

На правах рукописи

Булычева Анна Александровна

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ
В СИЛЬНОЛЕГИРОВАННЫХ ОКИСЬЮ МАГНИЯ КРИСТАЛЛАХ
НИОБАТА ЛИТИЯ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск - 2005

Работа выполнена на кафедре Теоретической и экспериментальной физики Томского политехнического университета.

Научный руководитель: доктор физ.-мат. наук, профессор
Пичугин Владимир Федорович

Официальные оппоненты: доктор физ.-мат. наук, профессор
Тюрин Юрий Иванович

кандидат физ.-мат. наук, с.н.с.
Кузнецов Павел Викторович

Ведущая организация: Институт электрофизики Уральского
отделения РАН, г. Екатеринбург.

Защита состоится «16» ноября 2005 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 53.

Автореферат разослан «14» октября 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.269.02, д. ф.-м. наук

М.В. Коровкин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Монокристаллы ниобата лития (LiNbO_3) являются высокотехнологичной электро- и акустооптической средой. Изучение их свойств вызвано разнообразными применениями в устройствах электрооптической модуляции лазерного излучения, генерации оптических гармоник, записи оптической информации, изготовления пьезоэлектрических преобразователей, создания фотонных кристаллов и т.д. [1-2].

Необходимость производства этого кристалла возрастает с каждым годом. Однако чувствительность ниобата лития к лазерному излучению, а также оптические неоднородности, связанные как с собственными, так и с примесными дефектами, ограничивают возможности его применения в оптических устройствах. В этой связи важным является знание оптических и электрических свойств ниобата лития, а также возможность их модификации.

Одним из методов модифицирования физических свойств многокомпонентных материалов является изменение их атомного состава в результате воздействия пучков ускоренных ионов, обеспечивающих экстремально высокие уровни возбуждения. Изменения химического состава приводят к значительным изменениям физических свойств веществ. Одним из наиболее ярких эффектов влияния ионного облучения является гигантский рост электрической проводимости диэлектриков (в 10^{10} - 10^{20} раз). Исследованиям этого эффекта посвящено большое количество работ, выполненных в НИИ ВН (Лопатин В.В., Кабышев А.В.) и ПНИЛ ЭДИП (Анненков Ю.М., Франгульян Т.С.) Томского политехнического университета.

Перспективными являются сравнительные исследования проводящих свойств кристаллов LiNbO_3 с известной дефектностью и нестехиометрией, созданной различными способами, например, введением примесей, термической обработкой, ионным облучением. К тому же, вопрос о природе носителей заряда в низкотемпературной структурно-чувствительной области (рабочей области) чистых и примесных кристаллов LiNbO_3 остается открытым. При выращивании кристаллов возникает нестехиометрия по кислороду, и возникающие при этом электроны локализуются на ловушках различного типа, концентрация которых в LiNbO_3 велика. Существует возможность контролируемого изменения дефектности кристаллов ниобата лития введением в кристаллы примеси магния. Это замечательное свойство ниобата лития заманчиво использовать для выяснения природы ионно-индуцированной проводимости кислородосодержащих кристаллических диэлектриков.

Значительное число работ было посвящено исследованию влияния примесей на различные свойства кристаллов LiNbO_3 , при этом была обнаружена критическая концентрация примеси магния в области (5 - 6) мол% при которой физические свойства ниобата лития испытывают значительные изменения [3-4]. Однако влияние высоких концентраций примеси Mg ($[\text{Mg}]=10\text{мол}\%$) на электрические и оптические свойства LiNbO_3 практически не рассматривалось.

Сочетание высокой степени неоднородности структуры LiNbO_3 и сильного электрон-фононного взаимодействия, порождающего поляронные эффекты, создают условия для локализации носителей заряда в решетке LiNbO_3 . Различия характера дефектности исходного состояния кристаллов влияет как на процессы образования радиационных дефектов, так и на эффективность десорбции кислорода при ионном облучении и восстановительном отжиге.

Цель работы. Проведение системного анализа влияния ионного облучения и термической обработки на механизм электропроводности в сильнолегированных окисью магния ($[\text{Mg}]=10$ мол%) кристаллах ниобата лития.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать спектральные и кинетические характеристики оптического поглощения и люминесценции кристаллов LiNbO_3 чистых и с различным содержанием примеси Mg, наведенных действием импульсов электронов наносекундной длительности, ионной бомбардировкой и термической обработкой в восстановительных и окислительных условиях с целью получения информации о природе центров, ответственных за люминесценцию и оптическое поглощение.
2. Проанализировать возможные механизмы электропереноса в кристаллах LiNbO_3 в области температур (300-600)К.
3. Исследовать зависимость электропроводящих свойств кристаллов LiNbO_3 от содержания легирующих примесей магния (MgO) и железа (Fe_2O_3).
4. Провести сравнительные исследования влияния ионного облучения и термической обработки в восстановительных и окислительных условиях на электропроводность кристаллов LiNbO_3 с различным содержанием примесей магния и железа.

Методы исследований. В работе использовались следующие методы исследований: метод импульсной люминесцентной спектроскопии и оптического поглощения; методика измерения электропроводности ионномодифицированной поверхности диэлектрических материалов; методы модифицирования материалов ионной бомбардировкой и термической обработкой.

Научная новизна:

1. Выполнено систематическое исследование процессов создания и эволюции центров оптического поглощения и люминесценции под действием импульсных пучков электронов наносекундной длительности, а также температурных зависимостей электропроводности кристаллов ниобата лития с содержанием примеси магния $[\text{Mg}]= (0-10)$ мол%.
2. Оптическое поглощение в области 1.1 эВ, которое имеет пороговый характер и наблюдается только лишь в кристаллах LiNbO_3 , легированных магнием с концентрацией $[\text{Mg}]=10$ мол%, подвергнутых ионной бомбардировке либо восстановительному отжигу интерпретировано как поглощение дефекта нового типа – магний в позициях лития (Mg_{Li}).

3. Впервые установлено, что термическая стабильность электропроводности, созданной в LiNbO_3 ионно-термической обработкой, определяется процессами адсорбции кислорода.
4. Обнаружено, что температурная зависимость электропроводности YZ – среза примесных кристаллов ниобата лития носит двухстадийный активационный характер, имеющий в низкотемпературной области ($T < 365\text{K}$) высокую энергию активации (2-4)эВ, и в области температур (365-500)К энергию активации (1.2-1.4)эВ. Такая зависимость характерна для систем с сильной электрон-фононной связью, состоящих из биполяронов с большой энергией активации прыжка и монополяронов.

Практическая значимость. Совокупность экспериментальных результатов и установленные закономерности, полученные в результате проведенных исследований, дают возможность осуществления направленной и контролируемой модификации свойств поверхности кристаллов ниобата лития ионным облучением, термической обработкой в восстановительных и окислительных условиях, сочетанием ионной бомбардировки и термической обработки, а также в управлении эффективностью влияния ионно-термической модификации варьированием величины примеси магния.

Положения, выносимые на защиту:

1. Электрическая проводимость кристаллов ниобата лития, подвергнутых ионному облучению или термическому отжигу в восстановительных условиях увеличивается (в 10^5 раз). Характерные особенности этого эффекта: электронный тип проводимости, характер ее зависимости от температуры и содержания примеси магния являются универсальными и не зависят от способа обработки кристалла.
2. Основным процессом, ответственным за изменение электропроводности при ионной бомбардировке или термической обработке в восстановительных условиях, является вынос кислорода, приводящий к нарушению стехиометрии состава кристалла, и, соответственно, к генерации донорных уровней. Обратный процесс – окислительный отжиг – восстанавливает стехиометрию поверхностного слоя и, соответственно, его высокое сопротивление.
3. Эффективность процесса формирования проводящего состояния ионным облучением или восстановительным отжигом снижается при легировании кристаллов ниобата лития окисью магния за счет смещения их свойств к свойствам кристаллов стехиометрического состава.
4. Теория прыжковой проводимости в системе с сильной электрон-фононной связью и внутриузельным притяжением количественно описывает характерные особенности явления: существование характерной температуры T_0 , разделяющей две области температурной зависимости проводимости. При $T > T_0$ проводимость носит монополярный характер, при $T < T_0$ происходит вымораживание монополярных состояний, возрастает энергия активации и вклад биполяронов в электропроводность становится доминирующим.

Личный вклад автора в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, состоял в обсуждении постановленных задач и их уточнении, активном участии в проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных данных, написании статей, изготовлении и запуске экспериментальной установки для измерения электрофизических свойств диэлектрических материалов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Университетской научно-практической отчетной конференции студентов и молодых ученых (Томск, 2003); Региональной школе-семинаре “Новые материалы. Создание, структура, свойства – 2003” (Томск, 2003); Всероссийской школе-семинаре “Радиационная физика и химия неорганических материалов” (Томск, 2003); 10 Международной конференции “Современные техника и технологии” (Томск, 2004); 1-ой Всероссийской конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2004); V Региональной школе-семинаре молодых ученых "Современные проблемы физики, технологии и инновационного развития" (Томск, 2004); XXXIV Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2004); 8-ом Русско-Корейском международном симпозиуме науки и технологии “Korus 2004” (Томск, 2004); IV Всероссийской школе-семинаре “Новые материалы. Создание, структура, свойства – 2004” (Томск, 2004); The 7th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (Tomsk, 2004); The 15th International conference on defects in insulating materials (ICDIM-2004) (Riga, Latvia, 2004); IX Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (Кемерово, 2004); 11-ой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных “ВНКСФ-11” (Екатеринбург, 2005); XXXV Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2005); II Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2005); XVII Международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП-2005)» (Звенигород, 2005).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 16 печатных работ: статей в рецензируемых журналах – 2; статьи в сборниках трудов – 8, из них международных конференций – 5; тезисы докладов – 6.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы. Материал работы изложен на 151 странице. Включает 9 таблиц, 50 рисунков и список литературы из 150 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулирована цель и основные задачи работы, положения, выносимые на защиту, указывается научная новизна и практическая значимость полученных результатов, дана краткая аннотация диссертационной работы.

В первой главе приведен обзор литературы по современному состоянию проблем, обсуждаемых в диссертации. Проведен анализ дефектности структуры кристаллической решетки кристаллов ниобата лития LiNbO_3 . Проанализированы данные, касающиеся электрических свойств конгруэнтных и стехиометрических кристаллов LiNbO_3 , а также влияния примесей MgO и Fe_2O_3 на их свойства. Описаны существующие пороговые эффекты. Рассмотрено формирование проводящего состояния диэлектриков ионной бомбардировкой и восстановительным отжигом.

Приведенный анализ литературы позволяет сделать следующие заключения:

- Кристаллы ниобата лития обладают высоким уровнем разупорядоченности и нестехиометрии. Близость ионных радиусов Nb и Li приводит к нарушению стехиометрии в сторону дефицита лития, вследствие чего в решетке образуются дефекты катионного замещения типа $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ (*antisite*), несущие избыточный по отношению к решетке положительный заряд и являющиеся глубокими электронными ловушками. Электрическая компенсация осуществляется образованием катионных вакансий, преимущественно в ниобиевой подрешетке. Кристалл LiNbO_3 характеризуется наличием в запрещенной зоне системы распределенных по энергиям локальных состояний, которые могут быть заселены электронами. Решение вопроса о влиянии этих локальных состояний на свойства кристаллов LiNbO_3 оказалось возможным легированием кристаллов примесью Mg. Ионы Mg^{2+} конкурируют с ионами Nb^{5+} , препятствуя их размещению в регулярных литиевых позициях. Это приводит к уменьшению концентрации вакансий ниобия и уменьшению степени нестехиометрии кристаллов.
- Изучению электрических свойств (электрической проводимости) уделялось слабое внимание, и вопрос о природе электропроводности в низкотемпературной структурно-чувствительной области остается открытым.
- Электрические свойства кристаллов могут зависеть от изменения соотношения $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$.
- Обнаружено существование критической концентрации примеси $[\text{Mg}]_c$ в области (5-6)мол% при которой физические свойства ниобата лития испытывают значительные изменения. Область более высоких концентраций магния ($[\text{Mg}]_c > 6\text{мол}\%$) рассмотрена менее детально.
- Такие явления, как термодиффузия, релаксация, существование электрических полей в ниобате лития могут существенно влиять на величину электропроводности и на процесс ее измерения.
- Данные об ионно-термическом модифицировании поверхности кристалла LiNbO_3 говорят о существенном нарушении стехиометрии в сторону дефицита кислорода, что ведет к росту электропроводности. При выращивании кристаллов также возникает нестехиометрия по кислороду. Возникающие при этом электроны могут локализоваться на ловушках

различного типа, в связи с этим важным является вопрос о влиянии этих локальных состояний на электрические и оптические свойства кристаллов ниобата лития.

- Ионная бомбардировка оксидных диэлектриков приводит к нарушению стехиометрии химического состава поверхности в результате преимущественного удаления кислорода. В связи с этим возникает вопрос об идентичности влияния ионной бомбардировки и восстановительного отжига на электропроводность оксидов.

На основе литературного обзора формулируется цель работы, задачи и методы их решения.

Выполнение поставленной задачи потребовало проведение работ в следующих направлениях:

1. Исследование спектров оптического поглощения и спектров люминесценции возбужденных импульсами электронов наносекундной длительности чистых и активированных ионами примеси, а также ионно- и термически модифицированных кристаллов ниобата лития с целью выявления дефектности структуры ниобата лития.
2. Исследование электрической проводимости конгруэнтных и стехиометрических кристаллов ниобата лития. Выявление механизма проводимости исходных кристаллов LiNbO_3 , а также кристаллов легированных примесями MgO и Fe_2O_3 .
3. Исследование действия ионного облучения и термической обработки на электропроводность и оптическое поглощение кристаллов LiNbO_3 .

Во второй главе содержится описание образцов монокристаллов ниобата лития, а также методов их исследования.

Монокристаллы ниобата лития были выращены методом Чохральского из расплава. Буля, диаметром 20 мм и высотой 25 мм росла вдоль C - оси, отжигалась в течение двух недель при температуре 1090°C , затем разрезалась в двух направлениях – перпендикулярно и параллельно C - оси на пластины толщиной 1 мм, после чего пластины полировались. Химический состав кристаллов следующий: MLN – кристаллы - $x\text{MgO}(1-x)\text{Li}_{0.487}\text{Nb}_{0.513}\text{O}_3$, FMLN – кристаллы – $x\text{MgO}y\text{Fe}_2\text{O}_3(1-x-y)\text{Li}_{0.487}\text{Nb}_{0.513}\text{O}_3$.

Облучение образцов ионами Ar^+ осуществлялось на установке «Везувий-5М». Термическая обработка образцов производилась в вакууме (восстановительный отжиг) на установке ВП-1250 (до 1250°C) и на воздухе (окислительный отжиг).

Метод импульсной (люминесцентной и абсорбционной) спектроскопии с временным разрешением позволил изучить кинетику создания и эволюции центров свечения и окраски. Образцы облучались на сильноточном импульсном ускорителе электронов ГИН-400 (0.25 МэВ, 20 нс, 12 - 150 мДж/см²). Наведенное облучением изменение оптического пропускания регистрировалось с помощью скоростного спектрометра с разрешимым временным интервалом измерений ($7 \cdot 10^{-9}$ - 10^2) с. Спектральные измерения на более поздних стадиях релаксации проводились с использованием стандартного спектрофотометра СФ-26.

Измерение электрофизических характеристик осуществлялось в безмасленном вакууме на установке, представляющей собой автоматизированный комплекс, позволяющий измерять объемную и поверхностную электропроводность на постоянном токе: пределы измерения тока ($2 \cdot 10^{-16} - 1$) А, вакуум $1.3 \cdot 10^{-5}$ Па, диапазон температур (300 – 800)К. Погрешность измерений составляет (2-5)%.

В третьей главе изложены данные экспериментальных исследований оптического поглощения и люминесценции кристаллов. Представлены спектры оптического поглощения исходных, восстановленных, а также ионно-облученных образцов; спектры люминесценции исходных кристаллов, возбужденных импульсами электронов наносекундной длительности.

Спектры оптического поглощения для чистых и активированных ионами Mg образцов имеют качественно идентичный характер и не имеют ярко выраженных полос оптического поглощения. Увеличение концентрации Mg вызывает смещение края собственного оптического поглощения в коротковолновую область. Максимальное смещение края поглощения имеет место в кристаллах с концентрацией [Mg] лежащей в области (5–6) мол% (рис.1).

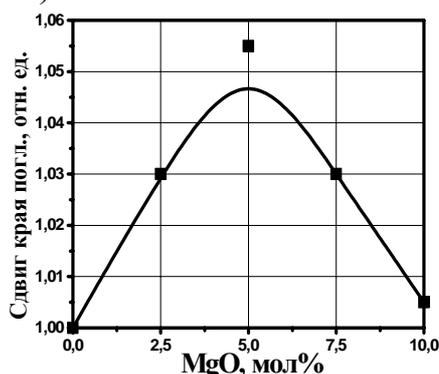


Рис. 1. Зависимость положения края собственного оптического поглощения кристаллов LiNbO_3 от содержания MgO

состояний в запрещенной зоне кристалла.

Это обстоятельство сказывается на электронных переходах в ниобате лития по следующей причине. Antisite дефектам $\text{Nb}_{\text{Li}}^{+4}$ соответствуют состояния, которые лежат в запрещенной зоне ниже состояний Nb_{Nb} на (0.05 – 0.2) эВ. Под действием света в конгруэнтном LiNbO_3 возможен переход из валентной зоны на эти состояния, что приводит к эффективному сужению запрещенной зоны по отношению к стехиометрическому составу кристалла.

Соответственно уменьшение концентрации antisite дефектов $\text{Nb}_{\text{Li}}^{+4}$, вызванное введением в решетку LiNbO_3 ионов Mg^{+2} , приводит к обратному эффекту: уменьшению степени нестехиометрии кристаллов и увеличению энергетической границы оптических переходов.

Влияние восстановительного отжига при 870 К на оптическое поглощение кристаллов LiNbO_3 приводит к интенсивной окраске в видимом и ближнем УФ - диапазонах.

Полученные результаты интерпретированы следующим образом. Ниже критической концентрации $[\text{Mg}]_c$ ионы Mg^{2+} конкурируют с ионами Nb^{5+} , препятствуя их размещению в регулярных литиевых позициях. С энергетических позиций ионы Mg^{+2} предпочтительно замещают Nb^{+5} в литиевых позициях. Это приводит к уменьшению концентрации вакансий ниобия, уменьшению плотности $\text{Nb}_{\text{Li}}^{+4}$ дефектов и, тем самым, плотности связанных с antisite дефектами локальных

Численный анализ показывает, что оптическое поглощение восстановленных кристаллов имеет сложный характер и представляет собой суперпозицию элементарных полос (рис. 2).

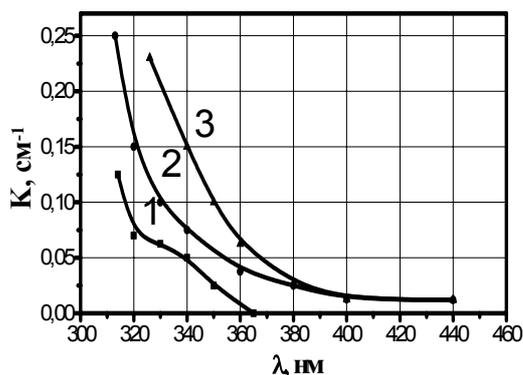


Рис. 2. Спектры дополнительного оптического поглощения, наведенного ионным облучением в кристаллах MLN: 1 – MLN-10.0; 2 – MLN-2.5; 3 – LN

зависимостью положения края собственного поглощения от содержания Mg, что свидетельствует о связи полосы при 3.7 эВ с присутствием примеси Mg в кристаллах.

Электронные и дырочные центры окраски в кристаллах ниобата лития представляют собой набор дефектов, жестко захваченных на имеющихся в кристалле биографических дефектах – отрицательно заряженных по отношению к решетке катионных вакансиях лития V_{Li}^- и ниобия V_{Nb}^{5-} и дефектов замещения Nb_{Li}^{4+} с эффективным зарядом «+4».

Результатом ионного облучения для всех образцов $LiNbO_3$ является появление бесструктурного дополнительного поглощения в области края собственного оптического поглощения (рис. 2). Это является свидетельством того, что под действием ионного облучения происходит существенная перестройка структуры поверхности, при этом образуется значительное количество дефектов с энергиями, непрерывно распределенными вблизи дна зоны проводимости. Край дополнительного оптического поглощения, наведенного ионным облучением, смещается в область коротких длин волн с ростом концентрации примеси Mg. При достижении критического значения $[Mg]_c$ в спектрах поглощения появляется дополнительное поглощение в области (3.8-3.5) эВ. Численный анализ полученных данных показывает наличие полосы селективного поглощения с максимумом при 3.7 эВ. Иные воздействия на исследуемые кристаллы не приводят к появлению подобной полосы поглощения.

Для исследования короткоживущих радиационных дефектов в кристаллах ниобата лития с различным содержанием примеси магния был произведен сравнительный анализ спектрально-кинетических характеристик центров окраски и свечения, наводимых импульсным пучком ускоренных электронов (15 нс, 0.25 МэВ, 20 А/см²).

Спектр чистого восстановленного кристалла $LiNbO_3$ содержит 4 полосы поглощения с максимумами при 2.3 эВ, 2.9 эВ, 3.3 эВ и 3.48 эВ. При введение примеси MgO в различной концентрации в дополнение к наблюдаемым в беспримесном кристалле $LiNbO_3$ полосам появляется новая полоса при 3.7 эВ. Интенсивность полосы при 3.7 эВ возрастает и достигает максимума в области концентраций $[Mg]_c \sim (5-6)\text{мол}\%$. Зависимость поглощения на 3.7 эВ от концентрации Mg коррелирует с



Рис. 3. Спектры оптического поглощения кристалла MLN-10.0, измеренные с различной задержкой относительно импульса облучения: 1 – $t=0$ мкс, 2 - $t=0.5$ мкс; 3 – $t=0.1$ мкс

малого радиуса, локализованными в кристаллах стехиометрического состава на узельных ионах ниобия, а конгруэнтного состава - на дефектах замещения Nb_{Li}^{4+} .

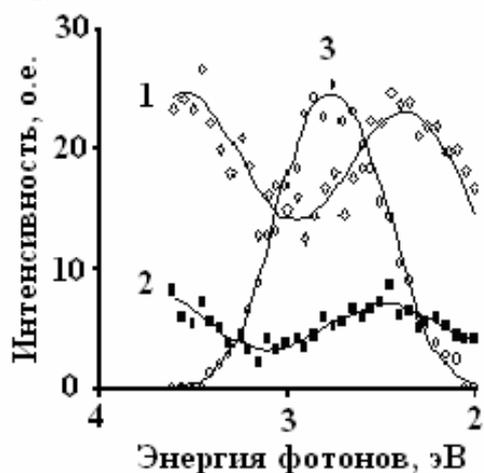


Рис. 4. Спектры люминесценции кристалла MLN-10.0, измеренные с различной задержкой t относительно импульса облучения при 80 К: 1 – $t=0$ мкс, 2 – $t=0.5$ мкс; 3 – $t=0.4$ мс

оказывается представленным монополосой гауссовой формы с центром при 2.85 эВ (3, рис. 4, увеличено в 200 раз).

Анализ полученных данных и их сравнение с известными из литературы, согласно которым свечение беспримесного кристалла при аналогичных условиях возбуждения имеет максимальную интенсивность при 3.2 эВ и затухает безынерционно по отношению к импульсу облучения, позволяет считать выявленные закономерности обусловленными примесью магния.

В отношении полосы при 2.8 эВ такое заключение подтверждается данными исследований люминесценции кристаллов $LiNbO_3$ с $[Mg]=9$ мол% при стационарном возбуждении рентгеновскими лучами [3].

На рис. 3 представлены спектры оптического поглощения кристалла MLN-10.0, измеренные в разные моменты времени после импульсного облучения при $T=80$ К. Спектры неэлементарны по структуре и имеют максимум вблизи 1.1эВ.

Наиболее близкий по составу к спектру MLN-10.0 спектр имеют кристаллы $LiNbO_3$ стехиометрического состава. Центрами окраски, ответственными за поглощение в коротковолновой части (4.0-2.0)эВ, следует считать стабилизированные катионными вакансиями дырочные O^- -центры, поглощение в длинноволновой области связывается с электронными поляронами

Вид спектров люминесценции кристалла MLN-10.0, измеренных при $T=80$ К с различной задержкой t , относительно импульса облучения, представлен на рис. 4. В спектре 1 (рис. 4), построенном по амплитудным значениям вспышек, выделяются две группы широких перекрывающихся полос с максимумами при 3.5 и 2.3 эВ.

Затухание люминесценции наблюдаемое в нано-, микро- и миллисекундном временных интервалах является неоднородным по спектру и сопровождается смещением максимума при 2.3 эВ в коротковолновую область так, что спектр через 0.4 мс после облучения

Свечение в полосе при 2.8 эВ возникает и усиливается по интенсивности по мере приближения состава кристалла к стехиометрическому.

Измеренная нами с помощью интегрирующей цепочки зависимость высвечиваемой светосуммы при 2.8 эВ от содержания магния показана на рис. 5. Резкий рост светосуммы при переходе к [Mg]=6% связан с тем, что шестипроцентное содержание Mg соответствует такой ситуации, при которой в кристалле отсутствуют катионные вакансии и минимизировано число дефектов замещения Nb_{Li}^{4+} .

В этом случае резко уменьшается действие локальных внутрикристаллических полей, что способствует увеличению вероятности рекомбинации создаваемых при облучении дефектов по излучательному каналу. Этой же причиной обусловлена, по-видимому, и последующая нарастающая ветвь зависимости на рис. 5: рост содержания Mg выше 6%, приводя к созданию дефектов замещения вида Mg_{Li} , за счет вхождения компенсирующих избыточный заряд ионов Mg^{2+} ионов O^{2-} уменьшает число положительно заряженных анионных вакансий.

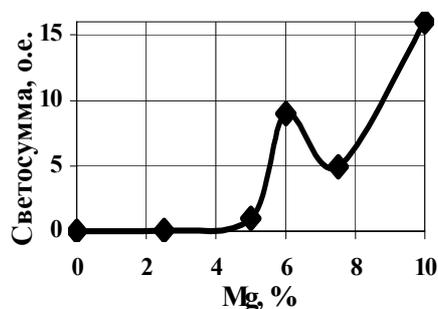


Рис. 5. Зависимость величины светосуммы, высвечиваемой в полосе 2.8 эВ, от содержания магния

Таким образом, полосу инерционно затухающего свечения при 2.8 эВ логично считать обусловленной излучательной рекомбинацией дырочных O^- - центров с электронными поляронами собственной природы, а быстро затухающее свечение в спектрах 1, 2 на рис. 4 – с электронами, локализованными на ионах магния.

Выявленные в ходе исследований люминесценции и оптического поглощения кристаллов ниобата лития закономерности свидетельствуют о существовании дефектов, обусловленных электронными поляронными состояниями и необходимости их учета при анализе механизма электропроводности кристаллов ниобата лития.

В четвертой главе представлены результаты сравнительных исследований объемной (σ_v) и поверхностной (σ_s) проводимости чистых (рис. 6), активированных примесями MgO (рис. 7) и Fe_2O_3 (рис. 8) образцов кристаллов ниобата лития.

Сравнительный анализ температурных зависимостей объемной (σ_v) и поверхностной (σ_s) проводимостей показывает, что механизм электропереноса при поверхностных и объемных измерениях идентичен.

Объемная электропроводность в области комнатной температуры имеет величину меньшую, чем $10^{-16} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Полученные температурные зависимости имеют экспоненциальный характер $\sigma = \sigma_0 \exp(-U/kT)$, где σ_0 - предэкспоненциальный фактор, U - энергия активации электропереноса.

Легирование кристаллов $LiNbO_3$ примесью магния не оказывает ярко выраженного влияния на величину проводимости.

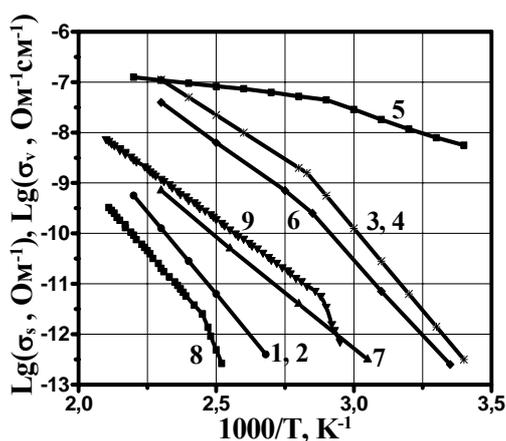


Рис. 6. Температурные зависимости электрической проводимости кристаллов ниобата лития, образец LN. XY - срез: 1, 2- σ_v и σ_s ; 3 - σ_s после облучения Ag^+ ($\Phi=10^{16}$ ион/см²); 4 - σ_s после восстановительного отжига при 870K; 5 - σ_s после облучения и восстановительного отжига при 600K; 6 - σ_v после восстановительного отжига при 870K; 7- σ_s после отжига на воздухе до 600K; YZ - срез: 8 - σ_s ; 9 - σ_s после восстановительного отжига при 870K

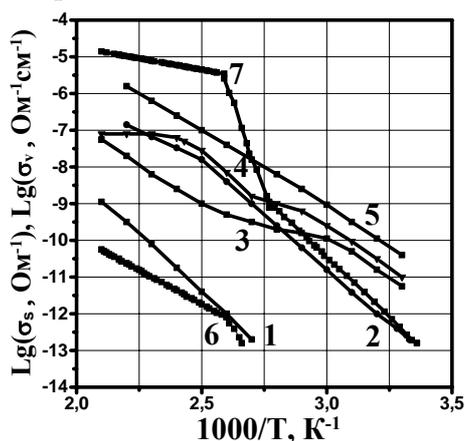


Рис. 7. Температурные зависимости электрической проводимости кристаллов ниобата лития, образец MLN-10.0. XY - срез: 1 - σ_s ; 2 - σ_v после восстановительного отжига при 870K; 3 - σ_s после облучения Ag^+ ($\Phi=10^{16}$ ион/см²) и восстановительного отжига при 600K; 4 - σ_s непосредственно после облучения; 5 - σ_s после восстановительного отжига при 870K; YZ - срез: 6 - σ_s ; 7 - σ_s после восстановительного отжига при 870K

образцов к свойствам, характерным для кристаллов $LiNbO_3$ конгруэнтного состава.

При увеличении концентрации Mg^{+2} до 10 мол% величина проводимости увеличивается не более чем на порядок. Однако параметры уравнения Аррениуса проявляют более высокую чувствительность к содержанию примеси Mg^{+2} . С ростом концентрации Mg^{+2} происходит снижение величины энергии активации электропереноса U примерно на 0.25эВ и уменьшение предэкспоненциального фактора σ_0 на (3-4) порядка.

Количественный анализ результатов измерений показал, что из возможных механизмов электропереноса (ионного, зонного электронного, прыжкового электронного) в кристаллах $LiNbO_3$ в области низких температур следует отдать предпочтение прыжковому механизму. При этом предполагается, что прыжки электронов осуществляются между локальными уровнями, образованными antisite дефектами, находящимися в различных энергетических состояниях (поляроны малого радиуса).

Совместное влияние примесей MgO и Fe_2O_3 идентично влиянию примеси магния (рис. 8).

Это связано, прежде всего, с тем, что поведение ионов железа при их введении в решетку $LiNbO_3$ аналогично поведению ионов магния. Как первые, так и вторые размещаются в вакансиях Li, конкурируя не только с ионами Nb, но и между собой. Совместное действие 5 мол% MgO и Fe_2O_3 с концентрацией меньше 600 ppm аналогично действию Mg с концентрацией $[Mg] > [Mg]_c$. Введение примеси Fe_2O_3 в концентрации 600 ppm смещает электрические характеристики FMLN

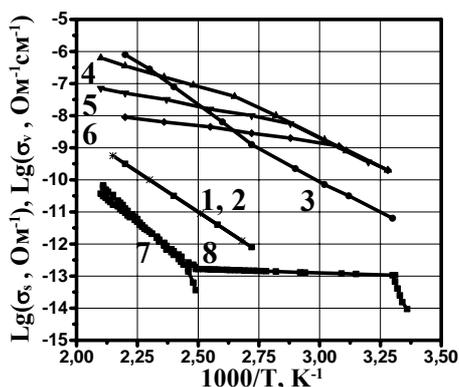


Рис. 8. Температурные зависимости электрической проводимости кристаллов ниобата лития, образец 5FMLN-300. XY - срез: 1, 2 - σ_v и σ_s ; 3 - σ_s после облучения Ag^+ ($\Phi=10^{16}$ ион/см²); 4, 5, 6 - σ_s после последовательных восстановительных отжига до 600К; YZ - срез: 7 - σ_s ; 8 - σ_s после восстановительного отжига при 870К

Ионное облучение значительно изменяет состояние поверхности кристаллов исследованных составов, приводит к заметному росту величины поверхностной электропроводности σ_s (более чем на 5 порядков) достигая значений (10^{-11} - 10^{-12}) Ом⁻¹ при комнатной температуре (табл. 1).

Эффект воздействия ионного облучения на σ_s зависит от содержания Mg (рис. 9). Энергия активации проводимости образцов с концентрацией Mg ниже критической ($[Mg] < [Mg]_c$) больше, чем у образцов с концентрацией Mg выше критической концентрации ($[Mg] > [Mg]_c$).

Таблица 1

Значения параметров поверхностной электропроводности кристаллов LiNbO₃ конгруэнтного состава, подвергнутым различным обработкам

Образец	Lg σ_s (Ом ⁻¹) при T=400К (E _{акт} , эВ)	Облучение Ag ⁺ , σ_s (Ом ⁻¹) при T=300К (E _{акт} , эВ)			Облучение Ag ⁺ +восстан. отжиг при 600К, σ_s (Ом ⁻¹) (E _{акт} , эВ)			Восстановительный отжиг при 870К σ_s (Ом ⁻¹) (E _{акт} , эВ)		
		стадии			стадии			стадии		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III
LN	-12.4 (1.5)	-12.4 (1.38)	-7.0 (0.5)	-	-8.3 (0.28)	-7.2 (0.18)	-	-12.0 (1.2)	-7.0 (0.7)	-
MLN-2.5	-12.8 (1.32)	-13.5 (1.4)	-7 (0.73)	-	-11.4 (0.54)	-9.7 (0.25)	-9.9 (0.64)	-9.3 (0.44)	-8.3 (0.22)	-7.4 (0.58)
MLN-5.0	-12.8 (1.47)	-12.0 (1.38)	-9.7 (0.43)	-	-12.8 (0.7)	-9.0 (0.39)	-	-11.6 (0.37)	-8.3 (0.2)	-9.3 (0.55)
MLN-6.0	-11.4 (1.32)	-12.3 (1.04)	-8.8 (0.58)	-	-10.7 (0.44)	-9.7 (0.2)	-8.8 (0.8)	-11.5 (0.4)	-7.5 (1.0)	-
MLN-7.5	-11.2 (1.24)	-12.4 (1.05)	-7.0 (0.66)	-	-11.0 (1.1)	-	-8.8 (0.66)	-	-	-
MLN-10.0	-12.7 (1.2)	-11,1 (0.86)	-9.2 (0.45)	-10.8 (0.86)	-11.0 (0.86)	-9.0 (0.3)	-8.0 (0.86)	-11.7 (0.76)	-	-

Последующий низкотемпературный восстановительный отжиг (НВО) до температуры 600К облученных образцов изменяет характер температурной зависимости проводимости (табл. 1). Эти изменения существенно зависят от химического состава образцов. Для образцов с концентрацией Mg ниже критической $[Mg] < [Mg]_c$ вакуумный отжиг приводит к значительному росту поверхностной проводимости σ_s с низкоактивационным характером электропереноса.

Иная ситуация имеет место для образцов MLN с концентрацией Mg больше критической $[Mg] > [Mg]_c$. Вакуумный отжиг практически не влияет ни на величину проводимости, ни на ее зависимость в области низких температур.

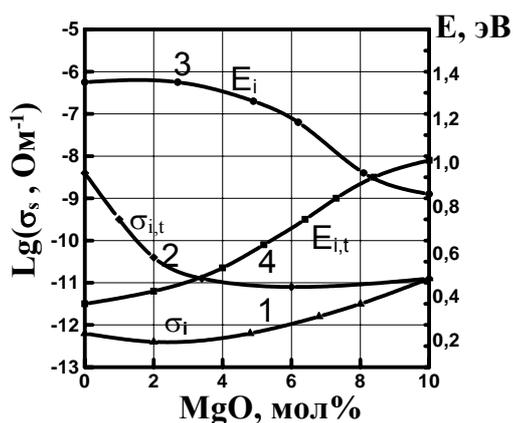


Рис. 9. Зависимость энергии активации и проводимости LiNbO_3 от содержания примеси MgO . Ar^+ , $\Phi=10^{16}$ ион/см². 1 - σ_s после облучения; 2 - σ_s после облучения и восстановительного отжига; 3 - энергия активации после облучения; 4 - энергия активации после облучения и восстановительного отжига

модифицированных слоев MLN.

Восстановительный отжиг также как и ионное облучение приводит к значительному росту величины электропроводности образцов (более чем 5 порядков достигая значений $(10^{-8} - 10^{-11}) \text{ Ом}^{-1}$ при комнатной температуре). Температурная зависимость поверхностной проводимости многостадийна и носит аррениусовский характер (табл. 1).

Значительный интерес для понимания механизма проводимости ионно-облученных и восстановленных слоев ниобата лития представляют сведения, касающиеся температурной стабильности сформированного ионным облучением и последующей восстановительной обработкой состояния кристаллов относительно окислительного отжига.

Результатом окислительного отжига является уменьшение величины проводимости и увеличение энергии активации процесса электропереноса (рис. 10). С увеличением содержания примеси Mg стабильность проводящего состояния относительно окислительного отжига увеличивается.

Образцы LiNbO_3 , подвергнутые мощной радиационной обработке в вакууме, обладают дефицитом по кислороду. Характер влияния вакуумного отжига и отжига на воздухе на поверхностную проводимость указывает на то, что деградация проводящего состояния контролируется адсорбционными процессами, протекающими на ионно-модифицированной поверхности кристалла в процессе отжига.

При умеренных температурах кислород хемосорбируется на дегидратированной поверхности окисла как акцептор. При более высоких температурах хемосорбция кислорода осложняется процессами обмена газообразного кислорода с дефектами решетки и атомами сверхстехиометрического металла.

Влияние НВО проявляется лишь в том, что излом на кривой зависимости $\text{Lg}\sigma_s$ от обратной температуры смещается в область более низких температур. Таким образом, влияние восстановительного отжига имеет порог при критической концентрации Mg .

Максимальный рост проводимости в результате восстановительного отжига имеет место для чистого LiNbO_3 . Дальнейшее увеличение концентрации примеси Mg приводит к дальнейшему снижению эффективности НВО и при концентрации $[\text{Mg}] = 10$ мол% НВО не оказывает практически никакого влияния на электропроводность ионно-

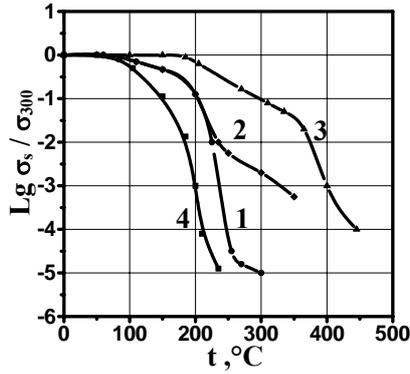


Рис. 10. Зависимость поверхностной проводимости MLN кристаллов, восстановленных при 870К, от температуры отжига на воздухе: 1 – LN; 2 - MLN-2.5; 3 - MLN-10.0; 4 – LN облучение Ag^+ ($\Phi=10^{16}$ ион/см²) + отжиг на воздухе

В пятой главе обсуждается связь между оптическими и электрическими свойствами сильнолегированных магнием кристаллов ниобата лития; представлена физическая модель электропроводности ионно-облученных и восстановленных кристаллов $LiNbO_3$.

Полученные результаты проанализированы в рамках теории прыжковой проводимости в системах с сильной электрон-фононной связью и внутриузельным притяжением, состоящих из биполяронов и монополяронов малого радиуса, развитой в работах Брыксина В.В. [6-7].

При расчете прыжковой проводимости модельный гамильтониан представлял собой комбинацию полного гамильтониана электрон-фононной системы в отсутствие поля (H_{eph}) и гамильтониана, описывающего взаимодействие электрона с полем \vec{E} [6]. В качестве H_{eph} использовался фрелиховский гамильтониан:

$$H_{eph} = H_{ph} + H' - \frac{1}{2} \cdot U \sum_{m,\sigma} \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m\bar{\sigma}} - E_p \sum_{m,\sigma} \hat{n}_{m\sigma} \quad (1)$$

включающий в себя H_{ph} – гамильтониан фононного поля, U — энергию внутриузельного взаимодействия, состоящую из кулоновского расталкивания и притяжения за счет виртуального обмена фононами и $E_p = 1/2N \sum_q \hbar \omega_q |\gamma_q|^2$ - поляронного сдвига, где N — полное число узлов; γ_q - безразмерная константа электрон-фононной связи; ω_q — частота фонона с импульсом q , $n_{m\sigma}$ - зависящая от времени вероятность заполнения узла m электроном со спином σ . Уравнение баланса строилось в биполяронной модели. При построении уравнения баланса электронной плотности использовались четыре оператора узельного заполнения: \hat{f}_{m^0} — оператор «нуля» на узле; \hat{f}_{m^2} — оператор «двойки» (биполярона); $\hat{f}_{m\uparrow}$, $\hat{f}_{m\downarrow}$ - операторы, описывающие наличие на узле одного электрона со спином s .

Операторы удовлетворяли соотношениям:

$$\hat{f}_{m^0} + \hat{f}_{m\uparrow} + \hat{f}_{m\downarrow} + \hat{f}_{m^2} = 1, \hat{f}_{m\uparrow} + \hat{f}_{m\downarrow} + 2\hat{f}_{m^2} = \sum_{\sigma} \hat{n}_{m\sigma} = \hat{n}_m \quad (2)$$

С учетом вышеизложенного, уравнение для электропроводности без учета внешнего магнитного поля H , взаимодействующего со спинами, имеет вид:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{4}{Z} \left\{ ch(\mu/kT) + \exp\left(-\frac{U^2}{16E_a kT}\right) \right\} \exp\left\{-\frac{2E_a + U}{2kT}\right\} \quad (3)$$

где σ_0 – безактивационная часть проводимости; Z – статсумма; μ – химпотенциал связанный со средним заполнением узла n ; E_a – энергия активации для одноэлектронных перескоков.

$$\sigma_0 = \frac{e}{v_a} \frac{ea^2}{\hbar} \frac{J^2 \sqrt{\pi}}{2kT \sqrt{E_a kT}} \quad (4)$$

Для получения конкретной температурной зависимости электропроводности необходимо знать зависимость химпотенциала от температуры T . Расчеты производились для случая, не зависящей от температуры концентрации носителей (полностью истощенные донорные центры).

Для системы, в которой имелось значительно больше биполярнонов, чем поляронов (не слишком малые концентрации электронов (дырок)) уравнение для электропроводности имело вид:

$$\sigma \cong \sigma_0 \sqrt{n(2-n)} \exp\left\{-\frac{2E_a + U}{2kT}\right\} \quad (5)$$

где σ_0 – безактивационная часть проводимости, n – среднее заполнение узла; U – энергия биполяронного спаривания, E_a – энергия активации для однополяронных перескоков.

Для системы с малым числом биполярнонов по сравнению с числом поляронов (малые концентрации электронов или дырок) уравнение для электропроводности имело вид:

$$\sigma \cong \sigma_0 \gamma \exp(-E_a/kT), \quad (6)$$

где γ – безразмерная константа электрон-фононной связи.

Температурные зависимости электропроводности σ обладают характерной температурой T_0 , разделяющей две характерные области:

$$kT_0 = U / \ln[1/n(2-n)], \quad (7)$$

Предложенная модель достаточно полно описывает полученные экспериментальные результаты. На рис. 11 представлены результаты расчетов температурной зависимости

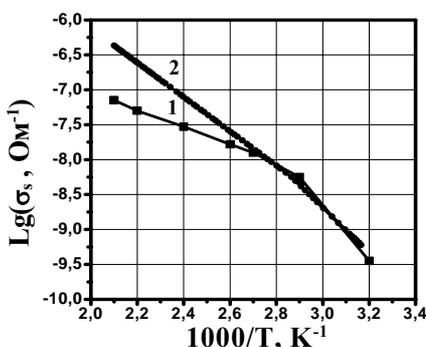


Рис. 11. Температурные зависимости электропроводности σ_s 5FMLN-300 кристалла, восстановленного при $T=870$ К: 1 – экспериментальная зависимость, 2 – модельная зависимость

проводимости восстановленных при $T=870$ К кристаллов 5FMLN-300 (кривая 2) и их сравнение с экспериментальными данными (кривая 1).

При температуре $T > T_0$ проводимость описывается выражением (6) с характерной энергией E_a . Здесь в системе практически отсутствуют

биполярны. При $T < T_0$ происходит вымораживание поляронных состояний. При этом возрастает энергия активации (5).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

В диссертационной работе получены следующие основные научные и практические результаты:

1. Экспериментальные исследования оптического поглощения и импульсной люминесценции кристаллов ниобата лития чистых и активированных окисью магния показывают существование дефектов замещения типа Mg_{Li} (аналог “antisite” дефектов) на которых локализуются поляроны малого радиуса и биполярны.
2. На исследованных экспериментально кристаллах ниобата лития (LN, MLN, FMLN), подвергнутых ионному облучению или термическому отжигу в восстановительных, наблюдается увеличение проводимости (в 10^5 раз). Показано, что характерные особенности этого эффекта: электронный тип проводимости, осуществляемый за счет прыжков электронов между локальными уровнями, образованными дефектами замещения типа Mg_{Li} , находящимися в различных энергетических состояниях (монополяроны и биполярны малого радиуса); характер зависимости электропроводности от температуры и содержания примеси магния являются универсальными и не зависят от способа обработки кристалла.
3. Показано, что изменение электропроводности вследствие ионного облучения или восстановительного отжига связано с выносом кислорода, приводящим к нестехиометрии состава и, соответственно, генерацией донорных уровней. Последующий окислительный отжиг восстанавливает стехиометрию поверхностного слоя и исходные значения его электропроводности. Характер влияния вакуумного отжига и отжига на воздухе на поверхностную проводимость указывает на то, что деградация проводящего состояния контролируется адсорбционными процессами, протекающими на ионно-модифицированной поверхности кристалла в процессе отжига.
4. Легирование кристаллов ниобата лития примесью магния влияет на эффективность процесса формирования проводящего состояния, как ионным облучением, так и восстановительным отжигом. В процессе роста кристаллов с высоким содержанием окиси магния создаются дефекты замещения вида Mg_{Li} . Компенсация избыточного заряда ионов Mg^{2+} происходит путем вхождением ионов O^{2-} , уменьшающих число положительно заряженных анионных вакансий. Свойства сильнолегированных магнием кристаллов ниобата лития смещаются к свойствам кристаллов стехиометрического состава. Эффективность формирования проводящего состояния уменьшается.
5. Теория статической прыжковой проводимости в системе с сильной электрон-фононной связью и внутриузельным притяжением, состоящей из биполярнов ($Mg_{Li}^+ - Nb_{Nb}^{4+}$) и монополяронов (Mg_{Li}^+) малого радиуса позволяет количественно описать характерные особенности явления,

которые установлены экспериментально в работе путем измерения температурных зависимостей квазистационарной электропроводности кристаллов: температурная зависимость электропроводности обладает характерной температурой T_0 , разделяющей две характерные области. При $T > T_0$ проводимость носит монополяронный характер, при $T < T_0$ происходит вымораживание монополяронных состояний, возрастает энергия активации и вклад биполяронов в электропроводность становится доминирующим.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Булычева А.А., Шишигина Е.В., Рябцева М.А. Установка для измерения и обработки электрических параметров ионно-модифицированных слоев диэлектриков и тонких пленок // “Университетская научно-практическая отчетная конференция студентов и молодых ученых”, г. Томск, 14-16 мая 2003. Сборник тезисов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. - С. 46.
2. Булычева А.А., Шишигина Е.В., Рябцева М.А. Система автоматизированного измерения и обработки электрических параметров ионно-модифицированных слоев диэлектриков и тонких пленок // Всероссийская школа-семинар “Радиационная физика и химия неорганических материалов”, тезисы докладов молодых ученых - Томск, 23-27 сентября 2003. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. - С. 8-9.
3. Булычева А.А. Влияние примеси MgO на электрические свойства кристаллов ниобата лития // Сб. трудов 10 Международной конференции “Современные техника и технологии” – Томск, 29 марта – 2 апреля 2004. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – С. 21-22.
4. Булычева А.А., Рябцева М.А., Шишигина Е.В., Сурменев Р.А. Низкотемпературная проводимость кристаллов ниобата лития легированных примесями // Труды 1-ой Всероссийской конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» - Томск, 26-28 апреля 2004. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. - С. 46-47.
5. Булычева А.А. Проводимость кристаллов ниобата лития легированных окисью магния // Современные проблемы физики, технологии и инновационного развития: Сб. статей молодых ученых. – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 2004. - С.77-80.
6. Пичугин В.Ф., Булычева А.А. Действие ионного облучения на электрические свойства кристаллов ниобата лития легированных MgO // XXXIV Международная конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, тезисы докладов – Москва, 31 мая – 2 июня 2004. – Москва: Изд-во МГУ, 2004. - С. 167.
7. Pichugin V.F., Bulycheva A.A., Yakovlev V.Yu., Kim I.W. Ion irradiation and reduction effect on the conductivity of heavily MgO+Fe₂O₃-doped LiNbO₃ single crystals // The proceedings of The 8th Korea – Russia international symposium on science and technology, Tomsk, 2004. - PP. 258-261.
8. Шишигина Е.В., Булычева А.А., Рябцева М.А. Модификация электрических свойств поверхности кристаллов ниобата лития легированных примесью MgO ионной бомбардировкой // IV

- Всероссийская школа-семинар “Новые материалы. Создание, структура, свойства – 2004”. Труды всероссийской школы-семинара. – Томск, 15 – 17 июня 2004. - Томск: изд-во ООО «РауШ мбХ», 2004. - С. 204-207.
9. Pichugin V.F., Bulycheva A.A., Yakovlev V.Yu. and Kim I.W. Ion irradiation and reduction effect on the conductivity and optical absorption of heavily MgO-doped LiNbO₃ single crystals // 15th International conference on defects in insulating material, book of abstract. - Riga, 11-16 July, 2004. - Riga: ISA plus Ltd, 2004. - С. 59.
 10. Pichugin V.F., Bulycheva A.A., Riabzeva M.A., Kim I.W. Modification of electric properties of lithium niobate crystals by ion bombardment // The proceedings of The 7th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, 25 – 30 July 2004, Tomsk. - Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 2004. - PP. 225-227.
 11. Булычева А.А., Пичугин В.Ф., Рябцева М.А., Шишигина Е.В. Действие ионного облучения на проводимость кристаллов ниобата лития легированных примесями MgO+Fe₂O₃ // Сб. трудов IX Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах», 22 – 25 сентября 2004. – Кемерово: Кузбасс ВУЗ издат., 2004, том 1. - С. 22-25.
 12. Pichugin V.F., Bulycheva A.A., Yakovlev V.Yu. and Kim I.W. Ion irradiation and reduction effect on the conductivity and optical absorption of heavily MgO-doped LiNbO₃ single crystals // Physica status solidi (c) 2. - № 1, 2005. - PP. 208-211.
 13. Булычева А.А., Рябцева М.А., Шишигина Е.В. Низкотемпературная электропроводность конгруэнтных кристаллов ниобата лития сильнолегированных окисью магния // Сборник тезисов одиннадцатой всероссийской научной конференции студентов–физиков и молодых учёных: Тезисы докладов: в 2 т. Т.1. – Екатеринбург: Изд-во АСФ России, 2005. – С.89-90.
 14. Булычева А.А., Пичугин В.Ф. Электропроводность ионномодифицированных приповерхностных слоев оксидных диэлектриков и тонких пленок // XXXV Международная конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, тезисы докладов – Москва, 30 мая – 1 июня 2005. – Москва: Изд-во МГУ, 2005. - С. 158.
 15. Булычева А.А., Пичугин В.Ф. Действие ионного облучения на электрические свойства кристаллов ниобата лития легированных MgO // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2005. №8. – С. 90-92.
 16. Булычева А.А., Пичугин В.Ф. Модифицирование свойств сильнолегированных окисью магния кристаллов LiNbO₃ ионной бомбардировкой // Труды 17-ой Международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2005» - Звенигород, 25-29 августа 2005. – Москва: Изд-во МАИ, 2005, том 2. – С. 134-137.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьминов Ю.С. Ниобат и танталат лития. Материалы для нелинейной оптики. - М.: Наука, 1975. - С. 224.
2. Пичугин В.Ф., Франгульян Т.С. Действие ионного облучения на структуру и свойства оксидных диэлектриков // Перспективные материалы. – 2000. № 6. - С. 26-35.
3. Schirmer O.F., Thiemann O. Defects in LiNbO₃-I. Experimental Aspects // J. Phys. Chem. Solids. - 1991. Vol. 52. No. 1. - PP. 185-200.
4. Kim I.W., Park B.C., Jin B.M., et al. Characteristics of MgO -doped LiNbO₃ crystals // Material Letters. - 1995. №24. - PP. 157-160.
5. Ахмадулин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Миронов С.П., Мигачев С.А. Низкотемпературная электропроводность кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава // ФТТ. - 1998. Т. 40. №7. – С. 1307-1309.
6. Брыксин В.В. Перескоковая проводимость малых поляронов с внутриузельным притяжением (биполяроны) // ФТТ. – 1989. Т. 31. В.7. - С. 6-15.
7. Китаева Г.Х., Кузнецов К.А., Наумова И.И., Пеннин А.Н. Влияние дефектов структуры на оптические свойства монокристаллов LiNbO₃:Mg // Квантовая электроника. – 2000. 30. №8. - С. 726-732.