by Li₂O out-diffusion or proton exchange followed by heat treatment in LiTaO₃ and LiNbO₃ // *Phys. Status Solidi*. – 1996. – Vol. 153. – № 1. – P. 275–279. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2211530128>.
 425. Kawaguchi T., Kitayama H., Imaeda M., et al. Domain-inverted growth of LiNbO₃ films by liquid-phase epitaxy // *J. Cryst. Growth*. – 1997. – Vol. 178. – № 4. – P. 524–528. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(97\)00003-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00003-1).
 426. Tamada H., Yamada A., Saitoh M. LiNbO₃ thin-film optical waveguide grown by liquid phase epitaxy and its application to second-harmonic generation // *J. Appl. Phys.* – 1991. – Vol. 70. – № 5. – P. 2536–2541. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.349409>.
 427. Ming N. Ben, Hong J.F., Feng D. The growth striations and ferroelectric domain structures in Czochralski-grown LiNbO₃ single crystals // *J. Mater. Sci.* – 1982. – Vol. 17. – № 6. – P. 1663–1670. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00540793>.
 428. Bender G., Meisen S., Herres N., et al. Deformation-induced ferroelectric domain pinning in chromium doped LiNbO₃ // *J. Cryst. Growth*. – 1995. – Vol. 152. – № 4. – P. 307–313. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(95\)00150-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00150-6).
 429. Uda S., Tiller W.A. The influence of an interface electric field on the distribution coefficient of chromium in LiNbO₃ // *J. Cryst. Growth*. – 1992. – Vol. 121. – № 1–2. – P. 93–110. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(92\)90179-M](https://doi.org/10.1016/0022-0248(92)90179-M).
 430. Bermúdez V., Callejo D., Caccavale F., et al. On the compositional nature of bulk doped periodic poled lithium niobate crystals // *Solid State Commun.* – 2000. – Vol. 114. – № 10. – P. 555–559. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(00\)00086-7](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(00)00086-7).
 431. Bermúdez V., Serrano M.D., Dutta P.S., et al. On the opposite domain nature of Er-doped lithium niobate crystals // *Solid State Commun.* – 1999. – Vol. 109. – № 9. – P. 605–609. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(98\)00589-4](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(98)00589-4).
 432. Capmany J., Montoya E., Bermúdez V., et al. Self-frequency doubling in Yb³⁺ doped periodically poled LiNbO₃:MgO bulk crystal // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 76. – № 11. – P. 1374–1376. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.126036>.
 433. Chen J., Zhou Q., Hong J.F., et al. Influence of growth striations on para-ferroelectric phase transitions: Mechanism of the formation of periodic laminar domains in LiNbO₃ and LiTaO₃ // *J. Appl. Phys.* – 1989. – Vol. 66. – № 1. – P. 336–341. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.343879>.
 434. Sorokin N.G., Antipov V. V., Blistanov A.A. The regular domain structure in LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Ferroelectrics*. – 1995. – Vol. 167. – № 1. – P. 267–274. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150199508232322>.
 435. Antipov V. V., Bykov A.S., Malinkovich M.D., et al. Formation of bidomain structure in lithium niobate single crystals by electrothermal method // *Ferroelectrics*. Taylor & Francis Group, – 2008. – Vol. 374. – № 1 PART 2. – P. 65–72. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150190802427127>.
 436. Miyazawa S. Response to "Comment on "Domain inversion effects in Ti-LiNbO₃ integrated optical devices" " [Appl.

- Phys. Lett. 48, 1104 (1986)] // Appl. Phys. Lett. – 1986. – Vol. 48. – № 16. – P. 1104–1105. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.96612>.
437. Glass A.M. Dielectric, Thermal, and Pyroelectric Properties of Ferroelectric LiTaO₃ // Phys. Rev. – 1968. – Vol. 172. – № 2. – P. 564–571. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.172.564>.
438. Savage A. Pyroelectricity and Spontaneous Polarization in LiNbO₃ // J. Appl. Phys. – 1966. – Vol. 37. – № 8. – P. 3071–3072. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1703164>.
439. Pendergrass L.L. Ferroelectric Microdomains in Lithium Niobate // IEEE 1987 Ultrasonics Symposium. IEEE, – 1987. – P. 231–236. DOI: <https://doi.org/10.1109/ULTSYM.1987.198960>.
440. Seibert H., Sohler W. Ferroelectric microdomain reversal on Y-cut LiNbO₃ surfaces // Proc. SPIE 1362, Physical Concepts of Materials for Novel Optoelectronic Device Applications II: Device Physics and Applications / ed. Razeghi M. – 1991. – P. 370. DOI: <https://doi.org/10.1117/12.24553>.
441. Tomeno I., Matsumura S. Elastic and Dielectric Properties of LiNbO₃ // J. Phys. Soc. Japan. – 1987. – Vol. 56. – № 1. – P. 163–177. DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.56.163>.
442. Peuzin J.C. Comment on “Domain inversion effects in Ti-LiNbO₃ integrated optical devices” [Appl. Phys. Lett. 46, 933 (1985)] // Appl. Phys. Lett. – 1986. – Vol. 48. – № 16. – P. 1104–1104. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.97016>.
443. Chezganov D.S., Shur V.Y., Baturin I.S., et al. Polarization Reversal in Crystals of Congruent Lithium Tantalate at Elevated Temperatures // Ferroelectrics. – 2012. – Vol. 439. – № 1. – P. 40–46. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150193.2012.747385>.
444. Huanosta A., West A.R. The electrical properties of ferroelectric LiTaO₃ and its solid solutions // J. Appl. Phys. – 1987. – Vol. 61. – № 12. – P. 5386–5391. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.338279>.
445. Zhang Z.-Y., Zhu Y., Wang H., et al. Domain inversion in LiNbO₃ and LiTaO₃ induced by proton exchange // Phys. B Condens. Matter. – 2007. – Vol. 398. – № 1. – P. 151–158. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.05.011>.
446. Choi J.K., Auh K.H. Stress induced domain formation in LiNbO₃ single crystals // J. Mater. Sci. – 1996. – Vol. 31. – № 3. – P. 643–647. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00367880>.
447. Sugii K., Fukuma M., Iwasaki H. A study on titanium diffusion into LiNbO₃ waveguides by electron probe analysis and X-ray diffraction methods // J. Mater. Sci. – 1978. – Vol. 13. – № 3. – P. 523–533. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00541802>.
448. Chen F., Kong L., Song W., et al. The electromechanical features of LiNbO₃ crystal for potential high temperature piezoelectric applications // J. Mater. Elsevier, – 2019. – Vol. 5. – № 1. – P. 73–80. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2018.10.001>.
449. Nye J.F. Physical Properties of Crystals. Oxford: Clarendon Press — Oxford, – 1985. 352 p.
450. Rice C.E. The structure and properties of Li_{1-x}H_xNbO₃ // J. Solid State Chem. – 1986. – Vol. 64. – № 2. – P. 188–199. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90138-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90138-6).
451. Åhlfeldt H., Webjörn J., Thomas P.A., et al. Structural and optical properties of annealed proton-exchanged waveguides in z-cut LiTaO₃ // J. Appl. Phys. American Institute of Physics, – 1995. – Vol. 77. – № 9. – P. 4467–4476. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.359477>.
452. Ueda T., Takai Y., Shimizu R., et al. Cross-Sectional Transmission Electron Microscopic Observation of Etch Hillocks and Etch Pits in LiTaO₃ Single Crystal // Jpn. J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 39. – № Part 1, No. 3A. – P. 1200–1202. DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.39.1200>.
453. Malovichko G., Cerclier O., Estienne J., et al. Lattice constants of K- and Mg-doped LiNbO₃. Comparison with nonstoichiometric lithium niobate // J. Phys. Chem. Solids. – 1995. – Vol. 56. – № 9. – P. 1285–1289. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(95\)00058-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00058-5).

454. Nakamura K., Fukazawa K., Yamada K., et al. An ultrasonic transducer for second imaging using a LiNbO₃ plate with a local ferroelectric inversion layer // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* – 2006. – Vol. 53. – № 3. – P. 651–655. DOI: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2006.1610575>.
455. Huang L., Jaeger N.A.F. Discussion of domain inversion in LiNbO₃ // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – Vol. 65. – № 14. – P. 1763–1765. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.112911>.
456. Mizuuchi K., Yamamoto K., Sato H. Fabrication of periodic domain inversion in an x-cut LiTaO₃ // *Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics*, – 1993. – Vol. 62. – № 16. – P. 1860–1862. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.109524>.
457. Wan Z., Xi Y., Wang Q., et al. Growth of LiNbO₃ crystal with periodic ferroelectric domain structure by current-induction and its acoustic application // *Ferroelectrics*. – 2001. – Vol. 252. – № 1. – P. 273–280. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150190108016266>.
458. Xi Y., Cross L.E. Lithium niobate bicrystal // *Ferroelectrics*. – 1981. – Vol. 38. – № 1. – P. 829–832. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198108209550>.
459. Baek S.-J., Park A., Ahn Y.-J., et al. Baseline correction using asymmetrically reweighted penalized least squares smoothing // *Analyst.* – 2015. – Vol. 140. – № 1. – P. 250–257. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4AN01061B>.
460. Shimanovich D.L., Vorobjova A.I., Tishkevich D.I., et al. Preparation and morphology-dependent wettability of porous alumina membranes // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2018. – Vol. 9. – P. 1423–1436. DOI: <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.135>.
461. Hammoum R., Fontana M.D., Bourson P., et al. Characterization of PPLN-microstructures by means of Raman spectroscopy // *Appl. Phys. A.* – 2008. – Vol. 91. – № 1. – P. 65–67. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-007-4356-3>.
462. Smits J.G., Dalke S.I., Cooney T.K. The constituent equations of piezoelectric bimorphs // *Sensors Actuators A Phys.* – 1991. – Vol. 28. – № 1. – P. 41–61. DOI: [https://doi.org/10.1016/0924-4247\(91\)80007-C](https://doi.org/10.1016/0924-4247(91)80007-C).
463. Tolstikhina A.L., Gainutdinov R. V., Zhanaveskin M.L., et al. Features in atomic force microscopy studies of dielectric surfaces // *J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* – 2008. – Vol. 2. – № 5. – P. 722–726. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1027451008050108>.
464. Ridah A., Fontana M.D., Bourson P. Temperature dependence of the Raman modes in LiNbO₃ and mechanism of the phase transition // *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol. 56. – № 10. – P. 5967–5973. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.5967>.
465. Smits J.G., Ballato A. Dynamic admittance matrix of piezoelectric cantilever bimorphs // *J. Microelectromechanical Syst.* – 1994. – Vol. 3. – № 3. – P. 105–112. DOI: <https://doi.org/10.1109/84.311560>.
466. Goli J., Smits J.G., Ballato A. Dynamic bimorph matrix of end-loaded bimorphs // *Proceedings of the 1995 IEEE International Frequency Control Symposium (49th Annual Symposium)*. IEEE, – 1995. – P. 794–797. DOI: <https://doi.org/10.1109/FREQ.1995.484086>.
467. Malinkovich M.D., Kubasov I. V., Kislyuk A.M., et al. Modelling of Vibration Sensor Based on Bimorph Structure // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2019. – Vol. 11. – № 2. – P. 02033-1-02033–02038. DOI: [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(2\).02033](https://doi.org/10.21272/jnep.11(2).02033).
468. Uchino K. Piezoelectric ceramics for transducers // *Ultrasonic Transducers / ed. Nakamura K.* Cambridge: Elsevier, – 2012. – P. 70–116. DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857096302.1.70>.
469. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Bending Vibrator Consisting of a LiNbO₃ Plate with a Ferroelectric Inversion Layer // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1987. – Vol. 26. – № S2. – P. 198. DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAPS.26S2.198>.
470. Kubasov I. V., Popov A. V., Bykov A.S., et al. Deformation Anisotropy of Y + 128°-Cut Single Crystalline Bidomain

- Wafers of Lithium Niobate // *Russ. Microelectron.* – 2017. – Vol. 46. – № 8. – P. 557–563. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063739717080108>.
471. Warner A.W., Onoe M., Coquin G.A. Determination of Elastic and Piezoelectric Constants for Crystals in Class (3m) // *J. Acoust. Soc. Am.* – 1967. – Vol. 42. – № 6. – P. 1223–1231. DOI: <https://doi.org/10.1121/1.1910709>.
472. Nakamura K., Nakamura T., Yamada K. Torsional Actuators Using LiNbO₃ Plates with an Inversion Layer // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1993. – Vol. 32. – № Part 1, No. 5B. – P. 2415–2417. DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.32.2415>.
473. Buryy O., Sugak D., Syvorotka I., et al. Simulation, Making and Testing of the Actuator of Precise Positioning Based on the Bimorph Plate of Lithium Niobate // 2019 IEEE XVth International Conference on the Perspective Technologies and Methods in MEMS Design (MEMSTECH). IEEE, – 2019. – P. 148–152. DOI: <https://doi.org/10.1109/MEMSTECH.2019.8817401>.
474. Kawamata A., Hosaka H., Morita T. Non-hysteresis and perfect linear piezoelectric performance of a multilayered lithium niobate actuator // *Sensors Actuators A Phys.* – 2007. – Vol. 135. – № 2. – P. 782–786. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2006.08.025>.
475. Nakamura K., Shimizu H. Hysteresis-free piezoelectric actuators using LiNbO₃ plates with a ferroelectric inversion layer // *Ferroelectrics.* – 1989. – Vol. 93. – № 1. – P. 211–216. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198908017348>.
476. Ueda M., Sawada H., Tanaka A., et al. Piezoelectric actuator using a LiNbO₃ bimorph for an optical switch // *IEEE Symposium on Ultrasonics.* IEEE, – 1990. – P. 1183–1186. DOI: <https://doi.org/10.1109/ULTSYM.1990.171548>.
477. Nakamura K., Kurosawa Y., Ishikawa K. Tunable optical filters using a LiNbO₃ torsional actuator with a Fabry–Perot etalon // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 68. – № 20. – P. 2799–2800. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.116611>.
478. Nakamura K. Piezoelectric applications of ferroelectric single crystals // *Proceedings of the 13th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 2002. ISAF 2002.* IEEE, – 2002. – P. 389–394. DOI: <https://doi.org/10.1109/ISAF.2002.1195950>.
479. Blagov A.E., Bykov A.S., Kubasov I. V., et al. An electromechanical x-ray optical element based on a hysteresis-free monolithic bimorph crystal // *Instruments Exp. Tech.* – 2016. – Vol. 59. – № 5. – P. 728–732. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020441216050043>.
480. Blagov A.E., Kulikov A.G., Marchenkov N.V., et al. Bimorph Actuator: a New Instrument for Time-Resolved X-ray Diffraction and Spectroscopy // *Exp. Tech.* – 2017. – Vol. 41. – № 5. – P. 517–523. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40799-017-0194-1>.
481. Kulikov A., Blagov A., Marchenkov N., et al. LiNbO₃-based bimorph piezoactuator for fast X-ray experiments: Static and quasistatic modes // *Sensors Actuators A Phys.* – 2019. – Vol. 291. – P. 68–74. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.03.041>.
482. Marchenkov N., Kulikov A., Targonsky A., et al. LiNbO₃-based bimorph piezoactuator for fast X-Ray experiments: Resonant mode // *Sensors Actuators A Phys.* – 2019. – Vol. 293. – P. 48–55. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.04.028>.
483. Кубасов И.В., Кислюк А.М., Турутин А.В., et al. Трёхкоординатное устройство позиционирования: пат. RU 196011 U1. Россия, – 2019. – P. 8.
484. Kubasov I., Kislyuk A., Turutin A., et al. Use of Ferroelectric Single-crystal Bimorphs for Precise Positioning in Scanning Probe Microscope // *Microsc. Microanal.* – 2020. – Vol. 26. – № S2. – P. 2980–2983. DOI: <https://doi.org/10.1017/S1431927620023417>.
485. Kubasov I., Kislyuk A., Turutin A., et al. Cell Stretcher Based on Single-crystal Bimorph Piezoelectric Actuators // *Microsc. Microanal.* – 2020. – Vol. 26. – № S2. – P. 2772–2773. DOI: <https://doi.org/10.1017/S1431927620022746>.
486. *Advanced piezoelectric materials.* 2nd ed. / ed. Uchino K. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, – 2010. 696

- p. DOI: <https://doi.org/10.1533/9781845699758>.
487. Ma T., Wang J., Du J., et al. Effect of the Ferroelectric Inversion Layer on Resonance Modes of LiNbO₃ Thickness-Shear Mode Resonators // *Appl. Phys. Express.* – 2012. – Vol. 5. – № 11. – P. 116501. DOI: <https://doi.org/10.1143/APEX.5.116501>.
 488. Kugel V.D., Rosenman G., Shur D. Piezoelectric properties of bidomain LiNbO₃ crystals // *J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 78. – № 9. – P. 5592–5596. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.359681>.
 489. Huang D., Yang J. Flexural vibration of a lithium niobate piezoelectric plate with a ferroelectric inversion layer // *Mech. Adv. Mater. Struct.* – 2020. – Vol. 27. – № 10. – P. 831–839. DOI: <https://doi.org/10.1080/15376494.2018.1500664>.
 490. Nakamura K., Tourlog A. Propagation Characteristics of Leaky Surface Acoustic Waves and Surface Acoustic Waves on LiNbO₃ Substrates with a Ferroelectric Inversion Layer // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 34. – № Part 1, No. 9B. – P. 5273–5275. DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.34.5273>.
 491. Wang Z., Zhao M., Yang J. A Piezoelectric Gyroscope with Self-equilibrated Coriolis Force Based on Overtone Thickness-shear Modes of a Lithium Niobate Plate with an Inversion Layer // *IEEE Sens. J.* – 2014. – P. 1–1. DOI: <https://doi.org/10.1109/JSEN.2014.2366235>.
 492. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Malinkovich M.D., et al. A Novel Vibration Sensor Based on Bidomain Lithium Niobate Crystal // *Acta Phys. Pol. A.* – 2018. – Vol. 134. – № 1. – P. 106–108. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.134.106>.
 493. Burdin D.A., Chashin D.V., Ekonomov N.A., et al. High-sensitivity dc field magnetometer using nonlinear resonance magnetoelectric effect // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2016. – Vol. 405. – P. 244–248. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.12.079>.
 494. Vidal J. V., Turutin A. V., Kubasov I. V., et al. Equivalent Magnetic Noise in Magnetolectric Laminates Comprising Bidomain LiNbO₃ Crystals // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* – 2017. – Vol. 64. – № 7. – P. 1102–1119. DOI: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2017.2694342>.
 495. Turutin A. V., Vidal J. V., Kubasov I. V., et al. Low-frequency magnetic sensing by magnetoelectric metglas/bidomain LiNbO₃ long bars // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2018. – Vol. 51. – № 21. – P. 214001. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aabda4>.
 496. Bichurin M.I., Sokolov O. V., Leontiev V.S., et al. Magnetolectric Effect in the Bidomain Lithium Niobate/Nickel/Metglas Gradient Structure // *Phys. status solidi.* – 2020. – Vol. 257. – № 3. – P. 1900398. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.201900398>.
 497. Turutin A. V., Vidal J. V., Kubasov I. V., et al. Magnetolectric metglas/bidomain $y + 140^\circ$ -cut lithium niobate composite for sensing fT magnetic fields // *Appl. Phys. Lett.* – 2018. – Vol. 112. – № 26. – P. 262906. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5038014>.
 498. Турутин А.В., Кубасов И.В., Кислюк А.М., et al. Магнитоэлектрический сенсор магнитных полей: pat. RU 188677 U1. Россия, – 2019. – P. 10.
 499. Turutin A.V., Vidal J.V., Kubasov I.V., et al. Highly sensitive magnetic field sensor based on a metglas/bidomain lithium niobate composite shaped in form of a tuning fork // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2019. – Vol. 486. – P. 165209. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.061>.
 500. Vidal J. V., Turutin A. V., Kubasov I. V., et al. Low-Frequency Vibration Energy Harvesting with Bidomain LiNbO₃ Single Crystals // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* – 2019. – Vol. 66. – № 9. – P. 1480–1487. DOI: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2019.2908396>.
 501. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Malinkovich M.D., et al. Vibrational Power Harvester Based on Lithium Niobate

Bidomain Plate // Acta Phys. Pol. A. – 2018. – Vol. 134. – № 1. – P. 90–92. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.134.90>.

502. Малинкович М.Д., Быков А.С., Жуков Р.Н., et al. Радиоизотопный механо-электрический генератор: пат. RU 2643151 С1. Россия, – 2016. – P. 10.

Список публикаций И. В. Кубасова по теме диссертации**Статьи в рецензируемых журналах**

1. Быков А.С., Григорян С.Г., Жуков Р.Н., et al. Формирование бидоменной структуры в пластинах монокристаллических сегнетоэлектриков стационарным распределением температурных полей // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2013. – Vol. 61. – № 1. – P. 11. DOI: <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2013-1-11-17>
2. Bykov A.S., Grigoryan S.G., Zhukov R.N., et al. Formation of bidomain structure in lithium niobate plates by the stationary external heating method // Russ. Microelectron. – 2014. – Vol. 43. – № 8. – P. 536–542. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063739714080034>
3. Kubasov I. V., Timshina M.S., Kiselev D.A., et al. Interdomain region in single-crystal lithium niobate bimorph actuators produced by light annealing // Crystallogr. Reports. – 2015. – Vol. 60. – № 5. – P. 700–705. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063774515040136>
4. Kubasov I. V., Kislyuk A.M., Bykov A.S., et al. Bidomain structures formed in lithium niobate and lithium tantalate single crystals by light annealing // Crystallogr. Reports. – 2016. – Vol. 61. – № 2. – P. 258–262. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063774516020115>
5. Blagov A.E., Bykov A.S., Kubasov I. V., et al. An electromechanical x-ray optical element based on a hysteresis-free monolithic bimorph crystal // Instruments Exp. Tech. – 2016. – Vol. 59. – № 5. – P. 728–732. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020441216050043>
6. Malinkovich M.D., Bykov A.S., Kubasov I. V., et al. Formation of a bidomain structure in lithium niobate wafers for beta-voltaic alternators // Russ. Microelectron. – 2016. – Vol. 45. – № 8–9. – P. 582–586. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063739716080096>
7. Kubasov I. V., Popov A. V., Bykov A.S., et al. Deformation Anisotropy of Y + 128°-Cut Single Crystalline Bidomain Wafers of Lithium Niobate // Russ. Microelectron. – 2017. – Vol. 46. – № 8. – P. 557–563. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063739717080108>
8. Turutin A. V., Vidal J. V., Kubasov I. V., et al. Magnetoelectric metglas/bidomain y + 140°-cut lithium niobate composite for sensing fT magnetic fields // Appl. Phys. Lett. – 2018. – Vol. 112. – № 26. – P. 262906. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5038014>
9. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Malinkovich M.D., et al. Vibrational Power Harvester Based on Lithium Niobate Bidomain Plate // Acta Phys. Pol. A. – 2018. – Vol. 134. – № 1. – P. 90–92. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.134.90>
10. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Malinkovich M.D., et al. A Novel Vibration Sensor Based on Bidomain Lithium Niobate Crystal // Acta Phys. Pol. A. – 2018. – Vol. 134. – № 1. – P. 106–108. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.134.106>
11. Kubasov I. V., Kislyuk A.M., Turutin A. V., et al. Low-Frequency Vibration Sensor with a Sub-nm Sensitivity Using a Bidomain Lithium Niobate Crystal // Sensors. – 2019. – Vol. 19. – № 3. – P. 614. DOI: <https://doi.org/10.3390/s19030614>
12. Malinkovich M.D., Kubasov I. V., Kislyuk A.M., et al. Modelling of Vibration Sensor Based on Bimorph

Structure // J. Nano- Electron. Phys. – 2019. – Vol. 11. – № 2. – P. 02033-1-02033–02038. DOI: [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(2\).02033](https://doi.org/10.21272/jnep.11(2).02033)

13. Vidal J. V., Turutin A. V., Kubasov I. V., et al. Low-Frequency Vibration Energy Harvesting with Bidomain LiNbO₃ Single Crystals // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. – 2019. – Vol. 66. – № 9. – P. 1480–1487. DOI: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2019.2908396>

14. Turutin A.V., Vidal J.V., Kubasov I.V., et al. Highly sensitive magnetic field sensor based on a metglas/bidomain lithium niobate composite shaped in form of a tuning fork // J. Magn. Magn. Mater. – 2019. – Vol. 486. – P. 165209. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.061>

15. Кубасов И.В., Кислюк А.М., Турутин А.В., et al. Бидоменные сегнетоэлектрические кристаллы: свойства и перспективы применения // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2020. – Vol. 23. – № 1. – P. 5–56. DOI: <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2020-1-5-56>

16. Kubasov I. V., Kislyuk A.M., Turutin A. V., et al. Bidomain Ferroelectric Crystals: Properties and Prospects of Application // Russ. Microelectron. – 2021. – Vol. 50. – № 8. – P. 571–616. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063739721080035>

Тезисы конференций

1. Кубасов И. В. Получение бидоменных структур на основе монокристаллического ниобата лития. Всероссийская конференция «Инновации в материаловедении 2013». Сборник докладов конференции. 2013. С. 168.

2. Кубасов И. В., Быков А. С., Малинкович М. Д., Жуков Р. Н., Киселев Д. А., Ксенич С. В. Международный симпозиум «Физика Кристаллов 2013». Использование бидоменных структур на основе монокристаллического ниобата лития для производства актюаторов малых перемещений. Сборник докладов конференции. 2013. С. 129.

3. Кубасов И. В., Малинкович М. Д., Жуков Р. Н., Киселев Д. А., Ксенич С. В., Быков А. С., Тимушкин Н. Г., Темиров А. А., Пархоменко Ю. Н. Формирование бидоменной структуры в монокристаллах ниобата лития с целью использования их в системах точного позиционирования. Международная научно-техническая конференция «INTERMATIC – 2014». Сборник докладов конференции. 2014. часть 2. С. 32 - 34 <http://elibrary.ru/item.asp?id=23420919>

4. Кубасов И.В., Кислюк А.М., Быков А.С., Малинкович М.Д., Жуков Р.Н., Киселев Д.А., Ксенич С.В., Темиров А.А., Тимушкин Н.Г. Бидоменные структуры, сформированные в ниобате и танталате лития методом фотонного отжига. 6-я Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение материалов». Сборник докладов конференции. 2015. С. 183.

5. Кубасов И. В., Попов А.В., Малинкович М. Д., Жуков Р. Н., Киселев Д. А., Ксенич С. В., Быков А. С., Тимушкин Н. Г., Темиров А. А., Пархоменко Ю. Н. Анизотропия деформации монокристаллических бидоменных пластин ниобата лития. Фундаментальные Проблемы Радиоэлектронного Приборостроения. Международная научно-техническая конференция «INTERMATIC – 2015». Сборник докладов конференции. 2015. часть 2. С. 32 - 34. <http://elibrary.ru/item.asp?id=23420919>

6. Kubasov I., Ksenich S., Temirov A., Malinkovich M., Bykov A., Kiselev D. Bidomain ferroelectric crystals: novel actuators for nanotechnology. Nanotech Dubai 2016. Сборник докладов конференции. 2016. С. 30.

7. Kubasov I., Ksenich S., Temirov A., Malinkovich M., Bykov A., Kiselev D. Actuators Based on Bidomain Ferroelectric Crystals: Fabrication and Application. 9th International Conference on Materials Science and Technology MSAT-9. Сборник докладов конференции. 2016. С. 81
8. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Kiselev D. A., Chichkov M. V., Ksenich S. V., Temirov A. A., Bykov A. S., Parkhomenko Y. N. A Novel High-Temperature Vibration Sensor Based on Bidomain Lithium Niobate Crystal. 7th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition APMAS 2017. Сборник докладов конференции. 2017. С. 59
9. Kubasov I. V., Ksenich S. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Bykov A. S., Kiselev D. A., Temirov A. A., Parkhomenko Yu. N. High Temperature Vibration Sensor Based on Bidomain Lithium Niobate Single Crystal. 3rd International Conference on Sensors and Electronic Instrumentation Advances SEIA 2017. Сборник докладов конференции. 2017. С. 189 – 190
10. Кислюк А.М., Савченко А.Г., Малинкович М.Д., Быков А.С., Кубасов И.В., Пархоменко Ю.Н., Жуков Р.Н., Киселев Д.А. Бидоменный сегнетоэлектрический кантилевер для сбора бросовой механической энергии. XX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Сборник докладов конференции. 2017. С. 235.
11. Кубасов И.В., Быков А.С., Малинкович М.Д., Кислюк А.М., Пархоменко Ю.Н., Темиров А.А., Киселев Д.А. Перспективный высокотемпературный сенсор вибраций, колебаний и пульсаций на основе монокристаллического ниобата лития. XX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Сборник докладов конференции. 2017. С. 237.
12. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Temirov A.A., Zhukov R.N., Bykov A.S., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. High Temperature Sensor for Detecting Low Frequency Vibrations. 4th Edition Smart Materials & Surfaces conference (SMS 2018). Сборник докладов конференции. 2018. С. 46
13. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Temirov A.A., Malinkovich M. D., Kiselev D. A., Parkhomenko Yu.N. Using of rapid thermal annealing for creation of charged domain walls in LiNbO₃ and LiTaO₃ The 9th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (IWAMSN 2018). Сборник докладов конференции. 2018. С. 158 - 159
14. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Malinkovich M.D., Parkhomenko Yu.N. Bidomain lithium niobate crystals: technology, investigation, applications. International Workshop on Advanced Magnetic Oxides (IWAMO 2019). Сборник докладов конференции. 2019. С. 32
15. Кубасов И.В., Юрьева Е.Ю., Кислюк А.М., Турутин А.В., Ильина Т.С., Киселев Д.А., Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н. Формирование приповерхностного инверсионного сегнетоэлектрического домена в кристаллах ниобата лития и танталата лития при термообработке. Восьмая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». Сборник докладов конференции. 2019. С. 137
16. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Ilina T.S., Turutin A.V., Kiselev D.A., Temirov A.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Yu.N. Tailoring of stable induced domains near a charged domain wall in lithium niobate by probe microscopy. The Fifth International Symposium on Dielectric Materials and Applications (ISyDMA 5 Virtual Edition). Сборник докладов конференции. 2020. С. 192

Патенты

1. Способ формирования бидоменной структуры в пластинах монокристаллов сегнетоэлектриков // Патент РФ RU 2566142 С2, Международная заявка WO 2015088371 А1, опубликован 20.10.2015, приоритет 12.12.2013, срок действия истекает 12.12.2033 / Малинкович М.Д., Быков А.С., Жуков Р.Н., Киселев Д.А., Кубасов И.В., Пархоменко Ю.Н.
2. Радиоизотопный механо-электрический генератор // Патент РФ RU 2643151 С1 опубликован 31.01.2018, приоритет 02.12.2016, срок действия истекает 02.12.2036 / Малинкович М. Д., Быков А. С., Жуков Р. Н., Кубасов И. В., Пархоменко Ю. Н, Киселев Д. А., Полисан А. А., Темиров А. А., Ксенич С. В.
3. Дифрактометр // Патент РФ RU 2654375, опубликован 18.05.2018, приоритет 11.08.2017, срок действия истекает 11.08.2037 / Благов А.Е., Быков А.С., Кубасов И.В., Малинкович М.Д., Писаревский Ю.В., Просеков П.А., Таргонский А.В., Элиович Я.А., Пархоменко Ю.Н., Ковальчук М.В.
4. Магнитоэлектрический сенсор магнитных полей // Патент на полезную модель РФ RU 188677 U1, опубликован 22.04.2019, приоритет 08.02.2019, срок действия истекает 08.02.2039 / Турутин А. В., Кубасов И. В., Кислюк А. М., Малинкович М. Д., Кобелева С. П., Пархоменко Ю. Н., Соболев Н. А.
5. Трехкоординатное устройство позиционирования // Патент на полезную модель РФ RU 196011 U1, опубликован 13.02.2020, приоритет 13.12.2019, срок действия истекает 13.12.2039 / Кубасов И. В., Кислюк А. М., Турутин А. В., Темиров А. А., Малинкович М. Д., Пархоменко Ю. Н., Полисан А. А.