

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

БОРОДИН ЮРИЙ ВИКТОРОВИЧ

НАНОСТРУКТУРНОЕ ПРОТОННО-ИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ  
ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
ЭЛЕМЕНТОВ III–V ГРУПП

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация  
на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Научный консультант  
д.т.н.  
Гынгазов С. А.

Томск-2022

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ .....	5
<b>ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ ПРОТОНООБМЕННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ОКСИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ III–V ГРУПП .....</b>	<b>18</b>
1.1 Приповерхностное разупорядочение структуры и образование дефектных центров в оксидных кристаллах.....	19
1.2 Дефектообразование в литийсодержащих оксидах .....	25
1.3 Точечные структурные дефекты в кристаллах ниобата лития ....	27
1.4 Примесный водород в кристаллических оксидах .....	33
1.4.1 Виды водородсодержащих дефектов .....	34
1.4.2 Протоннообменное модифицирование оксидов .....	38
1.4.3 Метастабильные фазы в модифицированных слоях .....	42
1.4.4 Влияние водородной связи на подвижность протонов .....	45
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1 И ПОСТАНОВКА ЦЕЛИ И ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	51
<b>ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ .....</b>	<b>55</b>
2.1 Исследование границы раздела модифицированных слоев с объемом .....	55
2.1.1 Элементный приповерхностный анализ .....	55
2.1.2 Спектроскопия протонно-модифицированных слоев .....	69
2.2 Фазовые изменения в модифицированных слоях .....	87
2.2.1 Рентгеноструктурный анализ.....	87
2.2.2 Нейтронная дифрактометрия .....	92
2.2.3 Дериватография.....	95
2.3 Структурообразование в протонно-модифицированных наноматериалах .....	96
2.3.1 Особенности рассеяния рентгеновских лучей в модели кристаллов из одинаковых рассеивающих центров.....	97
2.3.2 Приближения теорий рассеяния при определении максимумов электронной плотности.....	99
2.3.3 Модель кристаллов из координационных полиэдров .....	102
2.3.4 Тонкая структура дифракционных пятен .....	103
2.3.5 Определение размеров ПСЭ-веществ .....	106
2.3.6 Модель надатомного строения кристалла .....	107
2.4 Методика изготовления образцов для исследований .....	111
2.5 Методика протонно-ионного модифицирования.....	112
2.5.1 Модифицирование в расплавах органических кислот .....	113

2.5.2 Модифицирование в воде и водных растворах кислот ....	113
2.5.3 Протонно-ионная имплантация .....	114
<b>ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2 .....</b>	<b>115</b>

### **ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИМЕСНЫХ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ДЕФЕКТНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДАХ..... 117**

3.1 Поляризационные ИК-спектроскопические исследования О–Н-связей в кристаллических оксидах .....	117
3.2 Исследование образования примесных ОН-групп в протонообменных слоях кристаллических оксидов .....	123
3.2.1 Протонирование и формирование приповерхностных водородсодержащих слоев .....	123
3.2.2 Исследование концентрационного профиля распределения протонсодержащих центров по глубине .....	126
3.2.3 Оценка эффективных коэффициентов диффузии и энергии активации ионного обмена при формировании протонообменных слоев .....	129
3.2.4 ИК-спектроскопическое исследование протонообменных слоев .....	133
3.3 Модифицирование в расплавах органических кислот .....	139
3.4 Модифицирующая способность воды и водных растворов кислот	149
3.5 Протонно-ионная имплантация .....	152
3.6 Ориентация примесных ОН-групп в приповерхностных протонообменных слоях .....	155
3.7 Локализация вовлеченных в водородную связь.....	159
ОН-групп в приповерхностных слоях .....	159
3.8 Ионный перенос в модифицированных слоях .....	163
3.8.1 Приповерхностный изотопный обмен .....	165
3.8.2 Протонно-ионное легирование одновалентными ионами	170
3.8.3 Окисление ионов $\text{Cu}^+$ после протонно-ионного легирования $\text{LiNbO}_3$ .....	173
3.8.4 Локальный транспорт многовалентных ионов .....	176
<b>ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3 .....</b>	<b>183</b>

### **ГЛАВА 4 ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОВ .....**

4.1 Структура и свойства приповерхностных нарушенных слоев ..	186
4.2 Гидратация модифицированных оксидов .....	194
4.3 Механическое разрушение по плоскостям спайности .....	196
<b>ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4 .....</b>	<b>200</b>

## **ГЛАВА 5 УПОРЯДОЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ В ПРОТОНИРОВАННЫХ СЛОЯХ ..... 202**

5.1 Структурные изменения в модифицированных слоях .....	202
5.1.1 Динамическая модель ромбоэдрических перестроек.....	204
5.1.2 Структурное расслаивание в модифицированном $\text{LiNbO}_3$	207
5.1.3 Деформация водородно-связанных полиэдров.....	212
<b>ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5 .....</b>	<b>219</b>

## **ГЛАВА 6 ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ С НАНОРАЗМЕРНОЙ СТРУКТУРОЙ..... 221**

6.1 Формирование наноразмерной структуры материалов в тонком слое из золь-гель-растворов.....	221
6.1.1 Исследование пленкообразующих свойств коллоидных растворов алкоксидов элементов III–V групп .....	222
6.1.2 Исследование структурообразования при протекании гидролитической поликонденсации алкоксидов в спирто - водных растворах.....	230
6.1.3 Исследование переходных состояний от золей к надатомной кристаллической структуре оксидного соединения .....	238
6.2 Получение однородных по составу волноводных пленок оксидных систем .....	246
6.3 Влагопрочность модифицированных оксидных покрытий .....	261
<b>ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6 .....</b>	<b>264</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>266</b>
<b>ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ .....</b>	<b>268</b>
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....</b>	<b>273</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>274</b>
Приложение 1 Результаты практического использования результатов диссертационного исследования.....	305
Приложение 1.1 Акт о внедрении материалов диссертационного исследования в АО «НПЦ Полюс».....	308
Приложение 1.2 Акт о внедрении материалов диссертационного исследования в ООО «ЛИОМЕД» .....	309
Приложение 1.3 Акт об использовании результатов диссертационного исследования в научной и учебной деятельности ТПУ .....	310
Приложение 2 Авторское свидетельство на результаты интеллектуальной деятельности .....	311

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы

Широкий интерес к нанотехнологиям и наноматериалам для модифицирования их свойств определен перспективами микро- и оптоэлектроники, оптики, лазерной и других областей техники и связан с разработкой способов изменения свойств на заданную глубину и созданием тонкослойных и пленочных материалов

С помощью нанотехнологий можно создавать материалы, устройства и системы на атомном, молекулярном и надмолекулярном уровнях для достижения определенных свойств, что помогает значительно улучшить их функциональные и эксплуатационные характеристики по сравнению с традиционными аналогами.

Принципиально новым подходом в изменении структуры и физикохимии кристаллических и аморфных материалов является приповерхностное модифицирование, основанное на протонобменных процессах и формировании упорядоченных субструктур из протонсодержащих дефектных центров. При этом приповерхностные нарушения и дефектность рассматриваются как новые разрешенные структурные состояния, генетически заложенные в электронно-энергетическом спектре материала.

Протонобменные процессы, реализуемые в твердых телах при создании наноструктурных материалов, представляют собой целое семейство физико-химических процессов, связанных с переносом протонов (ионов водорода) и их локализацией в кристаллической решетке. К ним относятся ионный обмен, диффузия, ионная имплантация и вторичные процессы с участием примесных протонсодержащих дефектов.

К настоящему времени исследования, посвященные выявлению закономерностей протекания протонобменных процессов в приповерхностных слоях кристаллических материалов и тонкопленочных оксидных покрытий,

достигли значительного прогресса, который характеризуется сложившимся технологическим способом модифицирования поверхности. Главным достоинством и преимуществом протонообменных процессов служат простота оформления технологического процесса, низкая стоимость технологического оборудования, безопасные операции.

Необходимо отметить, что многие эффекты, связанные с применением протонообменной технологии для создания наноструктурированного состояния в приповерхностных слоях кристаллов ниобата и танталата лития, не получили теоретического объяснения, что сдерживает ее широкое использование. Все исследования, проведенные в данной области, были направлены как на изучение физических свойств протонообменных слоев, так и установление закономерностей и параметров протекания ионообменного диффузионного процесса. При этом исследования, в основном, велись в направлении установления корреляции между технологическими режимами и оптическими свойствами протонообменных слоев. Существующие теоретические представления на природу изменений физических свойств при протекании протонообменных процессов в приповерхностных слоях кристаллов ограничивают возможность моделирования и получения протонообменных структур с воспроизводимыми свойствами и вместе с тем создают предпосылки исследований их строения, фазовых и структурных изменений формируемых слоев и взаимосвязи их с функциональными свойствами.

Кроме перспективного практического применения при создании планарных волноводов в оптоэлектронике, протонообменные процессы могут быть с успехом использованы при получении тонкопленочных оксидных покрытий золь-гель методом. Известно, что эволюция самоорганизованной коллоидной структуры происходит за счет обменных протолитических взаимодействий коллоидных частиц между собой и дисперсионной средой. Для развития данного направления золь-гель-технологии необходимо исследование

механизма данных взаимодействий в формировании структуры и физико-химических свойств покрытий.

Развитие теории и практики приповерхностного наноструктурного протонно-ионного модифицирования материалов на основе  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  и оксидов элементов III-V групп периодической таблицы является актуальной задачей для разработки практических рекомендаций при организации технологических процессов получения тонкослойных и пленочных материалов с комплексом заданных структурных, оптических и прочностных свойств.

Тематика данного исследования соответствует «Перечню критических технологий Российской Федерации», а именно разделу «Индустрия наносистем».

#### **Степень разработанности темы диссертационного исследования.**

Первые работы, посвященные протонно-ионному модифицированию кристаллов и стекол, были выполнены в 80-х годах прошлого века и относились к получению однородных приповерхностных слоев с выраженной внутренней границей раздела с объемом путем проведения на заданную глубину ионообменных реакций и контроля изменений показателя преломления по толщине

Впервые в работах J.L. Jaskel [1], A.D. Buckman [2], A.A. Белюстина [3], L.M. Walpita [4], H. Gleiter [5] было показано, что при обработке кристаллов и стекол в расплавах и водных растворах кислот наблюдается формирование в приповерхностных слоях высокопреломляющих структурных состояний и происходит серия фазовых переходов с образованием фаз с повышенным содержанием протонов без снижения их прочностных свойств. Позже А.Н. Сергеевым [6] было показано, что попадание в кристаллическое оксидное соединение водорода в различных зарядовых состояниях связано с его ассоциацией с разнообразными дефектами и была предложена модель образования протонсодержащих (ПС) центров на кислородно-вакансионных диполях

$V^+ O^{2-} - O^{*2-}$  в кристаллах  $LiNbO_3$  и  $LiTaO_3$ . Предложенная модель локализации протонсодержащих центров в кристаллах  $LiNbO_3$  и  $LiTaO_3$  предполагала, что наиболее вероятным типом дефекта, как и в любом анион-дефицитном оксиде, является кислородная вакансия. Однако в последних работах было показано, что в  $LiNbO_3$  концентрация кислородных вакансий незначительна. Прямыми структурными измерениями было установлено наличие антиструктурных катионных дефектов  $Nb_{Li}$  в качестве компенсаторов  $V_{Li}^-$ -вакансий. Исходя из этого, возникло противоречие между существующей моделью локализации протонсодержащих в  $LiNbO_3$  и новой общепризнанной дефектной моделью структуры  $LiNbO_3$ . До сих пор не установлен механизм образования водородной связи в протонно-модифицированных оксидах и роль протонной подрешетки в стабилизации метастабильных фаз и упорядочении структуры в модифицированных слоях.

Для решения указанных выше проблем необходимо было систематизировать имеющиеся данные по протонированию поверхности кристаллов, стекол и керамики разных классов, выявить физико-химические основы процессов переноса ионов  $H^+$ , природу, структуру и характер поведения протонсодержащих центров в зависимости от их концентрации и локального распределения в решетке, условий протонирования, легирования и отжига, разработать новые структурно-чувствительные методы исследования и комплексного физико-химического изучения протонно-модифицированных приповерхностных слоев и пленок оксидных и керамических материалов с гексагональной структурой.

**Объектом исследования** являются тонкие композиционные наноструктуры, полученные методом протонно-ионного модифицирования приповерхностных слоев кристаллов и тонкопленочных оксидных покрытий из элементов III–V групп периодической таблицы, с гексагональной плотнейшей упаковкой атомов кислорода.

**Предметами исследования** являются процессы формирования наносистем в протонно-модифицированных материалах на основе  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ , и пленок оксидов элементов III–V групп периодической таблицы, в том числе физико-химические процессы образования и ориентации приповерхностных протонсодержащих дефектных центров, размерное упорядочение в модифицированных слоях и пленках, низкоактивационное приповерхностное протонно-ионное легирование, зависимости физико-химических свойств модифицированных материалов от протекающих в них протонно-гидратационных процессов.

### **Цель и задачи диссертационной работы**

**Цель работы** заключается в установлении закономерностей влияния процессов наноструктурного протонно-ионного модифицирования приповерхностных слоев  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  и тонкопленочных покрытий из оксидов элементов III–V групп периодической таблицы на их структуру, механические, химические и физические свойства и создание научных основ технологических процессов получения тонкопленочных и пленочных материалов оксидных систем с комплексом заданных оптических, физическо-химических и прочностных свойств.

Для достижения цели в работе поставлены **следующие задачи:**

1. Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с заданными оптическими, химическими и прочностными свойствами.
2. Экспериментальное изучение физической природы наноструктурного протонно-ионного модифицирования приповерхностных слоев  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  и тонкопленочных покрытий из оксидов элементов III–V групп периодической таблицы в расплавах органических кислот, водных минеральных кислот в условиях гидротермального синте-

за, золь-гель пленочной технологии и протонной имплантации в зависимости от температурных, дефектных и легирующих эффектов.

3. Проведение анализа фазовых и структурных изменений в модифицированных слоях, выяснение причин приповерхностного упорядочения структуры.
4. Установление закономерностей влияния технологии получения и обработки материалов на их структуру, механические, химические и физические свойства, а так же технологические свойства изделий, предназначенных для использования в оптоэлектронике и просветляющих оптических покрытиях.
5. Разработка практических рекомендаций организации технологических процессов получения тонкопленочных и пленочных материалов оксидных систем с комплексом заданных оптических, физическо-химических и прочностных свойств.

### **Научная новизна**

1. Установлены закономерности наноструктурного протонно-ионного модифицирования приповерхностных слоев  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  и тонкопленочных покрытий на основе оксидов элементов III–V групп с гексагональной плотнейшей упаковкой кислорода в зависимости от режимов обработки в протонсодержащих водных и неводных средах при температурах до  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , заключающиеся в протонировании кислородной подрешетки до концентрации протонов  $1,49 \times 10^{22}\text{ см}^{-3}$  и глубиной до 10 мкм, формировании ступенчатого недиффузионного концентрационным профиля распределения ионов  $\text{H}^+$  по толщине, образовании упорядоченной гексагональной подрешетки протонсодержащих дефектов из периодически распределенных примесных OH-групп, протонно-ионном легировании одно- и двухвалентными ионами:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ .

2. Установлена физическая природа образования и эволюции упорядоченной гексагональной подрешетки протонсодержащих дефектов в протонно-модифицированных слоях  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  и тонкопленочных покрытиях на основе оксидов элементов III–V групп с гексагональной плотнейшей упаковкой кислорода в зависимости от режимов обработки и насыщения ионами  $\text{H}^+$  за счет обратимых структурных октаэдрических перестроек и развития упругой приповерхностной деформации. При развороте октаэдров  $\text{NbO}_6$  на угол  $1,2^\circ$  упругие смещения в модифицированном  $\text{LiNbO}_3$  носят обратимый характер.

3. Показано, что облучение пластин ниобата лития наносекундными протонными пучками  $\text{H}^+$  с энергией до 200 кэВ, плотностью тока до  $80 \text{ А/см}^2$  приводит при увеличении поглощенной дозы к росту концентрации протонов на глубину до 2 мкм без заметных нарушений поверхности, формированию отчетливой ступенчатой внутренней границы «слой-объем» и спаданию концентрации  $\text{H}^+$  в сторону внешней границы.

4. Установлено частичное протонирование и модифицирование нарушенных слоев в приповерхностной области  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  после механической обработки, облегченное сопутствующим ионным обменом  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  и предпочтительным распространением протонсодержащих дефектов вдоль плоскостей спайности, показано влияние режимов механической обработки оксидов на формирование внутренней границы раздела с объемом и сопутствующее протонному модифицированию легирование нарушенных слоев ионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ .

5. Разработаны основы технологии приповерхностного протонно-ионного легирования  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  одно- и двухвалентными элементами и установлено влияние их на прочностные свойства.

6. Установлено образование блочно-иерархической структуры тонкопленочных покрытий из оксидов элементов III–V групп при золь-гель-

синтезе в кислой среде, характеризующейся уменьшением температур фазовых переходов, повышенной механической прочностью, и наличием микропластической деформации между структурными элементами, за счет объединения протонсодержащих первичных структурных элементов в самоорганизованные вторичные наноструктуры, нормируемые рекуррентным рядом чисел Фибоначчи.

7. Предложена методология получения однослойных и многослойных оксидных покрытий с заданными значениями изменения профиля показателя преломления по толщине от прямоугольного до параболического и способность их, при определенных соотношениях компонент, к протонированию и модифицированию.

8. Установлена корреляционная зависимость между механическими и химическими прочностными свойствами оксидных пленок и пленочных многослойных покрытий и их способностью к протонному модифицированию, разработана методика определения влагопрочности оптических оксидных покрытий при обработке в безводной протонсодержащей среде, обеспечивающая сокращение времени испытаний на химическую и механическую прочность с 10 суток до 15 мин.

### **Теоретическая значимость работы**

Развиты представления о физической природе протекания процессов наноструктурного протонно-ионного модифицирования оксидных материалов, включающие закономерности протекания ионообменных процессов при протонировании поверхности оксидов и оксидных пленок, выявлены механизмы структурного упорядочения, приповерхностного легирования ионами I, II групп периодической таблицы, механического разрушения и на этой основе проведено моделирование и создание тонкослойных и пленочных материалов с заданными оптическими и прочностными свойствами.

**Практическая значимость** работы состоит в следующем: основные научные положения работы, критерии и принципы проведенной оценки эффективности модифицирующего действия приповерхностного протонирования реализованы на практике при разработке методов синтеза низкодефектных тонкослойных и пленочных материалов, обеспечивающих формирование однородных планарных волноводов в приповерхностной области  $\text{LiNbO}_3$  (с  $\Delta n_e \leq 0,131$  отн.ед. и  $\alpha_b \leq 0,5$  дБ/см), пленочных планарных волноводов на основе оксидов элементов III–V групп периодической таблицы с заданными по толщине от ступенчатого до параболического профилями показателя преломления. Разработаны методика приповерхностного низкоактивационного протонно-ионного легирования  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  одно- и двухвалентными элементами, экспресс-методика определения влагопрочности оптических оксидных покрытий.

Результаты диссертационного исследования были внедрены в ООО «ЛИОМЕД» (г. Кемерово), в АО «Научно-производственный центр «Полюс» и в Томском политехническом университете.

### **Методология и методы диссертационного исследования**

В основу работы принята научная гипотеза о структурном упорядочении дефектных протонсодержащих центров при введении ионов  $\text{H}^+$  в кристаллическую решетку оксидного соединения в процессе приповерхностного ионного обмена за счет образования парных дефектов  $\text{OH}_\sigma^+$  и  $\text{V}_c^-$ .

Предполагалось, что модифицирующее действие приповерхностного протонирования определяются спецификой неупругой приповерхностной деформации и упругими напряжениями, вызывающих с одной стороны, фазовый переход к кислотному соединению и с другой – способствующих обратимым октаэдрическим перестройкам.

Полагалось, что протон в твердом теле не может существовать в свободном состоянии. Он имеет малый радиус, массу, низкое координационное

число и у него отсутствует электронная оболочка. Поэтому он является сильным акцептором электронов и будет притягиваться электроотрицательными атомами, внедряясь в их электронную оболочку.

Полагалось, что в кристаллических оксокислотах и кислых солях степень связанности системы соединенных между собой анионов равна удвоенному отношению  $H:XO_n$ , поскольку каждая водородная связь соединяет два атома кислорода различных анионов. При  $H:XO_n = 1:2$  имеется лишь один вариант – связывание анионов  $XO_n$  в пары. При  $H:XO_n = 1:1$  могут ионы  $XO_n$  могут образовывать циклические системы или бесконечные цепочки.

Полагалось, что образование приповерхностного протоннообменного слоя является начальной стадией травления поверхности оксидов и оксидных пленок.

В работе были использованы следующие методы исследования: масс-спектрометрия вторичных ионов, метод ядер отдачи, сканирующая и растровая электронная микроскопия; поляризованная ИК-спектроскопия, спектроскопия в видимом диапазоне; малоугловая дифракция рентгеновских лучей и тепловых нейтронов; спектроскопия комбинационного рассеяния, спектроскопия волноводного распространения света; дифференциально-термический анализ.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Физическая природа структурных, оптических и прочностных свойств приповерхностных слоев  $LiNbO_3$ ,  $LiTaO_3$ ,  $Ba_2NaNb_5O_{15}$  и тонкопленочных покрытий из оксидов элементов III–V групп периодической таблицы с гексагональной плотнейшей упаковкой кислорода при наноструктурном протонно-ионном модифицировании в зависимости от режимов обработки в протонсодержащих водных и неводных средах.

2. Кристаллографические закономерности образования, ориентации и подвижности протонсодержащих дефектных центров при протонно-ионном

модифицировании приповерхностных слоев ниобата и танталата лития в зависимости от режимов обработки в протонсодержащих водных и неводных средах.

3. Условия формирования блочно-иерархической структуры пленочных покрытий оксидных систем элементов III-V групп периодической таблицы при гидролитической поликонденсации элементоорганических соединений и как, следствие, снижение температуры фазовых переходов золь – гель – твердое тело, увеличение прочности и проявление эффекта пластической деформации из-за подвижности блоков структурных элементов.

4. Влияние обработки оксидных материалов в протонсодержащих водных и неводных средах на их структуру, механические, химические и физические свойства, а так же технологические свойства изделий, предназначенных для использования в оптоэлектронике и просветляющих оптических покрытиях.

5. Разработка практических рекомендаций организации технологических процессов получения тонкопленочных и пленочных материалов оксидных систем с комплексом заданных оптических, физическо-химических и прочностных свойств.

**Достоверность научных положений и выводов** и обоснованность результатов исследований и научных выводов подтверждается:

- взаимодополняющими исследованиями с применением современных инструментальных методов контроля параметров протонообменных слоев;
- хорошим согласованием теоретических и экспериментальных результатов;
- совпадением с результатами, известными из литературы.

#### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора состоит в выборе направления, постановке рабочей гипотезы, обосновании цели, выборе объекта и определении совокупно-

сти задач исследования и их решений. Автором обоснованы и разработаны способы протонного модифицирования приповерхностных слоев и пленок, разработаны составы, режимы и методы кислотного золь-гель-синтеза оксидных пленок, обоснованы инструментальные методы элементного и структурного приповерхностного анализа слоев и тонких пленок, осуществлялось руководство и участие в проведении экспериментов, анализ и интерпретация полученных результатов.

### **Апробация работы**

Результаты проведенных теоретических и экспериментальных исследований обсуждались и получили признание на научных форумах и опубликованы в трудах: VI Всесоюзной конференции «Физика диэлектриков» / Томск, 1988; V Всесоюзной конференции по физике и химии редкоземельных полупроводников / Саратов, 1990; III Международной конференции по физике и химии твердого тела / Одесса, 1990; III Всесоюзном семинаре / Москва, 1991; Тезисах докладов научно-практ. конф., посвященной 100-летию ТПУ / Томск, 1996; VI Международной конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах» / Кемерово, 1998; VI Всероссийской научно-технической конференции молодежи «Механика летательных аппаратов и современные материалы» / Томск, 1999; Всероссийской научно-технической конф. «Перспективные материалы, технологии, конструкции». – Красноярск, 1999; KORUS-99 / Новосибирск, 1999; Международной научно-технической конф. «Физико-химия и технология силикатных материалов» / Екатеринбург, 2000; The 5th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology, Tomsk, 2001; The 6th Korea–Russia International Symposium on Science and Technology / Novosibirsk, 2002; The 7th Korea–Russia International Symposium on Science and Technology / Ulsan, Korea, 2003; The 8th Korea–Russia International Symposium on Science and Technology / Tomsk, Russia, 2004; The 9th Korea–Russia International Symposium on Science and Technology / Novosibirsk, Russia, 2005; The Third International Forum on Strategic Technology: Proceedings / Novosibirsk: NSTU, 2008;

3–6-й научно-практических конференциях «Инновации в условиях развития информационно-коммуникационных технологий / Сочи, 2006, 2007, 2008, 2009; 8–14-й Всероссийских научно-технических конференциях «Энергетика: экология, надежность», безопасность / г. Томск, 2002 – 2015; Sino–Russia International Conference on Materials Science and Technology / Shenyang, China, 2009, Radiation-Thermal Effects and Processes in Inorganic Materials, 2014 – 2016.

### **Публикации**

Материалы диссертации опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК, а также в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science: 14 статей в журналах, индексируемых Scopus и/или Web of Science, 2 статьи и тезисов по результатам конференций в изданиях, индексируемых Scopus и/или Web of Science, 5 статей в рецензируемых российских журналах из списка ВАК. Получены 1 авторское свидетельство и 3 патента. По теме работы опубликована 1 монография.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 319 наименований, 2 приложений. Полный объем диссертации 315 страниц, в том числе 272 страницы основного текста, иллюстрирована 80 рисунками и 18 таблицами.

### **Благодарности**

Д.т.н. Б.С. Семухину за помощь в разработке методики измерения и рентгеноструктурного анализа приповерхностных слоев и пленок, д.ф.-м.н. С.М. Кострицкому за обсуждение результатов спектральных исследований наноразмерных структур, а также д.ф.-м.н. М.Н. Фроловой за обсуждение результатов волноводного модового анализа протонно-модифицированных слоев, Г.Е. Ремневу за проведение серии экспериментальных работ по протонной имплантации.

## ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ ПРОТОНООБМЕННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ОКСИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ III–V ГРУПП

Известно, что при механической обработке (резка, дробление и т.д.) оксидных кристаллов, бомбардировке высокоэнергетическими частицами, обработке в расплавах органических кислот и других протонсодержащих средах на определенной глубине от поверхности образуются слои с отличными от объемных физическими и химическими свойствами. Такое изменение свойств без значительных нарушений однородности образующихся слоев принято называть приповерхностным протонным модифицированием.

У оксидов с высокой твердостью при механической обработке изменения свойств носят более заметный характер. Модифицирование связано с обеднением по кислородной подрешетке, увеличением механических напряжений и образованием в слое упорядоченных ассоциатов из собственных и примесных дефектов, причем существенную роль играют появляющиеся водородные связи и отсутствие приповерхностного разделения фаз.

Особенно эффективно приповерхностное протонное модифицирование происходит в оксидных кристаллах с высокой поляризуемостью решетки. В приповерхностных слоях полярных оксидов ослабляется электростатическое притяжение противоположно заряженных дефектов и наблюдается образование сверхрешетки из упорядоченных ассоциированных дефектов [7]. Химия дефектов в кристаллах анион-дефицитных оксидов со структурой перовскитов и флюорита изучена соответственно в обзорных работах [8, 9]. Присутствие в оксидных кристаллах лития способствует ионному обмену  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  и образованию примесных ОН-групп, вовлеченных в водородную

связь [10, 11]. Аналогичная картина прослеживается и в конденсированных пленках этих оксидных материалов [12, 13].

Изучение приповерхностного протонного модифицирования до недавнего времени имело лишь научный интерес и не касалось вопросов практической реализации устройств. Однако в полученных модифицированием приповерхностных слоях кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$  обеспечивается распространение поверхностных акустических волн и волноводного света [14–16], нейтрализация пространственного электрического поля при термической фиксации голограмм примесными ОН-группами в  $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$  [17], повышение лазерной устойчивости ряда оксидов [8]. В то же время поглощение, обусловленное вторым обертоном ОН валентных колебаний, ограничивает применение оптических волоконных волноводов на основе  $\text{SiO}_2$  [18]. В  $\text{KTaO}_3$ , присутствие водорода уменьшает способность к нелинейной поляризации и генерации второй гармоники [19]. Водород влияет также на люминесценцию термохимически восстановленных  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [20].

### 1.1 ПРИПОВЕРХНОСТНОЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТНЫХ ЦЕНТРОВ В ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Выдержка оксидов, особенно анион-дефицитных, в восстановительных условиях приводит, как правило, к выделению кислорода и образованию  $\text{V}_\text{O}^{+2-}$  и  $\text{V}_\text{O}^{2-}$ . Часто обработка заключается в прокаливании образцов в вакууме ниже  $10^{-5}$  Па при температурах 1100–2600 К. Быстрое поглощение и выделение кислорода указывает на преимущественное протекание реакций в приповерхностном слое. Такие исследования проведены для  $\text{BaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  и других оксидов [21]. В  $\text{CeO}_{2-x}$  при температурах от 823 до 1773 К и давлениях  $10^{-2}$ – $10^{-5}$  Па ( $1 \cdot 10^{-3} < x < 6 \cdot 10^{-3}$ ) наблюдается образование в анионной подрешетке  $\text{V}_\text{O}^{+2-}$  и при  $x > 6 \cdot 10^{-3}$  взаимодействие  $\text{V}_\text{O}^{+2-}$  и  $\text{V}_\text{O}^{2+2-}$ .

[22]. Энергии образования  $V^{2+}_O{}^{2-}$ ,  $V^+_O{}^{2-}$  и их парного взаимодействия имеют значения соответственно 4,7; 4,1 и 0,055 эВ.

К заметному образованию в приповерхностных слоях кристаллов  $Sc_2O_3$  центров окраски с энергией активации 2,81 эВ, вызванных дефектностью анионной подрешетки, приводит отжиг в вакууме при 2073 К [23]. Нарушение катионной подрешетки начинается с 2173 К. Высокотемпературная обработка в восстановительных условиях  $\alpha-Al_2O_3$  также сопровождается приповерхностным образованием  $V^+_O{}^{2-}$  с поглощением в полосе 6,1 эВ и люминисценцией с максимумом 2,95 эВ [24]. На повышенное приповерхностное содержание  $V^+_O{}^{2-}$  и  $V_O{}^{2-}$  в MgO при механической активации в шаровой мельнице в атмосфере Ar с последующим  $\gamma$ -облучением указано в [25]. Полуширина линий  $V_O{}^{2-}$  и  $V^+_O{}^{2-}$  составляет 0,45 и 0,32 эВ, а сила осцилляторов соответственно 1,0 и 0,8 эВ [26].

R. Gonzales et al. [26, 20] и V.M. Orera et al. [27] показали образование  $V_O{}^{2-}$  и  $V^+_O{}^{2-}$  в термохимически восстановленных MgO и CaO. Для этого, например, в MgO стехиометрический избыток Mg достигался при 673 К и давлении паров Mg до 7 атм в танталовых автоклавах с последующим быстрым охлаждением. Содержание  $V^+_O{}^{2-}$  в MgO оценивается по коэффициентам поглощения при 5 эВ и люминисценции 3,2 эВ, и вакансии аннигилируют при 2173 К [26]. Последующее электронное облучение дозой до  $2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> приводит к образованию  $V^+_O{}^{2-}$  до концентрации  $2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Поведение  $V^+_O{}^{2-}$  тесно связано с присутствием в оксидах водорода и, как будет показано ниже, устойчивостью  $H^-$ -центров.

На энергетических спектрах резерфордовского обратного рассеяния в зависимости от скорости съёма и легирования  $LiNbO_3$  различных ориентаций наблюдается заметное изменение полной площади под пиком  $^{16}O$  [28]. Наименьшая площадь отмечается у оксидов со свежескольной поверхностью, а увеличение скорости съёма с 20 до 100 мкм/мин приводит к снижению кон-

центрации приповерхностного кислорода. Этому в некоторой степени препятствует объемное легирование медью (0,3 ат.%). На корректность полученных результатов оказывает влияние соотношение глубин обеднения кислородом и проникновения ионов  $^4\text{He}^+$  с энергией 3,06 – 3,1 МэВ. Наиболее интенсивное выделение кислорода начинается при температурах выше 773 К, а при 1070 К происходит заметное обеднение  $\text{LiNbO}_3$  по  $\text{Li}_2\text{O}$  с деформацией оптического спектра, связанное с образованием  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  и других фаз. Предварительное приповерхностное легирование Ti при 1223 К в парах  $\text{H}_2\text{O}$  к заметному снижению пика  $^{16}\text{O}$  не приводит.

С повышением концентрации кислородных вакансий ( $\geq 0,1$  ат.%), как известно, сильно меняется идеальность кристаллической структуры оксидов. J.S. Anderson [29] и А. Рис [30] установили критическую растворимость дефектов в кристаллических оксидах и показали, что взаимодействия, приводящие к отталкиванию одинаковых дефектов в решетке, дополняются обменными взаимодействиями, ведущими к их притяжению. Дефекты сближаются до устойчивых конфигураций и могут занимать как соседние позиции, так и быть удаленными один от другого (при полиморфных превращениях и образовании субрешеток). Кооперативному взаимодействию дефектов способствуют поляризационные явления, а возникающие в результате образования дефектных центров напряжения в решетке снижаются за счет перегруппировки находящихся в непосредственной близости от них атомов. Значительная часть дефектов в рассматриваемых оксидах объединена в дефектные центры [30, 31]. Однако в предложенных А. Рис [30] и А.G. Crolker [31] картинах агрегатирования не дается объяснение путей доставки последующих дефектов к образующимся центрам, а только поясняется перемещение образовавшихся центров в более крупные.

У высших оксидов в процессе образования дефектных центров катион выступает в роли акцептора электронов, а нейтральным структурным дефек-

том является ассоциация  $V_O^{+2-}$  и электронного дефекта на катионе, понижающего степень его окисления. У низших оксидов при возникновении дефектной структуры катионы выступают в роли доноров электронов. Точечные ( $V_O^{2-}$ ) и электронные ( $A_{2x})^{3+}$  дефекты за счет своих акцепторных свойств являются активными центрами хемосорбции кислорода из окружающей среды и структурных превращений. Смещение ближайших к  $V_O^{2-}$  и  $V_O^{+2-}$  ионов  $O^{2-}$  ( $O^{*2-}$ ) способствует как образованию кислородно-вакансионных диполей, так и большей устойчивости кислородных вакансий вплоть до комнатных температур [32–34].

Н.Ф. Дюен [35] на основе упрощенного варианта модели F-центров в ионных кристаллах вычислены энергетические уровни  $V_O^{2-}$ ,  $V_O^{+2-}$  в  $LiNbO_3$ . При ширине запрещенной зоны 3,72 эВ и электронном средстве 0,8 эВ найдены основное состояние ( $E_{1s} = 3,59$  эВ) и первый возбужденный уровень ( $E_{2p} = 3,59$  эВ) кислородно-вакансионных диполей. В кварце для кластеров, включающих несколько координационных сфер вокруг  $V_O^{+2-}$  и  $(Si_{2x})^{3+}$ , получены энергетические диаграммы молекулярных орбиталей дефектных центров [34]. Изучены зарядовые состояния составляющих элементов кислородно-вакансионных диполей (E-центр), а также парамагнитные свойства самозахваченных на  $(Si_{2x})^{3+}$  электронов.

Е.А. Раджабовым [36, 37] развита картина образования диполей  $O^{*2-}-V_{ан}^{+}$  и  $O^{*2-}-V_{кат}^{-}$  в кристаллах  $LiF$ ,  $NaCl$ ,  $CaF_2$  и исследованы их оптические свойства.

В работах [38–40,] экспериментально изучены образование и поведение кислородных вакансий  $V_O^{2-}$  и  $V_O^{+2-}$  в  $LiNbO_3$  и  $LiTaO_3$ . У свежеприготовленных кристаллов  $LiNbO_3$  край поглощения начинается с  $\sim 320$  нм и после вакуумного прогрева при 1173 К появляется связанная с  $V_O^{2-}$  широкая полоса поглощения при  $\sim 500$  нм.

Оптическое облучение (отбеливание) кристаллов при 80 К сопровождается частичным разрушением этой полосы и поглощением при  $\sim 760$  нм, связанным с присутствием  $V^+O^{2-}$ . На восстановленных в атмосфере аргона при 1123 К  $LiTaO_3$  обнаружен четко выраженный пик оптического поглощения при 460 нм, обусловленный  $V_O^{2-}$  [39]. Оптическое обесцвечивание кристалла приводит к образованию ионов  $Ta^{4+}$  и смещению пика оптического поглощения в область 570 нм, что связывается с появлением  $V^+O^{2-}$  и смещением иона  $O^{2-}$  из анионного узла октаэдра  $TaO_6$ .

Аналогичная картина оптического поглощения и генерации  $V_O^{2-}$  наблюдается при отжиге  $LiNbO_3$  в атмосфере водорода, рентгеновском и  $\gamma$ -облучении [41, 42] и связывается с поляронным характером образующихся центров. Полоса поглощения в области 2,48 эВ обусловлена согласно [42] присутствием малых поляронов. Устойчивость  $V_O^{2-}$  и  $V^+O^{2-}$  вплоть до комнатных температур обеспечивается смещением ближайших возмущенных ионов  $O^{*2-}$  и образованием диполей. После  $\gamma$ -облучения и электронной бомбардировки ( $E \geq 1,0$  эВ) при температуре от 288 до 493 К или отожженных в вакууме при 1073 К до и после облучения установлено появление в  $LiNbO_3$  сильных полос поглощения с максимумами 390 и 480 нм [43]. Нагрев кристаллов после облучения приводит к исчезновению этих полос и появлению полосы поглощения 750 нм. Остаточное поглощение в области 700 нм после охлаждения кристаллов связывается в [43] с кластерами из восстановленного Nb, не разрушающихся при термообработке. Облучение  $LiNbO_3$  электронами с энергией выше пороговой приводит к смещению атомов кислорода из узлов решетки с образованием  $F^+$  (390 нм)- и F (480 нм)-центров, ионизация которых при нагревании образцов сопровождается восстановлением ниобия до  $Nb^{4+}$ .

Исследование кинетики перераспределения электронов между  $V_O^{2-}$  и  $V^+O^{2-}$  в  $\alpha-Al_2O_3$  при фотовозбуждении квантами с энергиями 6,05 и 4,8 эВ спо-

собствовало развитию качественной модели образования и накопления F- и F<sup>+</sup>-центров [44, 45]. При облучении электронами ( $E = 50$  МэВ;  $\Phi \leq 10^{15}$  см<sup>-2</sup>) дозовая зависимость коэффициента дополнительного поглощения в максимумах F- и F<sup>+</sup>-полос (при 205 и 225 нм соответственно) имеет небольшое значение. При потоке  $10^{17}$  см<sup>-2</sup> и выше наблюдается резкий рост поглощения количество радиационно-индуцированных вакансий начинает превалировать над «биографическими». Образование F- и F<sup>+</sup>-центров оценивается в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отношением  $f_F : f_{F^+} = 3,9 : 1$  [44].

Перегруппировкам атомов вокруг образующейся вакансии в рассматриваемых оксидах органически связана не только с образованием O<sup>\*2-</sup>-ионов, но и samozaxватом одного из электронов оксидообразующим катионом. Методом угловых зависимостей  $g$ -фактора и сверхтонких расщеплений в спектрах ЭПР установлено наличие samozaxваченных электронов на ионах Nb<sup>4+</sup>, Ta<sup>4+</sup>, W<sup>5+</sup> [39, 40, 46]. Параметры спинового гамильтониана центра (V<sup>+</sup>O<sup>2-</sup>, O<sup>\*2-</sup>, e<sup>-</sup>, Ta<sup>4+</sup>) в LiTaO<sub>3</sub> имели значения:  $g_{\parallel} = 1,503$ ,  $g_{\perp} = 1,172$ ;  $A_{\parallel} = 0$ ,  $A_{\perp} = 699$  МГц [40]. В ЭПР-спектрах отожженного LiNbO<sub>3</sub> не наблюдается связанных с присутствием Nb<sup>4+</sup> центров поглощения; оптическое отбеливание приводит к их появлению, а нагревание при  $T \leq 150$  К – разрушению.

Ближайшими соседями V<sup>+</sup>O<sup>2-</sup> могут быть: катионная примесь, двухвалентный катион, катионная вакансия и даже отсутствующий анион в соседнем узле решетки [47]. В ряде оксидов отмечается устойчивое состояние дипольных центров V<sup>+</sup>O<sup>2-</sup>-V<sup>-</sup>A<sup>+</sup> с нулевым зарядом, обеспечивающих связывание захваченного электрона. Захват трехвалентного иона или его имитирующий ассоциат дефектов сопровождается окраской оксидов. Часто встречающимися ассоциатами в кристаллических оксидах являются: V<sup>+</sup>O<sup>2-</sup>-V<sup>2-</sup>A<sup>2+</sup>-V<sup>+</sup>O<sup>2-</sup>; V<sup>+</sup>O<sup>2-</sup>-A<sub>0</sub>-V<sup>+</sup>O<sup>2-</sup>; V<sup>+</sup>O<sup>2-</sup>-V<sup>+</sup>O<sup>2-</sup>-V<sup>+</sup>O<sup>2-</sup>, где проявляется эффект Яна–Тейлора.

При легировании кристаллов LiF, KCl, NaCl кислородом образуются примесно-вакансионные диполи вида O<sup>2-</sup> – V<sup>+</sup><sub>ан</sub> [48, 49]. Получены потенци-

альные поверхности их основного и ряда возмущенных состояний, а также энергии оптического поглощения и люминесценции. На приповерхностное вакансионное пересыщение при легировании кристаллов NaCl ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и реконструкцию вакансионной подсистемы в слое указано в [50]. В  $\text{CaF}_2$  выделены диполи  $\text{O}^{2-}-\text{V}_{\text{F}}^+$ , близкие по свойствам  $\text{O}^{2-}-\text{V}_{\text{ан}}^+$  в ионных кристаллах, с полосами поглощения при 6,7; 8,4; 9,8 и 10,1 эВ в температурном интервале от 80 до 300 К [37]. При облучении светом ( $\sim 7$  эВ) диполи  $\text{O}^{2-}-\text{V}_{\text{F}}^+$  диссоциируют с образованием  $F_{2A}$ -центров с полосами излучения 2,3 и 3,4 эВ.

Легирование оксидов водородом сопровождается появлением низкочастотных резонансов и узких полос ИК-поглощения. Особый интерес представляет их отклик на внешнее электрическое поле или упругое напряжение, что является средством анализа природы водородсодержащих дефектных центров. Изучение ориентации О–Н-связей относительно кристаллографических осей и конкретизации кислородного узла анионной подрешетки, с которым связан протон, позволяет добиваться положительных результатов в определении локализации примесных дефектных центров в протонированных оксидах [51]. На основе расчетов потенциальной энергии образования  $\text{H}^-$ -центров в оксидах установлено, что основная часть О–Н-связей образуется на диполях и не направлена на ближайшие катионы.

## 1.2 ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДАХ

В литийсодержащих и легированных литием оксидах при введении ионов  $\text{H}^+$  заметную роль в образовании протонсодержащих дефектных центров играют как  $\text{V}_{\text{Li}}^-$ , так и ионы  $\text{Li}^+$ . V.M. Orera et al [27, 52] показано образование в кристаллах  $\text{MgO}:\text{Li}$  особых водородно-литиевых центров  $\text{H}_j^0(\text{Li})$  центров. ЭПР-исследованиями установлена при 77 К их реориентация с энергией активации 0,13 эВ. Добавление в  $\text{MgO}:\text{Li}$  ионов  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  способ-

ствует фотохромным реакциям и окраске кристаллов. Тетрагональное искажение, приводящее к образованию «аксиальных» парамагнитных центров  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$ , связано с присутствием ионов  $\text{Li}^+$ , занимающих ближайшие к ним катионные позиции и выполняющих роль зарядовых компенсаторов [52, 53]. Обработка  $\text{MgO}$  в  $\text{H}$  и парах  $\text{Na}$  сопровождается наряду с  $\text{V}_\text{O}^{+2-}$  появлением одноэлектронных соответственно  $\text{F}_\text{s}^+$  и  $\text{F}_\text{s}^+(\text{H})$ -центров.

Рассмотренное выше в  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  поведение диполей  $\text{V}_\text{O}^{+2-} - \text{O}^{*2-}$  и образование на их основе  $\text{H}^-$ -центров (катионные вакансии) в литийсодержащих оксидах значительно сложнее. В  $\text{LiNbO}_3$  возможность заметного смещения иона  $\text{O}^{*2-}$  в сторону одного из ионов  $\text{O}^{2-}$  и образования парамагнитного центра с  $g_e = 1,9$  обеспечивается подвижностью ионов  $\text{Li}^+$ . С помощью ЭПР и оптических исследований выявлена природа иона  $\text{Nb}^{4+}$  с сильно делокализованным электроном на окружающих кислородных полях. Отмечается сильно ковалентный характер  $\text{Nb}^{5+} - \text{O}^{*2-}$  кластера [39]. В [54] уменьшение поглощения  $\gamma$ -облученного  $\text{LiNbO}_3$  в полосе 480 нм при нагревании объясняется протеканием процесса



Подобным по действию термообесцвечиванию является освещение светом с  $\lambda < 480$  нм, и из данных фотолюминисценции облученных образцов дополнительно уточняется приведенный механизм окрашивания и обесцвечивания  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  [54].

При изучении дефектообразования легированных литийсодержащих оксидов можно проследить изменение свойств стабилизированных  $\text{V}_{\text{Li}}^+$  диполей  $\text{V}_\text{O}^{+2-} - \text{O}^{*2-}$  на поведение  $\text{Nb}^{4+}$  и в последующем  $\text{H}_\text{s}^-$ -центров. В  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  появляющиеся электронные ловушки представляются в оптическом диапазоне полосой при 1200 нм и ЭПР-спектрах – широкой полосой с  $g_e = 1,82$  [39, 56]. Дырочные ловушки в  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  проявляются по изменению полосы при 500 нм и ЭПР-спектров с  $g_e = 2,03$ , как и в большинстве оксидов щелоч-

ноземельных металлов. В оптических спектрах кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ , обработанных при 1273 К в вакууме можно выделить 2 пика при 760 и 1200 нм и широкую полосу с  $g_e = 1,82$ , связанных с электронными ловушками на основе  $\text{Mg}^{2+}$  [39].

В качестве дырочных центров (анионных вакансий) чаще всего выступают стабилизированные вакансиями  $V_{\text{Li}}^+$  ионы  $\text{O}^-$ , которые захватываются на узлах  $\text{O}^{2-}$ .

### 1.3 ТОЧЕЧНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

Кристалл  $\text{LiNbO}_3$  принадлежит к структурному типу псевдоильменита и сформирован из цепочек искаженных кислородных октаэдров на  $2/3$  заполненных катионами:  $1/3$  ионами Li,  $1/3$  ионами Nb (рис. 1.1). Октаэдры кислорода в цепях соединяются между собой общими гранями, расположены вдоль полярной оси  $c$  и соединяются между собой общими ребрами [57–59].

Чередование расположения катионных октаэдров в стехиометрическом  $\text{LiNbO}_3$  можно представить в виде последовательности  $\cdots\text{Li-Nb}-\square\cdots\text{Li-Nb}-\square\cdots$ , где  $\square$  – обозначает пустой октаэдр. Литиевый октаэдр ( $\text{LiO}_6$ ) имеет больший размер, чем ниобиевый октаэдр ( $\text{NbO}_6$ , так как расстояние между ионом Li и самыми близкорасположенным ионом кислорода 0,2068 и 0,2112 нм, тогда как для иона Nb это 0,1889 и 0,2112 нм соответственно. Большой размер литиевого октаэдра может качественно объяснить преобладающее включение ионов примеси на места Li как обсуждено позже. Одной из очень важных особенностей ниобата лития можно назвать наличие ковалентной связи между атомами ( $\text{O}^{2-} - \text{Nb}^{5+}$ ) и ионной – ( $\text{O}^{2-} - \text{Li}^+$ ).

Как видно из фазовой диаграммы (рис. 1.2), на основе  $\text{LiNbO}_3$  (мета-ниобата лития) – структура является стабильной в пределах концентрацией  $\text{Li}_2\text{O}$  от 47 до 50 моль. %. Конгруэнтно плавящийся (Li-дефицитный) состав

окиси соответствует концентрациям 48,45 моль. %  $\text{Li}_2\text{O}$  и 51,55 мол. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  с соотношением  $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,94$ . Соответственно, конгруэнтный  $\text{LiNbO}_3$  содержит около 6% пустых октаэдров Li в решетке.

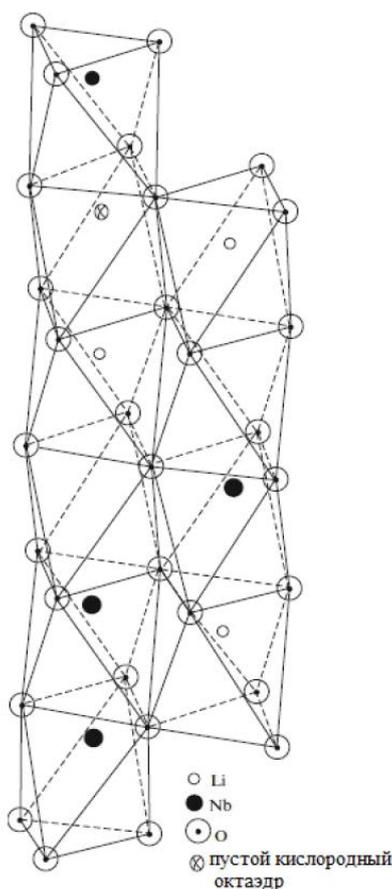


Рис. 1.1 Структура  $\text{LiNbO}_3$  [57]

На самых ранних этапах обсуждения структурных точечных дефектов в конгруэнтно плавящемся  $\text{LiNbO}_3$  предполагали, что наиболее вероятным дефектом является вакансия кислорода, что характерно для всех оксидов [60–73]. L. Kovacs [68, 69] и W. Bollmann [70, 71] детально изучили дефектообразование в  $\text{LiNbO}_3$  в зависимости от мольного отношения  $\text{Li}/\text{Nb}$  и изменения плотности. В конгруэнтно выращенных кристаллах состава  $\text{Li}_{0,945}\text{NbO}_{2,9725}$  содержится до 5,5 и 0,9 % вакантных мест  $\text{Li}^+$  и  $\text{O}^{2-}$ , что соответствует концентрации  $V_{\text{Li}}^-$  и  $V_{\text{O}}^{2-}$  до  $1 \cdot 10^{21}$  и  $5,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  [71]. Из таблицы 1.1 видно, что при минимальном значении  $\text{Li}/\text{Nb}$  и соответственно предельном отклонении от стехиометрического состава наблюдается одна широкая полоса валентных

колебаний O–H-связей и с его увеличением проявляются три пика, связанные с разными типами собственных дефектов, компенсирующих Li-вакансии ( $V_{Li}$ ) [69, 71].

Сравнение значений плотности из пикнометрических и рентгенодифракционных исследований  $LiNbO_3$  с различным отношением Li/Nb способствовало созданию модели замещения ионов  $Li^+$  на  $Nb^{5+}$  с компенсацией избыточного заряда вакансиями  $V_{Li}^-$  в соответствии с формулой  $Li_{1-5x}Nb_{1-x}O_3$ . Замещение ионов  $Nb^{5+}$  пятью ионами  $Li^+$ , возможно, способствует формированию из последних кластера в 5 позициях, одна из которых октаэдрическая. Для определения отношения Li/Nb часто используется метод, основанный на свойствах анизотропной дифракции на фоторефрактивных решетках. По данным измерения двух углов, сформированных дифрагированием лазерных пучков, определяются параметры, связанные с показателем преломления, по которым, в свою очередь, определяется состав компонент.

При замещении  $Li^+ \leftrightarrow H^+$  образующиеся  $H_s^-$ -центры вызывают появление в спектрах поглощения, связанных с рождением фононов решетки, боковых полос [47]. Ангармоничность взаимодействия  $H_s^-$ -центров с решеткой также вызывает переходы в более возбужденное состояние и зависимость ширины перехода от температуры. Введение ионов  $H^+$  в  $LiNbO_3$  и  $LiTaO_3$ , как известно, подавляет неконтролируемую диффузию  $Li_2O$  к поверхности кристалла и десорбцию в окружающую среду при высокотемпературном легировании и создании планарных волноводов. Для этого часто приповерхностное легирование Ti, Zr, Hf, Mg и другими элементами ведется с добавлением  $H_2O$  и  $Li_2O$ , обеспечивающих подавление неконтролируемой диффузии  $Li_2O$  [15, 72, 73].

Таблица 1.1 - Полосы ИК-поглощения О–Н-связей в LiNbO<sub>3</sub>

Мольное отношение Li/Nb в расплаве	Мольное отношение Li/N в твердом теле	Полоса валентного колебания О-Н связи, $\nu_{OH}$ , см <sup>-1</sup>	Полуширина полосы О-Н связей, $\nu_{OH}/2$ , см <sup>-1</sup>	Поглощение О-Н связей, $\alpha$ , см <sup>-1</sup>
0,818	0,899	3487	31	2,08
		3467	21	0,14
0,945	0,945	3485	28	2,43
		3468	11	0,60
1,0	0,959	3493	16	1,63
		3482	13	1,89
		3470	11	1,34
1,2	0,989	3492	10	0,86
		3481	10	2,12
		3467	9	3,21

Однако измерения структуры [74–76] в согласии с модельными расчетами [77–79] показали низкую вероятность существования кислородных вакансий в выращенных кристаллах LiNbO<sub>3</sub>. Дальнейшие экспериментальные исследования показали, что с уменьшением содержания Li<sub>2</sub>O, т.е. с увеличением концентрации  $V_{Li}$ , плотность LiNbO<sub>3</sub> возрастает [74]. Для объяснения этого эффекта авторы [74–76] предположили, что ионы Nb частично входят в позиции Li. Это весьма вероятно, поскольку ион Nb<sup>5+</sup> имеет меньший радиус, чем ион Li<sup>+</sup> (0,064 и 0,076 нм соответственно). Поэтому Li-дефицитный кристалл можно формально рассматривать как кристалл с избытком Nb, или, другими словами, уменьшение содержания Li сопровождается увеличением содержания более тяжелого Nb.

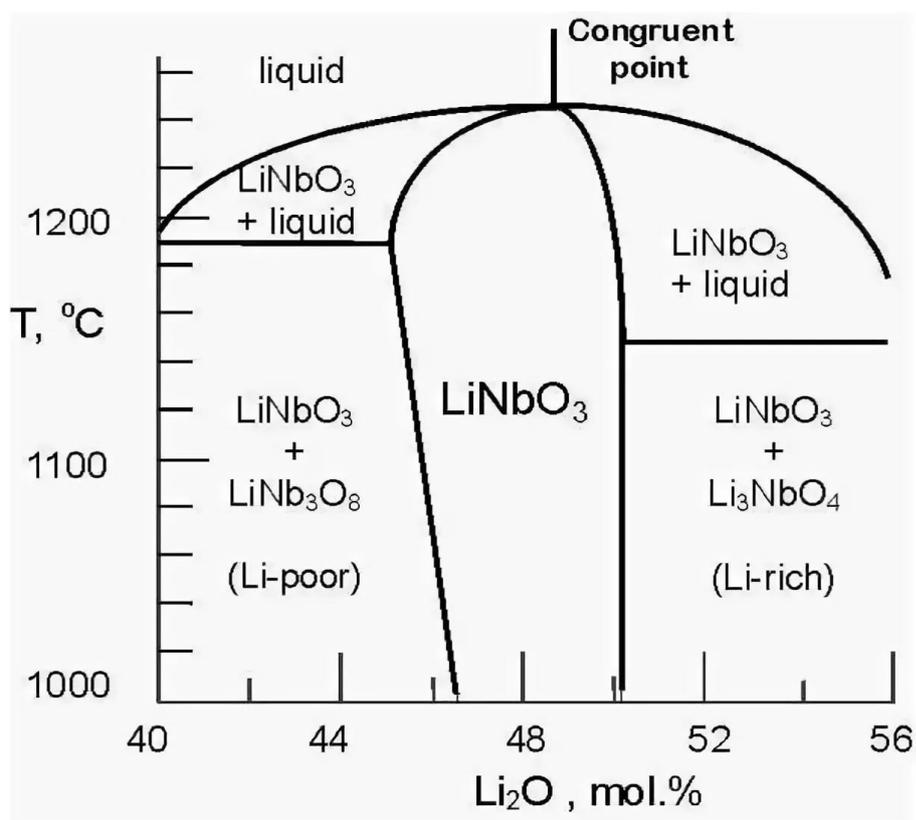


Рис. 1.2 Фазовая диаграмма LiNbO<sub>3</sub> [60]

Все существующие модели точечных дефектов в нестехиометрических кристаллах LiNbO<sub>3</sub> основаны на том, что часть позиций Li заполнено избытком ионов Nb<sup>5+</sup>, компенсирующих дефицит Li. Это приводит к составу  $\{[Li]_{1-5x}[Nb_{Li}]_x[V_{Li}]_{4x}\}[Nb_{Nb}]O_3$ . В оригинальных моделях [64, 67, 69, 80, 81] каждый антиструктурный дефект Nb<sub>Li</sub> компенсируется четырьмя вакансиями Li, которые являются потенциальными ловушками дырок. Однако этот механизм противоречил результатам работы Абрахамса и Марша [74], согласно которой компенсаторами антиструктурных дефектов Nb<sub>Li</sub> выступают вакансии V<sub>Nb</sub>. Формула для конгруэнтного LiNbO<sub>3</sub> в этой модели будет выглядеть следующим образом  $\{[Li]_{1-5x}[Nb_{Li}]_5\}\{[Nb_{Nb}]_{1-4x}[VNb]_{4x}\}O_3$ .

Дефекты типа (Nb<sub>Li</sub> – Nb<sub>Nb</sub>) с  $d \sim 0,3$  нм располагаются вдоль оси *c*. Концентрация дефектов приблизительно составляет  $2 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup> и  $c_{V_{Li}} \sim 8 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. При захвате одного из электронов на (Nb<sub>Li</sub> – Nb<sub>Nb</sub>) дефектах (одно-

электронная локализация) образуется «малый» полярон ( $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} - \text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+}$ ) с поглощением в оптическом диапазоне около 1,64 эВ. При захвате двух электронов образуется биполярон Гейтлера-Лондона с поглощением в оптическом диапазоне от 1,7 до 4 эВ.

На рис. 1.3 представлена визуализация основных орбитальных состояний  $\text{Nb}^{4+}$  ионов, образующих поляроны в  $\text{LiNbO}_3$ . Показанные орбитали стабилизированы локально активными кристаллическими полями [82].

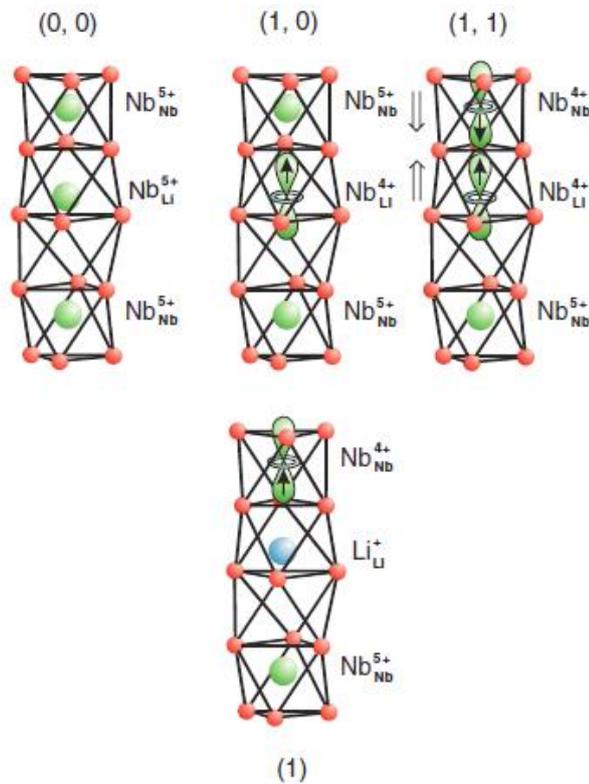


Рис. 1.3 Визуализация основных орбитальных состояний  $\text{Nb}^{4+}$  ионов, образующих поляроны в  $\text{LiNbO}_3$  [82]

Таким образом, согласно рассмотренным вакансионным моделям в конгруэнтном  $\text{LiNbO}_3$  возможно сосуществование всех точечных дефектов:  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ,  $\text{Nb}_{\text{Nb}}$ ,  $(\text{Nb}_{\text{Li}} - \text{Nb}_{\text{Nb}})$ ,  $V_{\text{Li}}$  и  $V_{\text{Nb}}$  [86-96]. Присутствие этих дефектов в структуре  $\text{LiNbO}_3$  может привести к образованию электронных и дырочных поляронов ( $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} - \text{O}^-$ ) и  $(V_{\text{Li}}^- - \text{O}^-)$  типов.

## 1.4 ПРИМЕСНЫЙ ВОДОРОД В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДАХ

Наиболее часто встречающейся примесью при выращивании кристаллов анион-дефицитных оксидов является водород, существенно влияющий на реакционную способность, физические свойства и в зависимости от зарядового состояния и места локализации образующий несколько типов дефектов. О возможных местах его расположения имеются многочисленные и разрозненные данные. В [97] отмечается междоузельное положение водорода в молекулярной ( $H_2$ ), атомарной ( $H_i^0$ ), ионной ( $H^+$ ) формах и в виде гидридной связи ( $A-H$ ). При замещении ионами  $H^+$  одновалентных катионов образуются  $H_v^-$ -центры. В синтетическом кварце водородсодержащими примесями выступают, как показано в [18], молекулярный гидроксил и неструктурная вода. Междоузельный молекулярный водород выявляется лишь в нецентрально-симметричных местах. Так, в кубической  $MgO$  присутствие  $H_2$  наблюдается благодаря асимметричной релаксации решетки и определяется по полосе ИК-поглощения с максимумом при  $4151\text{ см}^{-1}$  [98]. Из-за влаги в исходной шихте и при выращивании кристаллов концентрация примесных ОН-групп в оксидах высокой чистоты достигает  $10^{15}-10^{18}\text{ см}^{-3}$ .

Примесным ОН-группам до недавнего времени уделялось недостаточное внимание и их наличие связывалось главным образом с образованием гидроксидов. Значительный интерес вызывает изучение ОН-групп в кристаллах  $ABO_3$  при механических, электрических и других факторах воздействия. Широко используемая ИК-спектроскопия оксидов с примесными ОН-группами является не только удобным методом определения концентрации водорода, но и позволяет изучать взаимодействие его с соседними ионами. Частота валентных колебаний О–Н-связей показывает изменение электрического дипольного момента вдоль молекулярной оси. ИК-поглощение одиночной группы линейно поляризовано. Наличие ОН-группы понижает сим-

метрию места в решетке и тем самым дает информацию о локальном окружении.

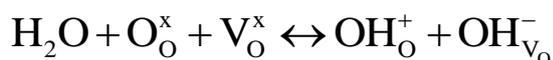
### 1.4.1 Виды водородсодержащих дефектов

В зависимости от условий обработки, состояния поверхности и других факторов соотношение водородсодержащих компонентов в оксидах может существенно изменяться. Авторы работ [20, 97, 99] показали, что попадание в оксид водорода в различных зарядовых состояниях вызвано его ассоциацией с разнообразными дефектами. Так,  $\text{H}^-$ -ион может ассоциировать с  $\text{V}_0^{+2-}$ , частично компенсируя заряд и одновременно способствуя образованию вакансий. В [100] описывается модель метастабильных электронных ловушек в ярко окрашенных кристаллах  $\text{Mg}:\text{CaO}$ , где  $\text{H}^-$ -ион захватывает электрон  $\text{V}_0^{2-}$ -центра с образованием  $\text{H}^{2-}$ -состояния. В кристаллическом  $\text{SiO}_2$ , содержащем примеси  $\text{Al}^{3+}$ , зарядовая компенсация происходит путем образования в непосредственной близости от них  $\text{OH}$ -групп или их ассоциатов со щелочными ионами. Общепринятой считается модель локальной компенсации  $\text{Al}^{3+}$ -центра фотоном, причем  $\text{Al}^{3+}$  изоморфно замещает  $\text{Si}^{4+}$  [18, 101]. В оксидах состава  $\text{YBa}_2\text{Ca}_3\text{O}_7$  примесные  $\text{OH}$ -группы ассоциируют с  $\text{V}_0^{+2-}$  и  $\text{V}_0^{2-}$  и оказывают значительное влияние на переход в сверхпроводящее состояние [102].

Отличительной особенностью примесного  $\text{H}^+$  в кристаллах рассматриваемых оксидов является преимущественное образование  $\text{OH}$ -групп на возмущенных близко расположенных к  $\text{V}_0^{+2-}$  и  $\text{V}_0^{2+2-}$  ионах  $\text{O}^{*2-}$  анионной подрешетки. Расчетами потенциальной энергии образования  $\text{OH}$ -групп в [103] установлено, что основная часть  $\text{O-H}$ -связей направлена на  $\text{O}^{*2-}$ , а не на ближайший катион. Сходная тенденция к образованию  $\text{O}^{2-}-\text{V}_a$ -центров наблюдается в  $\text{ЩГК}$  и флюорите [37]. Н.Ф. Дюен [35] на основе упрощенного варианта модели  $\text{F}$ -центров в  $\text{ЩГК}$  вычислены энергетические уровни кисло-

родных вакансий в  $\text{LiNbO}_3$ . При ширине запрещенной зоны 3,72 эВ и электронном сродстве 0,8 эВ энергетические уровни с  $E_{1s}=3.59$  эВ и  $E_{2p}=0,48$  эВ соответствуют  $V^+_{\text{O}^{2-}}$  - и  $(V^+_{\text{O}^{2-}}, O^{*2-})$ -состояниям.

Исходя из условий электронейтральности и способа ввода  $H^+$  в оксид, определяется природа ассоциирующих с примесными ОН-группами дефектов. При выращивании или обработке оксидов во влажной атмосфере процесс растворения паров воды может быть записан следующим образом [104]:



Таким образом, образуются протонсодержащие дефекты двух типов: протон, локализованный на атоме кислорода в регулярной позиции, образует дефект  $OH^+_{\text{O}}$ , а протон, пришедший вместе с  $OH^-$  группой от молекулы  $H_2O$ , занимает кислородную вакансию  $OH^-_{V_{\text{O}}}$ .

В работе [105] образование примесных ОН-групп при выращивании или обработке оксидов во влажной атмосфере часто ассоциируют с возникающими  $V^+_{\text{O}^{2-}}$ . В работах [98, 106] на примере  $MgO$  и  $CeO_2$  изучена компенсация ОН-группами  $V^{2-}_{Mg^{2+}}$  и  $V^{4-}_{Ce^{4+}}$ . Неполное, полное и сверхкомпенсированное состояния соответствуют одной, двум и трем группам в окружении  $V^{2-}_{Mg^{2+}}$ . Частота валентных колебаний О–Н-связей повышается с увеличением степени компенсации от 3297 до 3700  $\text{см}^{-1}$ , образуя в ИК-спектрах три группы полос поглощения. Причем наблюдаемые близко расположенные полосы ИК-поглощения объясняются несколькими стерическими положениями О–Н-связей, квантовым туннелированием и кулоновским взаимодействием с расположенным недалеко гетеровалентным примесным ионом. Локальная деформация кристаллической решетки также сопровождается понижением симметрии мест расположения ОН-групп за счет разупорядочения в обеих подрешетках и присутствия, например, в щелочноземельных оксидах примесных нейтральных атомов углерода [98].

Ориентированное расположение ОН-групп и их изотопных аналогов (OD и OT) в базисной плоскости в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показано в работе [107]. Полоса поглощения валентных колебаний ОН-групп лежит в области  $\sim 3279$  см<sup>-1</sup> с плечом при 3266 см<sup>-1</sup>. Слабое поглощение при  $\sim 3266$  см<sup>-1</sup> отнесено в [107] к ориентации ОН-групп под углами +13° и -13° к базисной плоскости. По аналогии с MgO предположения об ассоциации ОН-групп с V<sup>3+</sup> Al<sup>3+</sup> не подтвердились [20, 107]. В этом случае ориентация О–Н-связи не может совпадать с базисной плоскостью, что и показала поляризационная ИК-спектроскопия. Отжиг монокристаллов  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащих ионы Ni<sup>3+</sup> и Co<sup>3+</sup> в водороде приводил к понижению валентности примесей до +2, что свидетельствует о возможной компенсации Н<sup>+</sup> двухвалентной примеси [107]. В [107] также показано слабое поглощение в области  $\sim 3000$  см<sup>-1</sup>, связанное с валентными колебаниями ОН-групп, подверженных влиянию водородной связи. Изучение расщепления полос ИК-поглощения валентных колебаний ОН- и OD-групп в монодоменизированных SrTiO<sub>3</sub> [108] и BaTiO<sub>3</sub> [109] обнаружило направленность О–Н-связей в сторону ионов O\*<sup>2-</sup>.

Повышенный интерес вызывает поведение ОН-групп в гексагональных кислородно-координированных соединениях (LiNbO<sub>3</sub> и LiTaO<sub>3</sub>). В полосе ИК-поглощения стехиометрического LiNbO<sub>3</sub> выделяются три компонента с максимумами при 3470, 3482 и 3492 см<sup>-1</sup>, обусловленные валентными колебаниями ОН-связей [69, 71, 105, 110]. Многокомпонентная структура полосы поглощения [105] связывается с тремя различными О–О-расстояниями в перпендикулярной z-оси плоскости и преимущественной ориентацией в ней О–Н-связей, причем концентрация ОН-групп составляет от  $1,5 \cdot 10^{18}$  до  $6 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. При недостатке Li<sub>2</sub>O наблюдается бесструктурная полоса с максимумом при 3487 см<sup>-1</sup>. Отмечается более сложная, чем в MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, природа примесных ОН-групп.

При отжиге оксидов в водороде или вакууме образующиеся ОН-группы часто не ассоциируют с противоположными по знаку дефектными состояниями из-за параллельного электронного заполнения ловушек.

В  $\text{LiNbO}_3$  ими компенсируется электронный заряд при записи голограмм [17]. Облучение восстановленных кристаллов мощным потоком видимого света при 77 К приводит к так называемому оптическому отбеливанию кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , смещению максимума поглощения в видимой области и появлению парамагнитных центров  $\text{Nb}^{4+}$  [38]. Это отождествляется с ионизацией  $\text{V}_\text{O}^{2-}$  в  $\text{V}_\text{O}^{+2-}$  и появлением центров  $\text{Nb}^{4+}$ , которые разрушаются при нагревании отбеленного кристалла до  $\sim 150$  К. Восстановления кристалла в химическом понимании не происходит, хотя примеси  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  переходят в  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  [17]. Отжиг в вакууме приводит к уменьшению в  $\text{LiNbO}_3$  концентрации ОН-групп. Так, нагрев отожженных при  $1000^\circ\text{C}$  в вакууме кристаллов приводит к полному исчезновению ИК-поглощения с максимумом при  $\sim 3480$   $\text{cm}^{-1}$ . Повторный же нагрев при  $800^\circ\text{C}$  в атмосфере  $\text{D}_2\text{O}$  приводит к появлению поглощения в области  $2560$   $\text{cm}^{-1}$ , вызванного валентными колебаниями О–D-связей [111]. При отжиге  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  конденсация и удаление протонов сопровождается образованием воды:  $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}\uparrow$ . Отжиг этих же кристаллов в водороде при температурах  $500\div 700^\circ\text{C}$  приводит к появлению ОН-групп, но не к восстановлению  $\text{Nb}^{5+}$ . В работе [42] ставится под сомнение образование при этом электронейтральных  $\text{V}_\text{O}^{2-}$ , а поглощение при  $\sim 500$  нм связывается с присутствием захваченных деформированной кристаллической решеткой электронов.

Присутствие в кристаллических оксидах  $\text{Li}^+$  приводит к образованию особых водородно-литиевых комплексов. В [52] исследовано поведение групп  $\text{H}^0(\text{Li})$  в кристаллах  $\text{Li}:\text{MgO}$ . Из ЭПР-спектров установлено, что при температуре 77 К происходит их реориентация с энергией активации 0,13 эВ. Добавление в кристаллы  $\text{Li}:\text{MgO}$  ионов  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{C}_2^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и т.д. при различных

режимах обработки вызывает фотохромные реакции. Тетрагональное искажение приводит к образованию аксиальных парамагнитных центров  $C_2^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ , что связано с присутствием ионов  $Li^+$ , занимающих ближайшие к ним катионные позиции и выполняющих роль зарядовых компенсаторов [53].

В зависимости от размеров межкислородных расстояний в анион-дефицитных оксидах с примесью водорода наблюдается образование водородных связей. Наличие такой связи обеспечивает транспорт  $H^+$  в оксидной решетке между минимумами потенциальной кривой в промежутке  $O...O$  [112–114]. В рутиле с (001)-плоскостью достаточно низкая частота валентных колебаний  $O-H$ -связей ( $\sim 3276 \text{ см}^{-1}$  при  $25^\circ\text{C}$ ) указывает, как показано в [115, 116], на линейную водородную связь  $O-H...O$  с межкислородными расстояниями 0,253 и 0,323 нм. В то же время в работе [117] малая полуширина ( $20 \text{ см}^{-1}$ ) полосы поглощения  $OH$ -групп в рутиле не связывается с влиянием водородных связей. Для перемещения  $H^+$  необходима пространственная сетка водородных связей, в которой обеспечивается эстафетный механизм передачи протона. В работе [112] это рассмотрено на примере глубоко обезвоженных гидратов некоторых кислых солей (гидроселениты  $Mg$ ,  $Co$ ,  $Ni$  и  $Zn$ ). Своеобразная подрешетка сильных водородных связей ориентирована вдоль определенных кристаллографических направлений, транспорт  $H^+$  в объеме оксидов осуществляется именно вдоль таких направлений. В рамках модели водородносвязанных атомов кислорода хорошо объясняется диффузия  $H^+$  относительно  $C$ -оси  $TiO_2$  [116].

#### 1.4.2 Протонообменное модифицирование оксидов

Впервые в работах Jaskel J.L. [1], Buckman A.D. [2], Белюстина А.А. [3], Walpita L.M. [4] и других авторов было замечено, что при обработке кристаллов и стекол в расплавах и водных растворах кислот наблюдалось формирование в приповерхностных слоях наноразмерных структур. Отмечалось,

что модифицирование слоя не связано с фазовым переходом и существенно отличается по свойствам от объема. Gleiter Н. [5, 13] на глубине до нескольких микрон установил слоистый характер структуры. Значительные изменения оптических и механических свойств слоев со ступенчатой внутренней границей раздела должно было привести к снижению их прочности, но этого не наблюдалось. В работах [118, 119] показано, что такой слой имеет структуру с периодом превышающим период кристаллической решетки и часто определяемую модулированную структуру. В отличие от искусственно выполненной нанослоистости слоистость наноразмерной структуры объемная, состоящая из отдельных атомных плоскостей, уложенных с определенной периодичностью вдоль различных кристаллографических направлений.

Формирование в протонно-модифицированных слоях периодических упорядоченных наноструктур заставило задуматься над возможностью выделения сверхструктур нанометровых размеров. В работах [5, 118] обратили внимание на разное распределение электронной плотности в слоях и объеме кристаллов. Особое внимание вызывало поведение полос с максимальной электронной плотностью и возможность выделения минимального рассеивающего объема в кристаллах при дифракции рентгеновских лучей. Часто размеры сверхструктур в модифицированных слоях коррелируют с рассеивающими объемами. Размеры рассеивающих объёмов тесно связаны с режимами модифицирования, и их было принято считать блоками разных уровней самоупаковки [120].

В модифицированных слоях значительные изменения оптических и механических свойств инициируются малыми изменениями формы и размеров наноразмерных структур. В кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  при модифицировании увеличение размеров первичной структуры на 0,027 нм приводит к аномально наведенному показателю преломления для распространяющихся волноводных мод ТЕ-поляризации [4, 120]. К сверхструктурному фазовому пере-

ходу, связанному с увеличением упругих напряжений и наличием неупругих деформаций, часто приводит сопутствующее модифицирование; наблюдаемые сверхрешетки могут принимать любые формы. Выделение наноструктур в свободном виде принципиально невозможно, так как заполняемое ими пространство имеет определенным образом распределенную коллективную электронную плотность [12]. В наноразмерной структуре можно реализовать низкотемпературные формы переноса и пластичности без существенных изменений решетчатого кристалла [9, 10].

В работе [121] установлено, что в ИК-спектрах  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,12$ )

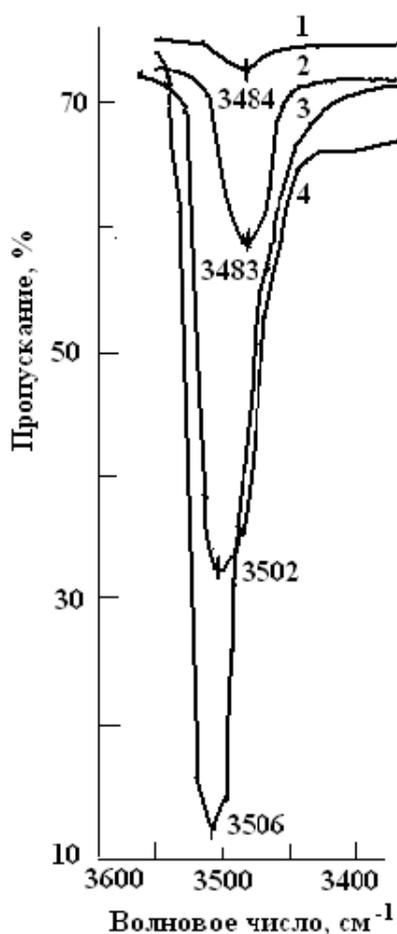


Рис. 1.4 ИК-пропускание  $\text{LiNbO}_3$  (1);  $\text{LiTaO}_3$  (2);  $\text{H}^+:\text{LiNbO}_3$  (3)  $\text{H}^+:\text{LiTaO}_3$  (4);  $d = 0,21$  мм, z-срез

содержится полоса поглощения приповерхностных ОН-групп с максимумом при  $\nu_{\text{OH}} = 3506 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1.4).

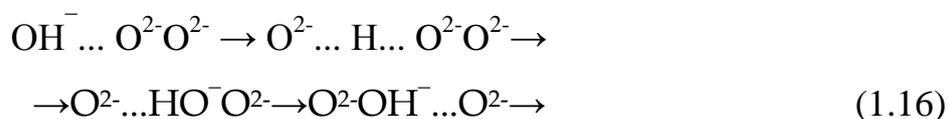
При этом параметр  $x$  соответствует усредненному по всей частице (1÷5 мкм) составу, так как прямое определение толщины модифицированного слоя было невозможно и его значение имеет нижний предел. В работе [10] показано, что параметры элементарной ячейки  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  при  $x > 0,12$  больше параметров исходной. При некоторых соотношениях размеров слоя на частице определенного диаметра внутри нее появляются сжимающие механические напряжения.

С.Е.Рисе [121] утверждает, что происходящие при модифицировании и по-

следующем отжиге процессы в слое не следует сводить лишь к ионному об-

мену  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  о новым концентрационным распределением в глубь кристалла. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии порошкообразных  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  (зерно 1-5 мкм) при  $x < 0,5$  наблюдается некоторый эндотермический процесс уже при температурах  $\sim 80^\circ\text{C}$  (рис. 1.6 б).

Перенос  $\text{H}^+$  в глубь оксидов при модифицировании облегчается наличием непрерывных цепочек с малыми межкислородными расстояниями ( $d_{\text{O}\dots\text{O}} < 0,3$  нм), способствующими образованию достаточно сильной водородной связи [122]. Высокая скорость переноса  $\text{H}^+$  в  $\text{LiNbO}_3$  при комнатной температуре отмечена в работе [123]. Структуру  $\text{LiNbO}_3$  можно представить в виде соединенных вершинами октаэдров  $\text{NbO}_6$ , свободное пространство между которыми наполовину заполнено ионами  $\text{Li}^+$ . Лежащие не в  $z$ -плоскости расстояния с  $d_{\text{O}\dots\text{O}} = 0,280 - 0,285$  нм соответствуют наклонным ребрам октаэдров  $\text{NbO}_6$ , образующим непрерывные цепочки передачи протонов в кристалле [112]. Перенос  $\text{H}^+$  в глубь кристаллов может быть представлен как эстафетный



Компенсирующий протон в слоях  $\text{H}^+:\text{LiNbO}_3$  и  $\text{H}^+:\text{LiTaO}_3$ , лежит в занятой ионами  $\text{O}^{2-}$  и перпендикулярной  $Z$ -оси плоскости, а  $\text{O}-\text{H}$ -связь направлена вдоль общей плоскости  $-(\dots)\text{O}_6-$  (вакантных)- и  $-\text{NbO}_6-$  -октаэдров. Это способствует появлению своеобразной протонсодержащей подрешетки, которая, по-видимому, упорядочена и представлена упорядоченными примесными  $\text{OH}^-$ -группами, что наблюдается в полярных кристаллах [7, 8]. В работе [7] это объясняется ослаблением электростатического притяжения противоположно заряженных точечных дефектов и соответственно образованием комплексов из них. Подверженные влиянию водородной связи  $\text{OH}^-$ -группы непосредственно не компенсируют  $V_{\text{Li}}^+$ . Их существование, по мне-

нию авторов работ [6, 28], обусловлено не вышедшими в результате обмена  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  в расплав междоузельными ионами  $\text{Li}^+$ .

Наряду с переносом  $\text{H}^+$  при модифицировании  $\text{LiNbO}_3$  и образованием ассоциатов ( $\text{V}_\text{O}^{+2-}$ ,  $\text{O}^{*2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{V}_{\text{Li}}^{-+}$ ) происходит некоторая реориентация O–H-связей. Перемещение  $\text{H}^+$  вдоль наклоненных к Z-оси ребер октаэдров  $-\text{NbO}_6-$  можно представить как перенос между проходящими через вакантные октаэдры соседними плоскостями спайности [11, 6, 32]. Параметры переноса  $\text{H}^+$  должны определяться относительно наклоненных под углом  $\sim 32,75^\circ$  к оси +Z трех плоскостей спайности.

### 1.4.3 Метастабильные фазы в модифицированных слоях

Изучение фазовых изменений в модифицируемом слое не может быть успешным без рассмотрения диаграмм систем, включающих исходный состав и возможные устойчивые соединения конечного продукта. С.Е. Rice и J. Jackel [14, 121, 124] на основе рентгеноструктурных данных и дифференциальной сканирующей калориметрии сделана такая попытка для системы  $\text{LiNbO}_3$ – $\text{HNbO}_3$  (рис. 1.5). Образцы  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  получены в порошкообразном виде с различными значениями  $x$ . Для диаграммы характерно наличие критических точек, отражающих достаточно непредсказуемый характер поведения системы при  $x \geq 0,5$ . В области с  $x \leq 0,75$  каждая из наблюдаемых шести фаз ( $\alpha$ ,  $\alpha + \beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta''$ ,  $\beta'''$ ) имеет характер твердого раствора и тесно связана с различной степенью упорядочения протонной подрешетки. При  $x \geq 0,77$  преобладает  $\text{HNbO}_3$ .

Истинным твердым раствором, по-видимому, является система при концентрации  $\text{H}^+$  ( $0 < x < 0,12$ ). С повышением концентрации  $\text{H}^+$  вероятность образования близкорасположенных протонсодержащих дефектных центров возрастает. По мнению С.Е. Rice [121], при  $x \sim 0,5$  возникает упорядоченность структуры, когда одно из литиевых мест становится неэквивалентным

к соседнему (вдоль  $Z$ -оси). Это сопряжено с понижением симметрии кристалла в модифицированном слое и увеличением параметров элементарной гексагональной ячейки. Изменение параметров решетки исходного  $\text{LiNbO}_3$  при  $75^\circ\text{C}$  отмечено в работе [125]. Наблюдается увеличение степени тетрагональности  $c/a$  с увеличением концентрации протонов.

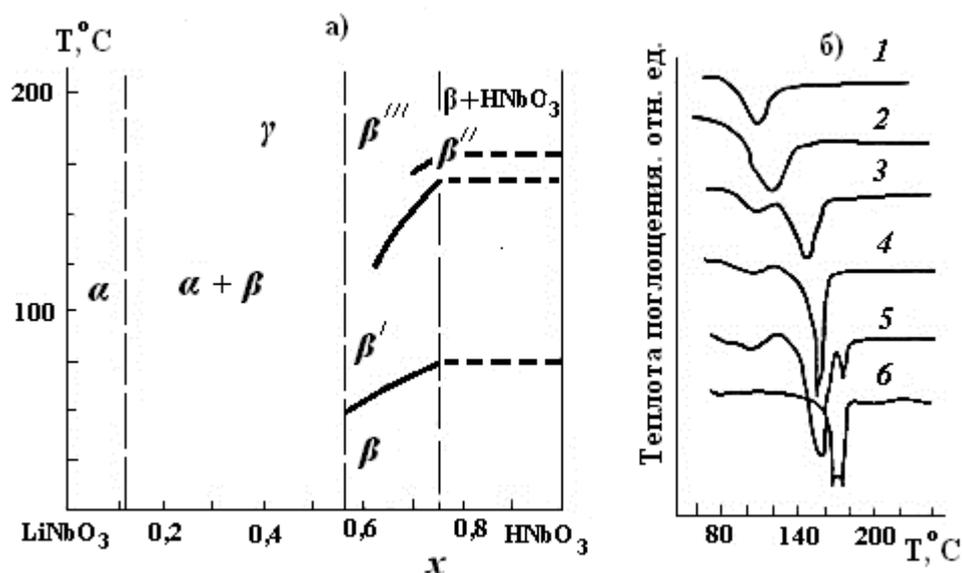


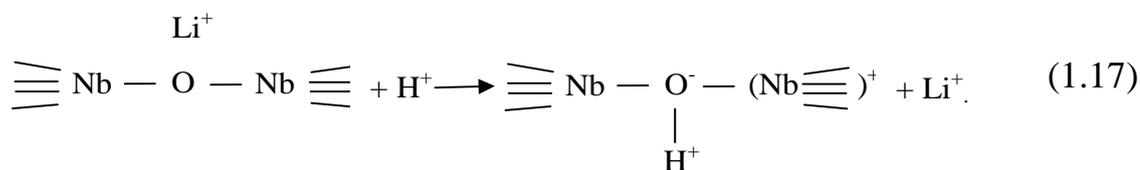
Рис. 1.5 Фазовая диаграмма (а) и температурная зависимость эндотермического поглощения (б) порошкообразного  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  при различных значениях  $x$ : 1 – 0,56; 2 – 0,63; 3 – 0,66; 4 – 0,68; 5 – 0,72; 6 – 0,75 [169]

При изменении внешних условий и достаточно высокой подвижности  $\text{H}^+$  в области  $x \sim 0,5$  должно быть не менее двух переходящих друг в друга метастабильных фаз. Фазы  $\alpha$  и  $\alpha + \beta$  можно отождествить со статистически разупорядоченным твердым раствором  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$ , а фазу  $\alpha + \beta$  представить частично упорядоченной на фоне протонной разупорядоченности. С дальнейшим увеличением концентрации  $\text{H}^+$  система теряет устойчивость и происходит образование упорядоченных фаз с еще более крупной элементарной ячейкой.

Рассмотрим порядок чередования атомов Li и H вдоль оси  $Z$   $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  при неизменных положениях атомов Nb. Возможно образование четырех комбинаций: LiHNN; HLiHN, HNLiH и HNNLi. Сопряжение увеличенных по размерам элементарных ячеек голова к хвосту должно приводить к четырем весьма похожим и отличающимся только порядком чередования атомов H и Li структурам, что можно отождествлять с фазами  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta''$  и  $\beta'''$  на диаграмме (см. рис. 1.5, *a*) [121, 126]. В области решеточных колебаний модифицированных оксидов следует ожидать появления новых полос, соответствующих трансляционным колебаниям укрупненных и более массивных фрагментов.

Искажению оксидной решетки в модифицированном слое способствует помимо рассмотренных выше причин, и изменение природы химических связей. Атом кислорода, имея четыре орбитали, может образовывать до четырех ковалентных связей. Однако в работе [127] отмечено, что образование более двух существенно ковалентных связей происходит достаточно редко. Так, в структуре рутила три A–O-связи преимущественно ионного, а O–H-ковалентного характера [127].

Структура  $\text{LiNbO}_3$  может быть представлена в виде совокупности соединенных вершинами октаэдров  $\text{NbO}_6$ , где каждый атом O имеет две ковалентные Nb–O-связи, а остальные – чисто ионного типа. Замещение  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  в слое приводит к изменению характера распределения связей иона  $\text{O}^{*2-}$ , вовлеченного в ассоциат ( $\text{V}_\text{O}^{+2-}$ ,  $\text{O}^{*2-}$ ,  $\text{H}^+$ ). Схематически это можно представить следующим образом:



Примесные OH-группы должны привести к изменению ковалентности по крайней мере одной Nb–O-связи. В уравнении (1.17) это представлено об-

разованием связи ионного типа  $(\equiv\text{Nb})^+\text{O}^-$ . Изменение характерасвязей и их энергий образования должно привести к новой, несколько отличной от исходной, равновесной структуре кристалла в модифицированном слое. Это эквивалентно деформации октаэдров –  $\text{NbO}_6$ .

#### 1.4.4 Влияние водородной связи на подвижность протонов

Протон – частица, обладающая уникальными свойствами. Протон в твердом теле не может существовать в свободном состоянии. Он имеет малый радиус, массу, низкое координационное число и у него отсутствует электронная оболочка. Поэтому он является сильным акцептором электронов и будет притягиваться электроотрицательными атомами, внедряясь в их электронную оболочку. Эти специфические особенности протона проявляются в его транспорте в твердом теле:

1. протон всегда образует ковалентную связь с электроотрицательным атомом;
2. протон может образовывать водородную связь, располагаясь между двумя электроотрицательными атомами, будучи ковалентно связанным с одним из них, что объясняет необычно высокую скорость диффузии протона вдоль водородной связи, благодаря эффекту поляризации ковалентной связи и перескоку протона с одного электроотрицательного атома на другой на другой.

В кристаллических оксидах протон захватывается электроотрицательным атомом кислородом, внедряясь в его электронную оболочку образуя группу  $\text{OH}^-$ , размер которой уменьшается относительно кислорода ( $r_{\text{OH}^-} = 0,137$  нм,  $r_{\text{O}^{2-}} = 0,140$  нм). Это указывает на то, что связь между атомами кислорода и водорода менее прочная, чем в гидроксиде [128], из-за более прочного взаимодействия атома кислорода с кристаллической решеткой. Поэтому транспорт протона в решетке осуществляется в виде ионов  $\text{H}^+$ , а не

ионов  $\text{OH}^-$ , что характеризует специфику диффузии протона в оксидных соединениях.

Переносу  $\text{H}^+$  в глубь кристаллических оксидов способствует образование водородной связи  $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ . Потенциальная кривая, как правило, имеет два минимума, отвечающие двум равновесным положениям  $\text{H}^+$ , а разделяющий барьер соизмерим с энергией колебаний  $\text{O}-\text{H}$ -связей. Высота потенциального барьера очень чувствительна к изменениям межъядерных расстояний и существует возможность обратимого переноса  $\text{H}^+$ . Протонодонорная способность  $\text{OH}$ -групп в решетке гидроксидов также сильно зависит от взаимодействия их с катионами. Аномальная подвижность  $\text{H}^+$  зафиксирована для

некоторых значительно обезвоженных кислых селенатов [112, 113]. Состав приповерхностных слоев  $\text{H}^+:\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{H}^+:\text{LiTaO}_3$  и частично выщелоченных оксидных стекол формально соответствует "кислым" солям.

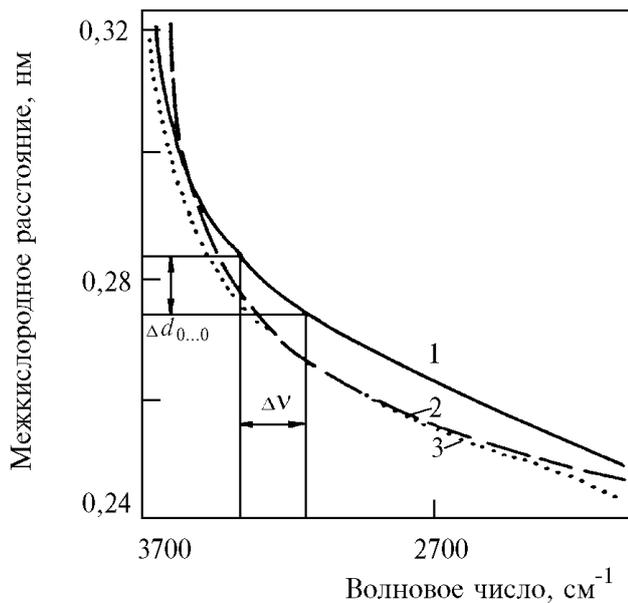


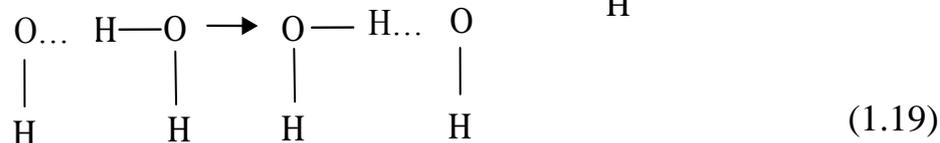
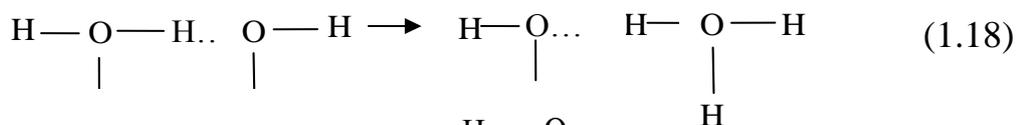
Рис. 1.6 Зависимость  $\nu_{\text{O}-\text{H}\dots\text{H}}$  от равновесного расстояния  $\text{O}\dots\text{O}$  по данным [112] (1), [122] (2) и [111] (3);  $\Delta\nu$  – интервал частот для максимума поглощения  $\nu_{\text{O}-\text{H}\dots\text{H}}$  в  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$

На основе большого массива спектральных и кристаллографических данных с привлечением некоторых теоретических положений получены зависимости частоты валентных колебаний  $\text{O}-\text{H}$ -связей от межкислородных расстояний в  $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$  (рис. 1.6) [111, 112, 122]. Установлено также, что на частоту валентных колебаний  $\text{O}-$

На основе большого массива спектральных и кристаллографических данных с привлечением некоторых теоретических положений получены зависимости частоты валентных колебаний  $\text{O}-\text{H}$ -связей от межкислородных расстояний в  $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$  (рис. 1.6) [111, 112, 122]. Установлено также, что на частоту валентных колебаний  $\text{O}-$

H-связей оказывает влияние электрическое поле в области локализации иона  $O^{2-}$  [127]. В [113] приходят к выводу, что частота колебаний изолированного иона  $OH^-$  составляет  $3520 \text{ см}^{-1}$ . В ряде твердых веществ симметричная водородная связь образуется при межкислородных расстояниях  $\sim 0,24 \div 0,25 \text{ нм}$ . Если величина барьера соизмерима с  $kT$ , то существует определенная вероятность перехода  $H^+$  от одного  $O^{2-}$  к другому. Эффективность переноса протона возрастает за счет возможности туннелирования его вдоль линии водородной связи.

Транспорт  $H^+$  в оксидной решетке имеет некоторую аналогию с аномальной подвижностью его в водных растворах. Это объясняется тем, что в воде на обычный стоксовский перенос ионов  $H_3O^+$  и  $OH^-$  накладывается значительно более быстрый перенос  $H^+$  через водородные связи между соседними частицами [112]:



При этом выделяются три момента – классический или прыжковый переходы через барьер водородной связи и реориентация частиц после переноса с созданием выгодной для следующего перехода конфигурацией. Относительный вклад каждой стадии в данный момент не вполне ясен.

По аналогии с водными системами в работе [112] сформулированы положения, выполнение которых обеспечивает повышенную протонную подвижность в ряде оксидов (например, в сильно обезвоженных кислых кристаллогидратах). Во-первых, необходимо существование в объеме вещества непрерывной сетки водородных связей. Наряду с линейными и двумерными

реализуются и трехмерные структуры, менее чувствительные к нарушениям кристаллической решетки из-за обрывов цепочек передачи  $H^+$ . Присутствие дефектов может способствовать переходу двумерной структуры к трехмерной [112]. Повышенную протонную подвижность обеспечивает и отщепление в части ОН-групп с небольшой энергией активации  $H^+$ . Энергия активации реориентационной подвижности ОН-групп также должна быть невысокой.

В работе [129] на примере ряда оксидных кристаллов показан механизм транспорта протонов вдоль оси  $C_6$   $[000\bar{1}]$ , состоящий из шести этапов (рис. 1.7).

Этап 1. При введении протонодородной примеси, например,  $H_2O$  в оксидную решетку кристалла возникают дефекты типа  $H_3O^+$ .

Этап 2. Протон от аниона  $H_3O^+$  переходит по трансляционному (прыжковому) механизму к аниону  $IO_3^-$ , образуя иодноватую кислоту по формуле:  $H_3O^+ + IO_3^- \rightarrow H_2O + HIO_3$ .

Этап 3. Происходит переориентация и перескок протона по механизму Гроттгуса от одного атома кислорода к другому в пределах аниона  $IO_3^-$  с энергией активации  $\sim 0,05$  eV.

Этап 4. Происходит активационный перескок протона между атомами кислорода соседних анионов  $IO_3^-$  в следующий слой:  $IO_3H \rightarrow HIO_3$ .

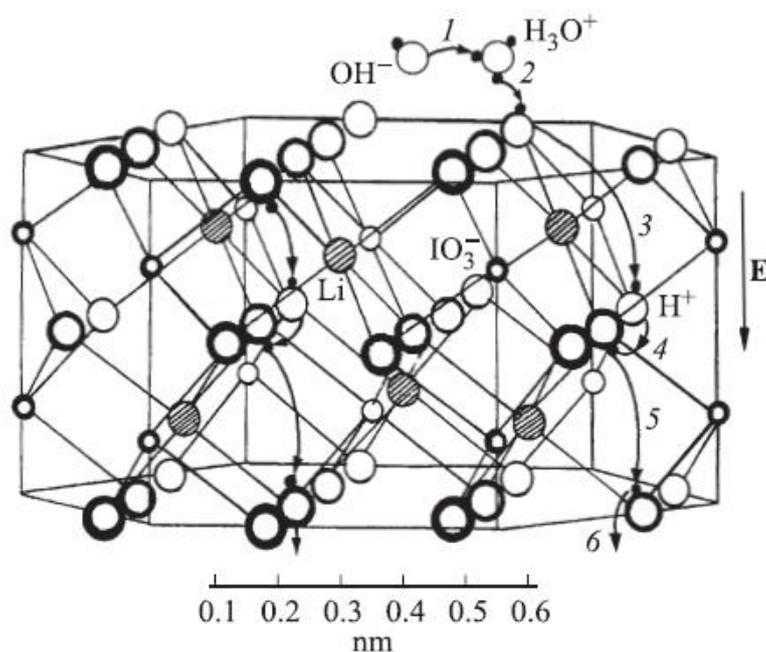
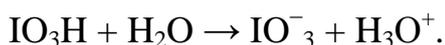


Рис. 1.7 Схема транспорта протона в кристаллах  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>. Стрелками и цифрами показаны этапы перемещения протонов [129].

Этап 5. Происходит переориентация и перескок протона от одного атома кислорода к другому в пределах аниона IO<sub>3</sub><sup>-</sup> во втором слое:



Этап 6. Протон от аниону IO<sub>3</sub><sup>-</sup> переходит к молекуле H<sub>2</sub>O по прыжковому механизму с образованием дефекта H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> по схеме:



Наиболее удобным инструментом для изучения водородной связи является колебательная спектроскопия. Изменения в колебательных спектрах вещества при возникновении водородных связей рассмотрены Дж. Пиментелем [122]. При образовании водородных связей полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям групп OH и их обертонов, смещаются в сторону более низких частот. Это смещение может достигать 10 % от значения величины не возмущенного водородной связью валентного колебания. Полоса поглощения, обусловленная валентными колебаниями O–H-связи, и ее обертоны испытывают также расширение. Образование водородной связи

ведет к увеличению интегрального коэффициента поглощения основного тока во много раз, в то время как соответствующие коэффициенты для обертонов несколько уменьшаются. В ИК-спектре могут возникнуть полосы поглощения, соответствующие крутильным колебаниям (и вообще либрационным), причем наличие ионов переходных металлов может вызвать колебания в области  $870\div 930\text{ см}^{-1}$  [112].

Спектроскопически доказанное наличие водородных связей в кристаллической решетке оксидов может способствовать установлению места локализации примесных ОН-групп. Наиболее интересна в этом смысле информация о межкислородном расстоянии фрагмента О–Н...О, которую можно получить из частоты валентных колебаний водородносвязанных ОН-групп. В работах [111, 112] на основе большого массива спектральных и кристаллографических данных с привлечением некоторых теоретических соображений получены зависимости, свидетельствующие о наличии корреляций между частотой валентных колебаний связи О–Н и межкислородным расстоянием фрагмента О–Н...О. В работе [130] получена полуэмпирическая формула, также обобщающая большой объем экспериментального материала.

В последнее время обнаружено, что на частоту валентных колебаний ионов ОН может оказывать влияние напряженность электрического поля в области локализации аниона  $O^{2-}$  [131, 132]. Например, в работе [133] получен вывод, что частота колебаний изолированного иона  $OH^-$  составляет  $3520\text{ см}^{-1}$ . Возрастание частоты колебаний иона  $OH^-$  в кристаллическом поле связано, по мнению авторов статьи [131], с увеличением степени перекрывания гибридной орбитали атома О и  $1s$ -орбитали атома Н. В работе [134] отмечено, что  $\nu_{OH}$  в кислотных оксидах определяется в основном величиной вектора напряженности электрического поля в полиэдре, которое создается катионом на расстоянии до центра лиганда (т.е. иона  $O^{2-}$ ), направленного по линии связи катион – лиганд, и зависит от электронной структуры, как образующей ок-

сид катионной подрешетки, так и от самого гидроксила. Эта дискуссия сосредоточена в основном вокруг значения, которое необходимо приписать  $\nu_{\text{OH}}$  при отсутствии кристаллического поля и водородных связей. Ясно, однако, что эти же факторы должны влиять на  $\nu_{\text{OH}}$  водородносвязанных ОН-групп.

## **ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1 И ПОСТАНОВКА ЦЕЛИ И ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ**

1. Развитие нанотехнологий в современных отраслях науки, таких, как электроника, оптоэлектроника, лазерная и другие области техники, неразрывно связано с технологиями изменения физико-химических свойств материалов на заданную глубину и созданием наноструктурированных приповерхностных слоев и пленочных покрытий. Принципиально новым подходом протонно-ионного модифицирования приповерхностных слоев и тонкопленочных покрытий из неорганических оксидных материалов является возможность создания наноразмерных упорядоченных структур, заключающаяся в ориентированной локализации протонсодержащих фаз. Дальнейшее развитие теории и практики протонно-ионного модифицирования приповерхностных слоев и пленочных покрытий неорганических материалов сдерживается недостаточным уровнем теоретических основ прогнозирования и получения данного класса материалов.
2. Приповерхностное протонирование происходит при механической обработке, дроблении, ионной имплантации и других факторах энергетического воздействия, обеспечивающих создание высокопреломляющих слоев с уникальными оптическими и волноводными свойствами, возможность голографической записи информации и лазерного упрочнения. Однако в большинстве исследований, посвященных вопросам протонирования приповерхностных слоев и тонкопленочных оксидных

покрытий основное внимание направлено на технологические режимы получения и физико-химические свойства, разрабатываемых материалов. Незрелость теоретических представлений о закономерностях протекания протонообменных процессов в приповерхностном слое кристаллов ограничивала возможности моделирования и получения протонообменных структур с воспроизводимыми свойствами и вместе с тем создавала предпосылки исследований строения, фазовых и структурных изменений формируемых слоев и взаимосвязи с их физико-химическими свойствами.

3. Рассмотренные выше формы диффузии водорода в кристаллических оксидах тесно связаны с приповерхностной дефектностью, вызванной, главным образом, обеднением по кислородной подрешетке и образованием в глубь от поверхности дополнительных примесных ОН-групп. Отсутствие ясной картины расположения  $H^+$  в кислородной подрешетке, компенсации заряда образующихся ОН групп и вовлечения их в Н-связь вызвано недостаточным вниманием к условиям формирования приповерхностных слоев на заданную глубину, генерации дефектов кристаллической решетки компенсаторов заряда примесных ОН-групп.
4. До сих пор нет ясного понимания механизмов самоорганизации дефектов и примесей в наноразмерные структуры и способов управления структурой в приповерхностных слоях и тонкопленочных оксидных покрытиях с участием протонообменных процессов.
5. Для решения выявленных проблем необходимо разработать принципиально новые физико-химические основы о механизме переноса ионов  $H^+$ , характера поведения протонсодержащих центров в зависимости от их концентрации и локального распределения в решетке, условий протонирования, легирования и отжига, новые структурно-чувствительные методы исследования и комплексного физико-химического изучения

протонно-модифицированных приповерхностных слоев и пленок оксидных материалов с гексагональной структурой.

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ** заключается в установлении закономерностей влияния процессов наноструктурного протонно-ионного модифицирования приповерхностных слоев  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  и тонкопленочных покрытий из оксидов элементов III–V групп периодической таблицы на их структуру, механические, химические и физические свойства и создание научных основ технологических процессов получения тонкопленочных и пленочных материалов оксидных систем с комплексом заданных оптических, физическо-химических и прочностных свойств

Для достижения цели в работе поставлены **следующие задачи:**

1. Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с заданными оптическими, химическими и прочностными свойствами.
2. Экспериментальное изучение физической природы наноструктурного протонно-ионного модифицирования приповерхностных слоев  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  и тонкопленочных покрытий из оксидов элементов III–V групп периодической таблицы в расплавах органических кислот, водных минеральных кислот в условиях гидротермального синтеза, золь-гель пленочной технологии и протонной имплантации в зависимости от температурных, дефектных и легирующих эффектов.
3. Проведение анализа фазовых и структурных изменений в модифицированных слоях, выяснение причин приповерхностного упорядочения структуры.
4. Установление закономерностей влияния технологии получения и обработки материалов на их структуру, механические, химические и физические свойства, а так же технологические свойства изделий, предна-

значенных для использования в оптоэлектронике и просветляющих оптических покрытиях.

5. Разработка практических рекомендаций организации технологических процессов получения тонкопленочных и пленочных материалов оксидных систем с комплексом заданных оптических, физическо-химических и прочностных свойств.

## ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ

### 2.1 ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОЕВ С ОБЪЕМОМ

В результате приповерхностного протонного модифицирования оксидных материалов изменение концентрации  $H^+$  на границе раздела слоев с объемом часто существенно отличается от гауссова распределения. На это указывают, несмотря различия в подходе и оценке залегания границы, данные волноводного распространения света, интерференция, дифракционные и элементный анализы по глубине. С увеличением приповерхностного содержания  $H^+$  граница с объёмом приобретает более выраженный ступенчатый характер изменения свойств, что дает основание говорить об особом реконструирующем характере протонного модифицирования в ограниченном слое со значительными физико-химическими изменениями свойств.

#### 2.1.1 Элементный приповерхностный анализ

Одним из необходимых условий успешного развития приповерхностного модифицирования материалов является разработка методов элементного анализа для тонкого слоя при корреляции их с оптическими свойствами. Среди методов элементного приповерхностного анализа получили широкое распространение масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ) с распылением пучками ионов  $Ar^+$ ,  $(N_2)^+$  или  $^{18}O^+$  ( $E = 1-25$  кэВ), спектроскопия резерфордского обратного рассеяния (РОР) пучками ионов  $^4He^+$  ( $E = 1,5-5,0$  МэВ), послойная оже-электронная спектроскопия (ОЭС) при распылении пучком ионов  $Ar^+$  ( $E \cong 4$  кэВ;  $J = 25 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>), метод ядер отдачи с использованием в качестве анализируемых частиц ядер  $^4He$  ( $E = 4,56$  МэВ) и  $^{14}N$  ( $E = 11,3$  МэВ) и другие ядерные и рентгеноспектральные методы. Комплексное

сочетание высокочувствительного ко всем элементам периодической системы метода МСВИ с чувствительным лишь к легким элементам методом ядер отдачи обеспечивает как качественный элементный анализ наноструктурных материалов, так и измерение профилей распределения ядер  $^1\text{H}$  и  $^2\text{H}$  в слоях в единицах концентрации ( $\text{ат}/\text{см}^3$ ). Состав электроотрицательных элементов и распределение более тяжелых ионов по толщине (11 а.е.м.) чаще всего определяется с помощью метода РОР, однако без данных о плотности материалов возможна существенная ошибка при определении глубины [120].

Масс-спектрометрия вторичных ионов. В основе метода лежит явление вторичной ионной эмиссии из кратера бомбардируемой пучком поверхности. При послойном распылении анализируется изменение интенсивностей линий масс-спектров от слоя к слою и можно получить сведения о приповерхностных профилях концентрации того или иного элемента. Послойная эволюция энергетических спектров дает информацию о фазовом составе, энергии связей атомов и работе выхода электронов. Для устранения электрических зарядов на поверхности образцов наносятся слои металла толщиной до 100 нм или размещают вблизи поверхности фольгу с отверстием  $d = 2$  мм.

Элементный анализ модифицированных материалов чаще всего проводится с помощью пучков ионов  $(\text{N}_2)^+$  3 мм с энергией 4,5 кэВ и плотностью тока  $\sim 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>. Профили распределения элементов определяются путем многократного поворота масс-спектров в диапазоне масс от 1 до 210 а.е.м. и могут быть получены с разрешением  $\sim 8,0$ - $10,0$  нм. Средняя скорость распыления при этом составляет примерно 0,4 нм и определяется с помощью профилометрирования кратера. Элементный анализ оценивается сравнением нормированных величин интенсивностей массовых линий:

$$(J_i^+)^H = \frac{J_i^+}{\sum_{i=1}^n J_i^+}, \quad (2.1)$$

где  $i$  – элемент или соединение, которому принадлежит линия масс-спектра с абсолютной интенсивностью  $J_i^+$ ;  $(J_i^+)^H$  – нормированная интенсивность  $i$ -линий;  $n$  – общее число линий в спектре масс. В случае многоизотопных элементов в качестве  $J_i^+$  выбирается наиболее распространенный из них. Такой способ нормирования профилей позволяет избавиться от ошибок, связанных с флуктуациями заряда, наводимого первичным пучком на распыляемой поверхности образца. Перед каждым циклом измерений проводится замер тока через образец, обусловленного первичным ионным пучком, послойное изменение которого позволяет судить об окончании стравливания отдельных слоев [135].

Протонирование кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  сопровождается значительным уменьшением интенсивности полосы  ${}^7\text{Li}^+$  и увеличением полос  ${}^1\text{H}^+$  (~ в 10 раз),  ${}^{23}\text{Na}^+$ ,  ${}^{39}\text{K}^+$ ,  ${}^{40}\text{Ca}^+$ ,  ${}^{56}\text{Fe}^+$  и некоторых других массовых линий (табл. 2.1). Присутствие в масс-спектрах вторичных ионов линий щелочных элементов говорит о загрязнении протонированных оксидов при протекании обратимых обменных реакций  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$  и т.д. [120, 136]. Ослабление интенсивностей линий  ${}^{93}\text{Nb}$  и  ${}^{109}\text{NbO}^+$  связано с образованием слоев  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  и упрочнением  $\text{LiNbO}_3$ . В [137] изменение концентрации  $\text{Li}$  в протонированном  $\text{LiNbO}_3$  регистрировалось при распылении сканирующим пучком ионов  ${}^{18}\text{O}^-$  с энергией 21,5 кэВ. Установлено, что концентрация ионов  $\text{Li}^+$  на глубине ~ 3 мкм спадает до 30%. Концентрация ионов  ${}^7\text{Li}^+$  уменьшается в зависимости от режимов протонирования в  $10^2$  раз от начальной и не зависят от энергии пучка. При сканировании пучком ионов  ${}^{18}\text{O}^-$  по скошенной поверхности канального волновода в  $\text{LiNbO}_3$  также отмечается резкий concentra-

ционный переход на внутренней границе с кристаллом и краях на поверхности [137].

В [137] подробно показано применение метода МСВИ при исследовании модифицированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . Наблюдается высокая чувствительность как к ионам  $\text{H}^+$  и  $\text{Li}^+$ , так и тяжелым элементам ионных комплексов. При сканировании пучком ионов  $^{18}\text{O}^-$  модифицированных слоев в сечении отмечается скачкообразный характер перехода между модифицированным и немодифицированным материалом на внутренней границы с объемом кристалла [137].

При исследовании профилей распределения элементов в системе  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  в качестве первичных часто используются ионы  $\text{Ga}^+$  ( $E = 4\text{--}10$  кэВ) из жидкометаллического источника [137]. Проходя слой  $\text{SiO}_2$ , сигнал ионов  $\text{Ga}^+$  возрастает значительно сильнее, чем ионов  $\text{O}^+$  и  $\text{SiO}^+$ . В комплексе с методом ядерного резонанса на протонах и ядрах азота определяется профиль распределения водорода, дейтерия и оцениваются коэффициенты их диффузии. МСВИ применяется для исследования локализации или адсорбции водорода на поверхности, границах, дефектах в сплавах, и при использовании пучков ионов  $\text{Ar}^+$  ( $E \sim 400 - 1000$  эВ) становится возможна масс-спектрометрия нейтральных частиц [138].

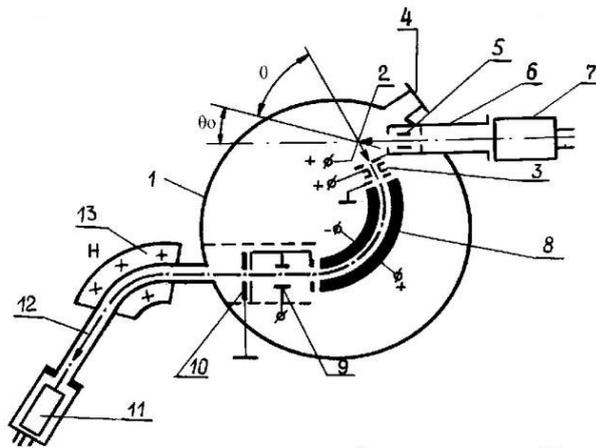
Таблица 2.1 - Спектры масс вторичных ионов протонированного  $\text{LiNbO}_3$  у-среза

Массовое число		1	7	23	39	40	56	93	109	125	141
Ион		$\text{H}^+$	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{KH}^+$ $\text{Ca}^+$	$\text{Fe}^+$	$\text{Nb}^+$	$\text{NbO}^+$	$\text{NbO}^{2+}$	$\text{NbO}^{3+}$
Интенсивность линий, отн.ед.	Исходный	0,9	700	7	2,1	6,2	0,7	163	106	3,7	0
	Протонированный	5,1	0,5	55	44	48	10	0,1	2,4	0	2,9

Для определения характеристик слоев с нарушенной стехиометрией и высокими механическими напряжениями совместно изучаются кинетика МСВИ и ионолюминесценции при облучении ионами  $H^+$  ( $E = 15$  кэВ) [133]. Устанавливаются закономерности формирования нарушенных слоев и время распыления материала толщиной  $\sim 20,0$  нм. С помощью МСВИ исследуется электронно-стимулированная десорбция ионов  $O^+$  с поверхности  $LiNbO_3$  при бомбардировке электронами ( $E = 1$  кэВ,  $J = 4$  мкА/мм<sup>2</sup>), где вторичные ионы характеризуются сравнительно узким энергетическим распределением с максимумом вблизи 20 эВ [139]. Комплексное изучение спектров МСВИ и РОР хорошо зарекомендовало себя при глубинном изучении распределения ионов  $Fe^{2+}$  и  $Ti^{4+}$  в модифицированном  $LiNbO_3$  [135, 138,]. Энерго-масс-спектрометрией вторичных ионов исследуются энергетические характеристики поверхности и приповерхностных слоев [140, 141]. Для этого между мишенью, распыляемой анализируемым пучком, и масс-спектрометром помещается энергоанализатор, позволяющий оценивать энергетику связей атомов в исследуемом материале при ионной бомбардировке.

Анализ состава спектра масс вторичных ионов в ионизованном состоянии, возникающих при распылении поверхности после протонного модифицирования проводился на установке "ВИМС-2", ФТИ, ТПУ (г. Томск).

Схема аналитического тракта экспериментальной установки ВИМС-2 представлена на рис. 2.1. Пучок ионов высокой энергии (обычно несколько кэВ) подается ионной пушкой на образец-мишень с энергией 0,1–100 кэВ, который находится в среде высокого вакуума. Взаимодействуя с поверхностью, первичные ионы выбивают вторичные ионы, которые попадают в масс-сепаратор, где фильтруются в соответствии с атомной массой и затем попадают на детектор ионов.



1 – вакуумная аналитическая камера; 2 – мишень; 3 – трехэлектродная одиночная линза; 4 – смотровое окно; 5 – устройство фокусировки первичного пучка; 6 – ионно-оптический тракт первичного пучка; 7 – ионная пушка; 8 – энергоанализатор; 9 – отклоняющие пластины; 10 – входная щель масс-анализатора; 11 – детектор вторичных ионов (ВЭУ-2А); 12 – ионопровод масс-анализатора; 13 – масс-анализатор.

Рис. 2.1 Схема аналитического тракта масс-спектрометра (ВИМС-2)

ВИМС является наиболее чувствительным методом анализа поверхности, где пределы обнаружения элементов достигают  $10^{14}$  ат/см<sup>3</sup>.

Метод ядер отдачи. Более точно содержание ядер  $^1\text{H}$  и  $^2\text{H}$  в модифицированных наноразмерных материалах определяется ядерными исследованиями. Наибольшее распространение получил метод отдачи, основанный на регистрации выбиваемых из анализируемых слоев ядер  $^1\text{H}$  и  $^2\text{H}$  [142]. Количественную основу метода составляют функции удельных энергетических потерь ионов и ядер отдачи, а также сечения упругого рассеяния ионов анализируемого пучка на ядрах примеси. Единственным источником фона является рассеяние на ядрах матрицы, которое легко устранимо. При использовании в качестве анализируемых частиц ускоренных до энергии 4,56 и 11,3 МэВ соответственно ядер  $^4\text{He}$  и  $^{14}\text{N}$  максимальная глубина анализа достигает 1,2 мкм; разрешение по глубине  $< 0,1$  мкм; точность определения ядер  $^1\text{H}$  и  $^2\text{H}$  в пределах  $\pm 5\%$  от измеряемой величины в диапазоне концентрации  $10^{18}$  -

$10^{22} \text{ см}^{-3}$  [142]. При этом ток пучка на мишени составляет примерно 0,05 мкА и для регистрации выбитых  $^1\text{H}$  и  $^2\text{H}$  используются кремниевые поверхностно-барьерные детекторы с разрешением 30 кэВ.

На основании данных метода ядер отдачи появилась возможность корректно установить ступенчатый характер внутренней границы протонно-модифицированных слоев с объемом. Наилучшие успехи достигнуты для  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{KTiOPO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{P}_4\text{O}_6$  и т.д. [120]. Из сравнения распределения ядер  $^1\text{H}$  и  $^2\text{H}$  достаточно точно удается фиксировать в тонком приповерхностном слое (<0,2 мкм) образование  $\text{HVO}_3$ , начальный момент формирования микротрещин и т. д. [120, 143, 144].

При определении концентрации более тяжелых элементов пробу облучают в вакуумной камере под углом  $30^\circ$  пучком ускоренных ионов  $\text{Ar}^+$  ( $E = 50 \text{ МэВ}$ ,  $J_{\text{пучка}} \cong 10 \text{ нА}$ ;  $d_{\text{пучка}} = 1,5 \text{ мм}$ ) и одновременно регистрируют энергетический спектр образующихся ядер отдачи  $^6\text{Li}^+$ ,  $^7\text{Li}^+$  или  $^4\text{He}^+$  при помощи двух поверхностно-барьерных детекторов, расположенных под углом  $52^\circ$  и  $37^\circ$  соответственно на расстоянии 13 см от поверхности пробы и экранированных алюминиевой фольгой  $d \sim 20 \text{ мкм}$  [145]. Кинетика поглощения, десорбции и распределения водорода по глубине образцов может быть исследована с помощью ядерной реакции  $^1\text{H} (^{15}\text{N}_3\alpha)^{12}\text{C}$ . Дополнительные данные получают методами мессбауэровской спектроскопии и возмущенной угловой корреляции  $\gamma$ -квантов.

Анализ концентрационного распределения ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{D}^+$  в полученных модифицировании приповерхностных слоях проводился методом ядер отдачи в ФТИ при ТПУ. Метод основан на регистрации выбиваемых из анализируемого слоя ядер  $^1\text{H}$  и  $^2\text{H}$  в результате упругих соударений с облучающими образец ионами [142]. В данной работе в качестве анализирующих частиц использовались ускоренные на циклотроне У-120 до энергий 4,56 и 11,3 МэВ

соответственно ядра  ${}^4\text{He}$  и  ${}^{14}\text{N}$ . Ток пучка на мишени составлял  $\sim 0,05$  мкА. Для регистрации ядер отдачи (выбитых  ${}^1\text{H}$  и  ${}^2\text{H}$ ) использовались кремниевые поверхностно-барьерные детекторы с разрешением 30 кэВ. Максимальная глубина анализа составляла до 1,2 мкм, а разрешение по глубине – не менее 0,1 мкм. Точность определения концентрации ядер водорода и дейтерия составляла  $\pm 5\%$  от измеряемой величины в диапазоне концентраций  $10^{18} \div 10^{22}$  см $^{-3}$  ( $0,1 < x < 0,8$ ).

Методика эксперимента включала в себя бесфоновые методы анализа энергетического спектра частиц, выбиваемых из приповерхностных слоев кристаллов и пленок в результате упругих соударений с налетающими ионами. Фон от упругорассеянных на ядрах образца ионов дискриминировался расположенным перед детектором поглотителем. При этом ядра отдачи легко проходили через поглотитель с незначительной потерей своей энергии.

Количественную основу метода составляла функция удельных энергетических потерь ионов и ядер отдачи, а также сечения упругого рассеяния ионов анализируемого пучка на ядрах примеси. В качестве исходных данных для расчета использовались энергетические спектры выбиваемых частиц. Теоретические и практические аспекты реализации данного метода измерений подробно описаны в [142]. В отличие от других ядерных методов [146], основанных на возбуждении некоторых ядерных реакций в приповерхностных слоях кристаллов, данный метод более перспективен, так как единственным источником фона является рассеяние на ядрах матрицы, которое легко устранимо.

На рис. 2.2 представлены типичные результаты исследования концентрационного профиля распределения протонов в исходных и протонированных образцах  $\text{LiNbO}_3$ . Кривая 1 на рис. 2.2 соответствует исходному образцу. Средний уровень концентрации протонов соответствует данным, обычно

приводимым в литературе [71]. Значения параметра исходных образцов всегда находились в пределах  $10^{-3} < x < 10^{-2}$ .

Из представленных на рис. 2.2 зависимостей видно, что как после механической обработки (рис. 2.2, кривые 2 и 3), так и протонного модифицирования кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  (рис. 2.2, кривые 4, 6 и 7) происходит увеличение

концентрации и глубины залегания  $\text{H}^+$ .

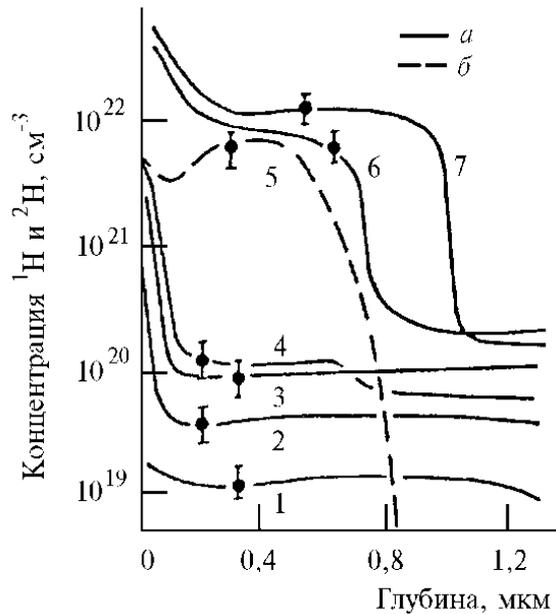


Рис. 2.2 Распределение  $^1\text{H}$  (а) и  $^2\text{H}$  (б) по глубине  $\text{LiNbO}_3$  x-среза (1, 3, 6, 7) и (104) (2, 4, 5) после скола (1), полировки (2, 3), обработки в расплаве  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  (4, 6, 7) и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OOD}$  (5) при временах: 20 (4, 5); 40 (6), и 180 мин (7)

Характерной особенностью концентрационного профиля, обнаруженной в ходе настоящих исследований и не нашедшей отражения в литературных данных [124, 147], является наличие приповерхностного максимума на концентрационном профиле. Данный приповерхностный мак-

симум можно связать с влиянием механической обработки кристалла на химический состав  $\text{LiNbO}_3$  в приповерхностной области.

В отличие от ранее проведенных С. Canali [15, 138] ядерных исследований установлено повышенное содержание  $\text{H}^+$  на глубине до 0,2 мкм. Поверхностные максимумы на концентрационных профилях в [138] связываются с образованием в модифицированных слоях локальных включений  $\text{HNbO}_3$ . Полное замещение  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  без учета изменения удельного объема в модифицированных слоях соответствует концентрации протонов  $\sim 1,49 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

Высокое приповерхностное содержание  $H^+$  в свежесколотом  $LiNbO_3$  объясняется частичной диссоциацией  $H_2O$  при инструментальном воздействии в процессе измерений и миграции протонов в глубь кристаллов.

Обработка образцов в расплаве бензойной кислоты приводила к резкому возрастанию (рис. 2.2, кривые 4, 6 и 7) величины данного приповерхностного максимума концентрации протонов, что следует отождествить с образованием фазы  $HNbO_3$  в тонкой ( $< 0,2$  мкм) области приповерхностного слоя. С. Canali [148, 138] методом ядер отдачи показано, что приповерхностный максимум на глубину до  $0,2$  мкм появляется после прогрева  $LiNbO_3$  при  $1073$  К в атмосфере влажного кислорода и связан с обеднением по литию. Из электронно-микроскопических исследований поверхности протонированных образцов  $LiNbO_3$  того же среза установлено возникновение новой фазы в микротрещинах поверхности.

Общая конфигурация концентрационных профилей частиц  $^1H$ , как ожидалось, близка по форме к прямоугольной трапеции. Степень замещения для различных протонированных образцов  $LiNbO_3$  находилась в пределах  $0,5 < x < 0,75$ . Это соответствует обычно наблюдаемому значению. Вопрос об однородности образующейся приповерхностной фазы состава  $Li_{1-x}NbO_3$  (одна или больше фаз образуются при протонировании) достаточно подробно обсужден в разделе 1.4. Низкий коэффициент затухания волноводного света на данных кристаллах указывает на высокую оптическую однородность приповерхностной области. Это позволяет утверждать, что в результате протонирования образуется одна фаза состава  $Li_{1-x}NbO_3$  и лишь в очень тонком приповерхностном слое ( $< 0,2$  мкм) возможно образование фазы  $HNbO_3$ , наличие которой и обуславливает, в основном, наблюдаемые оптические потери.

При обработке кристаллов  $LiNbO_3$  дейтерированной бензойной кислотой ( $C_6H_5COOD$ ) получены слои фаз  $Li_{1-x}D_xNbO_3$ . На рис. 2.2 приведен кон-

центрационный профиль распределения ядер  $^2\text{H}$  образца  $\text{LiNbO}_3$ , обработанного расплавом бензойной кислоты, которая была четырежды перекристаллизована из  $\text{D}_2\text{O}$ , что согласно [124], приводит к более чем 98 % дейтерированию карбоксильных групп бензойной кислоты.

Как уже отмечалось высокое значение приращения  $\Delta n_e$  ( $\leq 0,2$  отн. ед.) для света ТЕ-поляризации при протонном модифицировании  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  и ряда других оксидов обеспечивает хорошую изоляцию волноводного слоя от объема. Разница в значениях  $\Delta n_e$  и коэффициента затухания ( $\alpha = 0,1 \div 5$  дБ/см) вызвана неточностями поляризации электрического поля световой волны, установки оксидного кристалла, видом профиля  $\Delta n_e(x)$  и наличием примесей в протонсодержащих жидких средах. В [149] определена модовая структура модифицированных волноводных слоев на  $\text{LiNbO}_3$  для света 0,44; 0,63 и 1,06 мкм, по которой  $\Delta n_e = 0,2$  отн. ед. При протонном модифицировании  $\text{LiNbO}_3$  z-среза в расплаве пиррофосфорной кислоты значение  $\Delta n_e$  достигало 0,131 отн. ед., а после отжига коэффициент затухания снижался с 0,25 до 0,15 дБ/см, а эффективный показатель преломления с 2,2932 до 2,2068 отн. ед. [150]. В работе [151] в качестве протонсодержащей среды использовался расплав силициловой кислоты, а профиль  $\Delta n_e(x)$  получающихся протонномодифицированных слоев  $\text{LiNbO}_3$  y-среза аппроксимировался функцией Ферми с  $\Delta n_e = 0,14$  отн. ед.

Спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния. Спектроскопия основана на облучении образцов моноэнергетическим остронаправленным пучком заряженных положительных частиц с энергией  $E_0$  при одновременной регистрации упруго рассеянных частиц детектирующим устройством, датчик которого установлен под заранее выбранным углом (от  $70^\circ$  до  $100^\circ$ ) к оси пучка падающих ионов. Накопленная спектрометрическая информация отображается в виде энергетических спектров, где по оси ординат – выход рассеяния (число отсчетов на единичный интервал энергии), по оси абсцисс –

номер канала анализирующего устройства, пропорциональный энергии зарегистрированной частицы. Исследования могут быть выполнены на электростатическом ускорителе Ван-де-Граафа с ускорением ионов  ${}^1\text{H}^+$  и  ${}^4\text{He}^+$  в интервале энергий 0,8 – 3,1 МэВ. Калибровка шкалы анализатора по массам элементов проводится кинематическим методом, сущность которого связана с использованием нескольких калибровочных мишеней известных масс. Максимальная глубина анализа зависит от многих кинетических параметров и при  $E = 2$  МэВ для ионов  ${}^4\text{He}^+$ ,  $\theta_{\text{POP}} = 170^\circ$ ,  $\phi_1 = 0^\circ$ . Профиль атомов Ti или As в Si можно определять на глубине 0,7 или 0,3 мкм соответственно [142, 145].

Метод резерфордского обратного рассеяния (POP) является единственным неразрушающим способом определения концентрации  ${}^{16}\text{O}$ , и при отсутствии эталона она оценивается в сравнительном режиме [138]. Чувствительность метода по  ${}^{16}\text{O}$  находится в пределах 1 – 5 % и ее можно повысить путем оптимизации эксперимента, включающего изменение  $E_{\text{ф}}$ , углов рассеяния  $\theta_{\text{POP}}$ , угла наклона мишени, более точным расчетом сечения рассеяния. Глубину анализа можно увеличить до 10 мкм, повышая энергию  $\alpha$ -частиц до 21 МэВ, что создает трудности с сопутствующей ядерной реакцией  ${}^{16}\text{O}(\alpha, \alpha^*){}^{16}\text{O}$ . В этом случае происходит активирование образцов и значительно увеличивается время эксперимента.

Ионы  ${}^4\text{He}^+$ , падая на исследуемый образец, рассеиваются и регистрируются в виде энергетического спектра, где высокий пик соответствует кислороду в оксиде. Наблюдающаяся основная массивная полка  $\text{LiNbO}_3$  связана с выходом рассеяния от  ${}^{93}\text{Nb}^+$ ; сечение рассеяния от  ${}^7\text{Li}^+$  при энергии ионов  ${}^4\text{He}^+$  в диапазоне 3,0 – 3,1 МэВ и угле рассеяния  $176,4^\circ$  ионов значительно меньше, чем на  ${}^{16}\text{O}$  и  ${}^{93}\text{Nb}$  и часто не фиксируется. В этой области наблюда-

ется аномальное увеличение сечения обратного рассеяния. Отношение сигнал-шум достигает примерно 1,23 и позволяет надежно выделять полезный сигнал  $^{16}\text{O}$  на фоне тяжелой массы  $^{93}\text{Nb}$ .

Наряду с традиционной постановкой метода, когда используются анализирующие ионы  $^4\text{He}^+$  с энергией 1–2 МэВ, в [152] обсуждаются преимущества и недостатки применения более тяжелых ионов  $^{12}\text{C}^+$ ,  $^{16}\text{O}^+$  и др. в энергетическом диапазоне 1–30 МэВ. Рассмотрены примеры использования упругого нерезерфордовского рассеяния ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{He}^+$  с энергиями 1–10 МэВ на легких элементах для анализа стехиометрического состава многокомпонентных образцов. Совместное применение методов РОР и ядерного гамма-резонанса РФЭС дает возможность в случае ультрадисперсных порошков наблюдать небольшие (5 %) изменения состава при переходе к массивному образцу и в пленках (~15 %) [153]. Уменьшение числа состояний в рентгеновских фотоэлектронных спектрах коррелирует в пленках с данными по дефициту кислорода, определенному обратным рассеянием.

Количественная послойная оже-спектроскопия. В основе метода лежит ионизация внутренних уровней атомов твердого тела бомбардирующими первичными электронами, в результате чего происходит оже-переход с выходом оже-электрона в вакуум, где он регистрируется при помощи электронного спектрометра. Поскольку у разных элементов периодической системы происходят вполне определенные оже-переходы ( $\text{KL}_1\text{L}_1$ ,  $\text{KL}_1\text{L}_2$ ,  $\text{KL}_1\text{L}_{2,3}$ ,  $\text{L}_3\text{M}_{2,3}\text{M}_{2,3}\dots$ ) для практического использования при исследовании материалов составлены атласы оже-спектров чистых элементов и некоторых соединений [154]. При ионизации атомов приповерхностной области твердого тела электронным пучком интенсивность оже-пиков тех или иных элементов пропорциональна количеству этих элементов в данном объеме, который ограничен

глубиной выхода оже-электронов и диаметром зондирующего пучка электронов.

Вероятность оже-переходов у различных элементов разная, поэтому для количественной спектроскопии используют коэффициенты элементной чувствительности  $S_x = J_i/J_{Ag}$ , где  $J_{Ag}$ - интенсивность оже-пика серебра снятого в одинаковых условиях. В таком методе чистых стандартов концентрация определяется как

$$C_{x_i} = \frac{J_i / S_{x_i}}{S J_i / S_{x_i}} \quad (i = 1,2,3...; j = 1,2,3...) \quad (2.2)$$

Точность определения концентраций с использованием этих методов  $J$  20%. При послойной электронной оже-спектроскопии распыление образцов чаще всего проводится пучком ионов  $Ag^+$  с энергией 4 кэВ и плотностью тока до  $25 \cdot 10^{-6}$  А/см.

При количественном оже-анализе спектрометр с анализатором часто калибруется с помощью образцов известного состава аттестованными методами РОР и анализа ядер отдачи. Нужно учитывать взаимодействие электронного и ионного пучков с поверхностью образцов, поправки на глубину выхода и фактор обратного рассеяния. В [154] на примере исследования слоев  $YBa_2Cu_3O_x$  и  $Al_2O_3$  продемонстрированы возможности количественной калибровки профилей состава, измеренных методом ОЭС с применением послойного ионного травления. При экспрессном неразрушающем измерении рассеяния пучка ионов  $He^+$  ( $E \sim 2$ МэВ) не требуются стандартные калибровочные образцы. Оба метода успешно дополняют друг друга. Метод ионного рассеяния позволяет учесть эффекты, связанные с ионным распылением и подзарядкой образцов, а ОЭС метод - упростить интерпретацию спектров ионного рассеяния при наложении масс элементов в многоэлементных образцах.

### 2.1.2 Спектроскопия протонно-модифицированных слоев

Наряду с традиционными методами тонкослойной и пленочной спектроскопии значительный вклад в изучение оптических и структурных свойств протонированных материалов вносит анализ трансформации спектров ИК-отражения, спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС), спектроскопия волноводного распространения света, спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). С развитием теории и практики волноводного распространения света сформировалось понятие эффективной толщины приповерхностных слоев.

Волноводные исследования модифицированных слоев. Волноводные свойства тонких диэлектрических слоев обусловлены явлениями полного внутреннего отражения и рефракции света, приводящими к концентрации светового поля в оптически более плотной среде. Изучение распространения света в однородных и неоднородных слоях с точки зрения геометрической оптики показывает пути исследования параметров модифицированных оксидов. Типичное уменьшение значений показателя преломления (ПП) материала несущей подложки находится на уровне  $10^{-3} - 10^{-1}$ , а толщина слоя соизмерима с длиной волны используемого излучения. С развитием теории и практики волноводного распространения света в слоях и пленках сформулировалось понятие эффективной толщины приповерхностного слоя, исходя из изменения оптических свойств твердого материала от поверхности раздела в глубину [155]. Световое поле распространяющегося волноводного света в слое представляет собой распространение плоских волн, испытывающих полное внутреннее отражение от границ слой – покровная среда и слой – подложка. В смежных со слоем средах поля спадают по экспоненциальному закону при удалении от границы слоя (рис. 2.3)

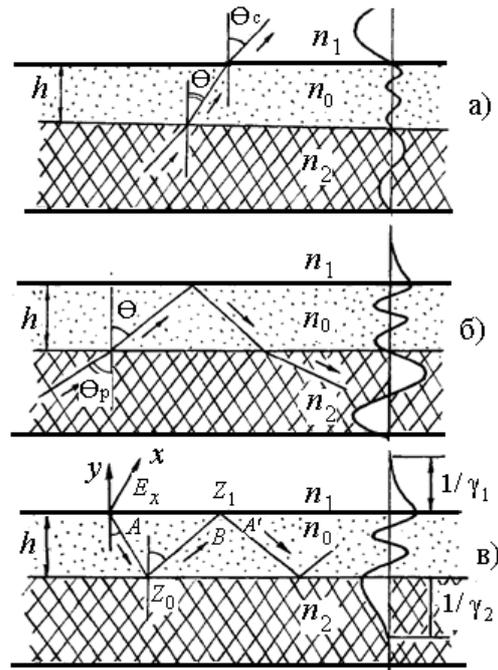


Рис. 2.3 Ход лучей и расположение поперечного электрического поля для излучательной моды покровной среды (а), излучательной моды подложки (б) и зигзагообразной волноводной моды (в)

С увеличением  $m$  поле на границе слоя возрастает, а постоянные затухания  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  уменьшаются, причем основная часть мощности волноводной оптической волны переносится по однородному слою с эффективной толщиной для световой волны  $TE$ -поляризации  $h_n = h + (1/\gamma_1) + (1/\gamma_2)$ . Каждой волноводной оптической волне соответствуют свои  $n_m^*$  и угол  $\theta_m$ , под которым свет распространяется в однородном слое. Увеличение необычного показателя преломления в модифицированных слоях способствовало развитию волноводных исследований [156, 157]. Изменялись значения показателя преломления для волноводного света  $TE$ - и  $TM$ -поляризаций ( $\lambda = 0,63$  мкм), а также глубина модифицирования ( $h$ ). Ступенчатое распределение показателя преломления по глубине в приповерхностных модифицируемых слоях позволило использовать дисперсионное уравнение однородного волновода (рис. 2.4, а). Исследуемый однородный модифицированный слой с показателем пре-

ломления  $n_0$  и толщиной  $h$  сформирован на кристалле с  $n_2 < n_0$  и покровной средой с  $n_1 < n_0$  (см. рис. 2.3) [21]. При углах падения света  $\theta$  больше критических  $\theta > \theta_{01}, \theta_{02}$  на границах волноводного слоя с подложкой и покровной средой соответственно свет испытывает полное внутреннее отражение на каждой границе раздела и распространяется в исследуемом слое. Это способствует распространению направленной моды. Продольная постоянная распространения моды  $\beta$  связана с углом  $\theta$  зависимостью

$$\beta = n_0 k \sin \theta = n_m^* k,$$

где  $k = 2\pi/\lambda$  – волновое число,  $\lambda$  – длина волны в вакууме [158]. Экспериментальное исследование волноводного распространения света заключалось в измерении углов ввода мод и нахождении соответственно значений  $n_m^*$  ( $m = 0, 1, 2, \dots$ ) (рис. 2.5).

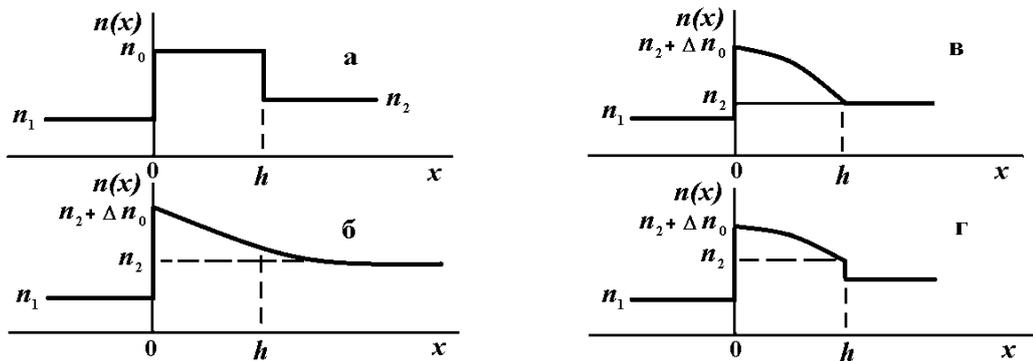


Рис. 2.4 Распределение показателя преломления в слоях и пленках толщиной  $h$  с профилями: ступенчатым (а); экспоненциальным (б); асимметричным параболическим (в) и асимметричным параболическим со скачком на границе с подложкой (г)

Эффективный показатель преломления  $n_m^*$  связан с показателями преломления слоя, покровной среды и подлежащего непротонированного кристалла характеристическим уравнением [157]

$$kh = \frac{1}{\sqrt{n_0^2 - n_m^{*2}}} \left\{ \pi m + \operatorname{arctg}(n_0 / n_1)^{\chi} \sqrt{\frac{n_m^{*2} - n_1^2}{n_0^2 - n_m^{*2}}} + \operatorname{arctg}(n_0 / n_2)^{\chi} \sqrt{\frac{n_m^{*2} - n_2^2}{n_0^2 - n_m^{*2}}} \right\}, \quad (2.3)$$

где  $m = 0, 2, \dots$  – номер моды и

$$\chi = \begin{cases} 0, & \text{для } TE \text{ мод} \\ 2, & \text{для } TM \text{ мод} \end{cases} \quad (2.4)$$

Уравнение (2.8) позволяет определять  $n_0$  и  $h$  однородного слоя из экспериментально измеренных  $n_m^*$  при известных  $n_1$  и  $n_2$  ( $n_1 = 1$  и  $n_2 = 2,220$  для  $\text{LiNbO}_3$ ).

Для каждой моды существует критическая толщина, при которой наступает отсечка для данной волноводной моды (при  $n_m^* = n_1$ ). Выражение для минимальной толщины волноводного слоя при этом условии запишется в следующем виде:

$$\left( \frac{h}{\lambda} \right)_{\min} = \frac{1}{2\pi \sqrt{n_0^2 - n_1^2}} \left\{ \pi m + \operatorname{arctg}(n_0 / n_1)^{\chi'} \sqrt{\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_0^2 - n_1^2}} \right\} \quad (2.5)$$

Для света ТЕ-поляризации минимальная толщина однородного слоя при  $m=0$  и  $\chi'=0$ . Увеличение толщины слоя сопровождается возрастанием числа распространяющихся волноводных оптических волн.

При проведении исследований для возбуждения волноводных мод использовался метод призмного ввода [155]. В основе метода лежит эффект оптического туннелирования излучения через воздушный зазор между призмой и волноводом. Излучение направляется к основанию призмы. Пучок испытывает полное внутреннее отражение и в призме устанавливается режим моды стоячей волны (рис. 2.5). Если зазор между призмой и волноводом мал, то экспоненциально затухающее поле моды призмы заходит в волновод, и возбуждаются волноводные моды. Условие для согласования фазовых постоянных  $\beta_m$  определяется следующим соотношением:

$$(2\pi n_3 / \lambda) \sin \theta_m = \beta_m \quad (2.6)$$

Из него вытекает выражение для эффективных ПП волноводных мод:

$$n_m^* = n_3 \sin \left[ \alpha + \arcsin \left( \frac{\sin \varphi_m}{n_3} \right) \right], \quad (2.7)$$

где  $\varphi_m$  – угол ввода волноводной моды порядка  $m$ ,  $\alpha$  – угол основания призмы (см. рис. 2.5). Фиксация угла  $\varphi_m$  проводилась по максимуму вводимой в волновод энергии, и обеспечивалась измерением интенсивности отраженного от основания призмы луча. Связь призмы с волноводом обеспечивает ширину резонансной кривой возбуждения волновода 60" – 100", и точность определения  $\varphi_m$  не превышает  $5 \cdot 10^{-4}$ .

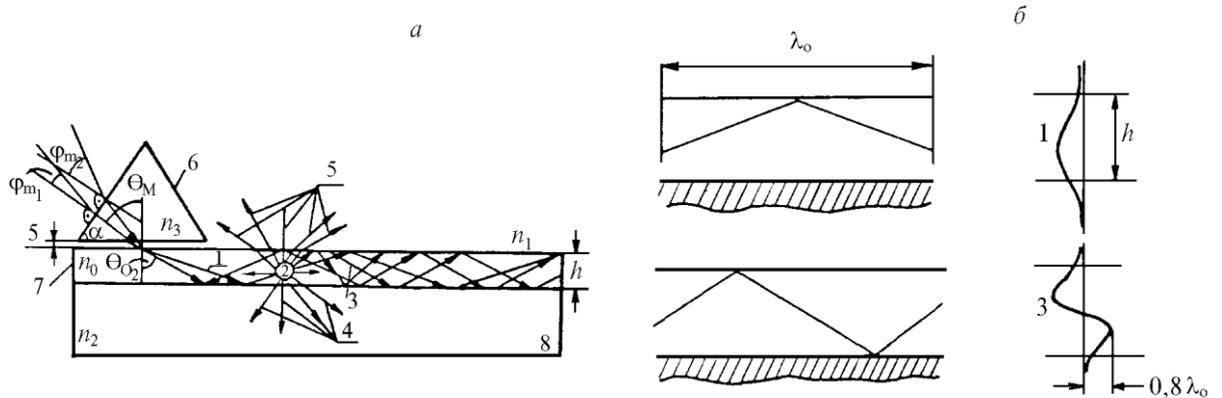


Рис. 2.5 Схема распространения (а) и распределения поперечного электрического поля (б) различных волноводных мод: 1 –  $m = 0$ ; 2 – неоднородность; 3 –  $m = 1$ ; 4 – мода подложки; 5 – излучательная мода; 6 – призма связи; 7 – однородный слой; 8 – подложка

Для измерения  $n_m^*$  использовалась призма GaP ( $n_3 > 3,0$ ), которая прижимается к поверхности специальным зажимом. Нижняя часть призмы, обращенная к поверхности кристалла или тонкопленочного покрытия, имеет сферическую форму с радиусом кривизны  $\sim 8$  м, обеспечивая некоторый зазор между призмой и поверхностью кристалла. Во всех экспериментах использовалось излучение He–Ne-лазера ( $\lambda = 0,6328$  мкм). Углы  $\varphi_m$  измерялись с помощью оптического гониометра Г5, на который устанавливался кристалл

с прижатой к нему призмой из GaP (плоскость поверхности кристалла была при этом вертикальна). Регистрация введенной моды осуществлялась визуально по треку луча. Погрешность определения  $n_m^*$  зависит от точности измерения углов  $\varphi_m$ . При использовании гониометра Г5 и коллимированных пучков света ошибка в определении угла составляла несколько угловых секунд. Вычисленная среднеквадратичная погрешность определения значений  $n_m^*$  составила порядка  $10^{-5}$ .

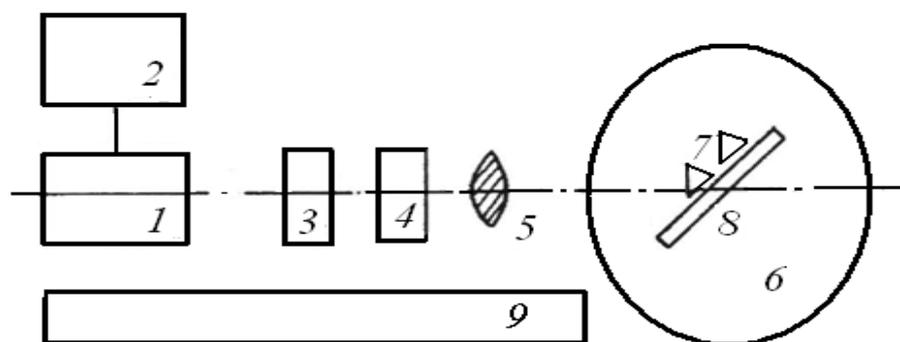


Рис. 2.6 Принципиальная схема для определения толщины и показателя преломления оксидных пленок:

1 - лазер ЛГН-105; 2 - блок питания; 3 - поляризатор; 4 - двулучепреломляющий кристалл; 5 - линза; 6 - столик гониометра; 7 - призмы GaP; 8 - исследуемый образец; 9- оптическая скамья

На рис. 2.6 изображена общая принципиальная схема установки, которая использовалась для исследования протонообменных слоев на оксидных кристаллах. Все элементы установки располагались вдоль оптической скамьи. Элемент установки (4) представлял собой дополнительный кристалл  $\text{LiNbO}_3$ , который служил для возбуждения ТМ- и ТЕ-мод (путем поворота его для выделения как обычного, так и необычного луча после прохождения лазерного излучения через кристалл за счет его двулучепреломления). Фокусирующая линза (5) использовалась для уменьшения расхождения пучка. На оптическом гониометре (6) располагался специальный зажим (на рис. 2.6 не показан), на котором крепился исследуемый кристалл с установленной на

нем призмой (плоскость поверхности кристалла перпендикулярна плоскости рисунка).

Расчет толщины протонообменных волноводных слоев производился на основании известных значений  $n_0^*$  и  $n_1^*$  для двух волноводных мод, а также показателя преломления необработанного кристалла  $n_2$  (необычного) и покровной среды ( $n_1 \approx 1$ ) (рис. 2.5, а). Подставляя  $n_0^*$  и  $m = 0$  и  $n_1$  и  $m = 1$  последовательно в уравнение (2.3) имели следующее выражение

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{n_0^2 - n_0^{*2}}} \left[ \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{n_0^{*2} - n_1^2}{n_0^2 - n_0^{*2}}} + \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{n_0^{*2} - n_2^2}{n_0^2 - n_0^{*2}}} \right] - \\ & - \frac{1}{\sqrt{n_0^2 - n_1^{*2}}} \left[ \pi + \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{n_1^{*2} - n_1^2}{n_0^2 - n_1^{*2}}} + \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{n_1^{*2} - n_2^2}{n_0^2 - n_1^{*2}}} \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.8)$$

Решая это уравнение (численно) получаем значение  $n_0$ . а затем из (2.3) определяем толщину модифицированного слоя  $h$ . Если известны значения  $n_m^*$  для  $m \geq 2$ , то использование статистических методов обработки полученных результатов для  $n_0$  и  $h$ , определенных для различных пар значений  $n_m^*$ , повышает точность определения этих величин.

Для определения затухания света, распространяющегося в исследуемых тонкослойных и пленочных материалах, производилось измерение интенсивности рассеянного или прошедшего излучения. В первом случае интенсивность света, рассеянного на неоднородностях волноводной системы измерялась с помощью фотоприемника с диафрагмой. Центры рассеяния распределены по исследуемому материалу неравномерно (рис. 2.5, а) и поэтому применялась статистическая обработка результатов измерения методом наименьших квадратов. Если затухание света в приповерхностных слоях и пленках велико и длина трека не превышает  $1 \div 2$  мм, то трек фотографировался и на микрофотометре МФ-4 регистрировалась зависимость плотности

почернения фотопленки от расстояния до призмы ввода. При сравнении интенсивностей света, выведенного призмами, на разном расстоянии от вводной призмы точность измерения затухания составляла  $\pm 0,05$  дБ/см.

Особенности распределения показателя преломления в неоднородных пленках. Распределение параметров ПП в неоднородных пленках заключается в нахождении аналитической связи со значениями эффективного показателя преломления  $n_m^*$ . Качественная оценка однородности пленок и профиля ПП может быть проведена путем анализа зависимости  $\Delta n_{m,m+1}^*$  от номера моды (рис. 2.7), а также по анализу зависимостей  $n_m^{*2}(m)$  и  $n_m^{*2}(m^2)$  [159, 160]. Отклонение от линейного вида спектра мод в координатах  $n_m^{*2}(m^2)$  (рис. 2.8) свидетельствует о неоднородном распределении ПП по толщине. На это указывает их отклонение от линейности в дисперсионных координатах (рис. 2.7).

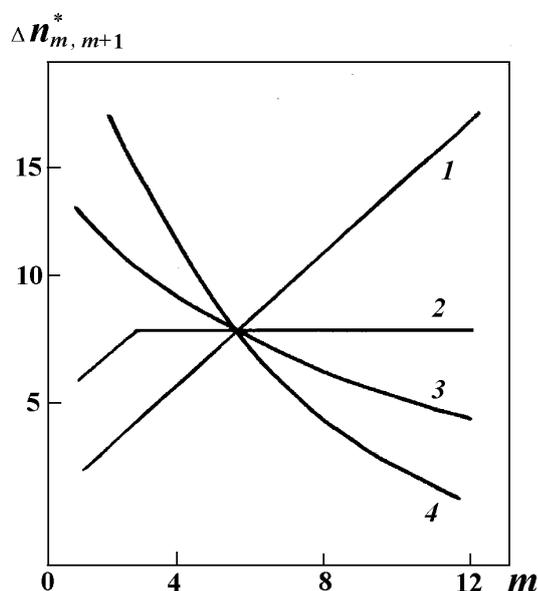


Рис. 2.7 Зависимость эффективного показателя преломления от номера моды при различных профилях показателя преломления: 1 – прямоугольный; 2 – экспоненциальный; 3 – линейный; 4 – параболический

Одним из факторов, определяющих профиль ПП пленок, является соотношением компонентов  $C_1/C_2$  и распределение их по толщине  $C_i(x)$ . При этом, распределение  $C_i(x)$  задается какой-либо определенной функцией, а вид профиля ПП  $n(x)$  зависит не только от  $C_i(x)$ ,  $C_1/C_2$ , но и от неравномерности соотношения компонентов по толщине ( $C_1/C_2$ ,  $C_1^0/C_2^0$ ). Поэтому внутри класса профилей, соответствующих какой-либо зависимости концентрации компонентов от толщины, можно сформировать широкий диапазон различных распределений ПП (от параболического до экспоненциального) (рис. 2.4).

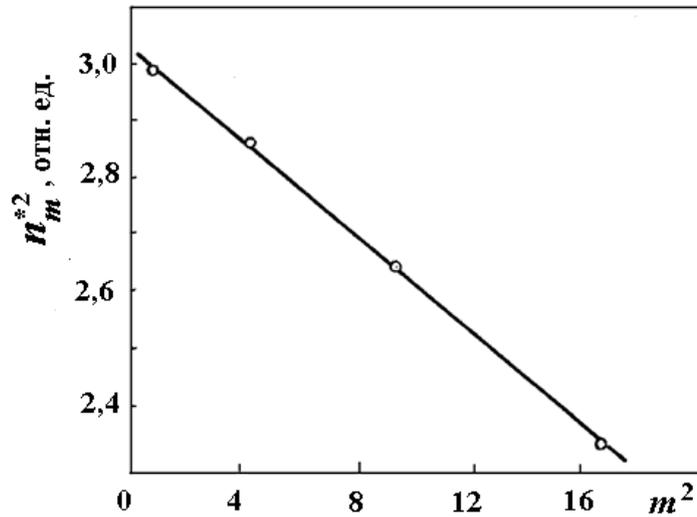


Рис. 2.8 Зависимость квадрата эффективного показателя преломления от квадрата номера моды

В результате качественной оценки экспериментальных данных измерения параметров волноводов на основе оксидов элементов III-V групп периодической системы было сделано предположение, что профиль ПП этих волноводов аппроксимируется параболическим распределением. Применялись уравнения, позволяющие рассчитывать параметры волноводов с ассиметричным и ограниченным параболическим профилем ПП.

В случае волноводов с симметричным параболическим распределением ПП использовались волновые функции в виде полиномов Эрмита

[160]. Для волноводных слоев с асимметричным распределением ПП данный подход дает значительное расхождение с экспериментальными результатами, поскольку для волновых функций в виде полиномов Эрмита условия непрерывности тангенциальных компонент электрического и магнитного полей на границе волновода с покровной средой ( $E_y|_{x=0}$  и  $H_z|_{x=0}$ ) выполняются приближено и противоречат друг другу. Одним из решений уравнения, записанного в виде уравнения параболического цилиндра является функция Уиттекера [160].

$$\frac{d^2 E_y}{d^2 \xi^2} + \left( \frac{\xi^2}{2} + a \right) E_y = 0, \quad (2.9)$$

$$\text{где: } \xi = x \sqrt{\frac{2n_0 \sqrt{2\Delta}}{x_0}}; \quad a = \frac{-K(n_0^2 - n_m^{*2})}{2n_0 \sqrt{2\Delta}}; \quad \Delta = \frac{n_0 - n_2}{n_0}.$$

Используя известные решения для покровной среды и сшивая тангенциальные составляющие полей на границе волновода ( $x = 0$ ) с покровной средой, получаем дисперсионное уравнение асимметричного волновода с параболическим распределением ПП

$$\frac{2}{\sqrt{V(\alpha - \beta_m)}} = - \frac{\Gamma\left(\frac{1}{4} + \frac{a}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{4} + \frac{a}{2}\right)}, \quad (2.10)$$

$$\text{где: } V = Kh\sqrt{2n_0\Delta n_0}; \quad \beta_m = \frac{(n_0^{*2} - n_m^{*2})}{2n_0\Delta n_0}; \quad \alpha = \frac{(n_0^2 - n_2^2)}{2n_0\Delta n_0} - \text{нормированные тол-}$$

щина, постоянная распределения и параметр асимметрии.

Численный результат уравнения (2.9) показал, что в асимметричном параболическом волноводе спектр мод, оставаясь эквидистантным, значительно отличается от спектра нечетных мод симметричного волновода при условиях  $\alpha \approx \beta_m$  и  $V \approx 1$ , означающем слабую асимметрию профиля ПП и малую толщину волновода, соответственно.

Для волновода с ограниченным асимметричным параболическим профилем ПП волновое решение в виде функции Уиттекера не удовлетворяет условиям непрерывности на границе с подложкой. В качестве решения берется линейная комбинация функций Куммера [160], в результате сшивания составляющих полей в покровной среде, волноводе и подложке, получаем дисперсионное уравнение

$$\left(P_2 - \frac{\hbar^2}{2}\right) M\left(\frac{1}{4} - \frac{V\beta_m}{4}; \frac{1}{2}; \frac{\hbar^2}{2}\right) + \left(\frac{1}{2} - \frac{V\beta_m}{4}\right) \hbar M\left(\frac{5}{4} - \frac{V\beta_m}{4}; \frac{3}{2}; \frac{\hbar^2}{2}\right) + P_1 \left[\left(1 - \frac{\hbar^2}{2} + P_2 \hbar\right) M\left(\frac{3}{4} - \frac{V\beta_m}{4}; \frac{3}{2}; \frac{\hbar^2}{2}\right) + \left(\frac{1}{3} - \frac{V\beta_m}{4}\right) \hbar^2 M\left(\frac{7}{4} - \frac{V\beta_m}{4}; \frac{5}{2}; \frac{\hbar^2}{2}\right)\right] = 0 \quad (2.11)$$

В общем случае уравнение (2.11) решается численными методами. При выполнении соотношения  $V \cdot (h/x_0)^2 \gg 1$ , когда третий аргумент функции Куммера достаточно велик, уравнение (2.11) переходит в уравнение для функции Уиттекера (2.10). На рис. 2.9 приведены расчетные распределения показателя преломления в пленках для волновых функций в виде функций Уиттекера и Куммера при различных соотношениях параметра  $V$  и  $(h/x_0)^2$ .

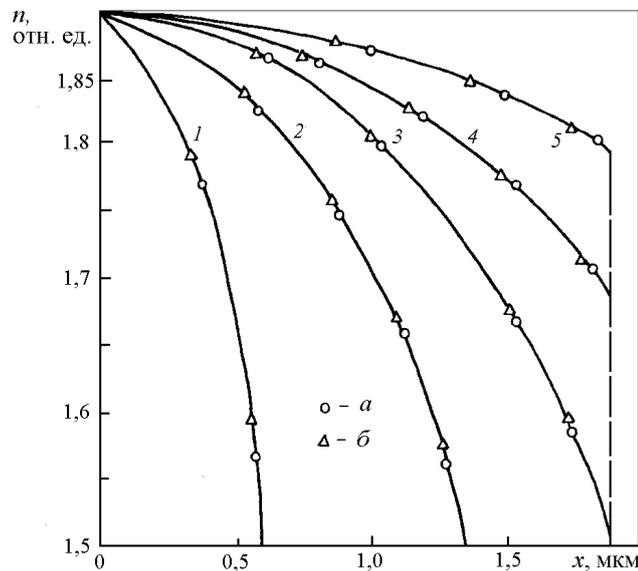


Рис. 2.9 Распределение показателя преломления в волноводах для решений в виде функций Уиттекера (а) и Куммера (б) при различных значениях параметров  $V$  и  $(h/x_0)^2$ : 7,1 и 1(1); 16,6 и 1(2); 22,8 и 1(3); 45,5 и 0,26(4); 64,5 и 0,132(5)

Наблюдается расхождение в значениях  $n_m^*$  ассиметричного и ограниченного параболического профилей при увеличении скачка показателя преломления на границе пленки с подложкой, т.е. при уменьшении параметра  $(h/x_0)^2$ . Отличие спектров мод увеличивается также при уменьшении нормированной толщины пленки  $V$ .

Профили распределения необычного показателя преломления ( $n_e$ ) восстанавливаются также по спектрам  $n_m^*$  и в протонированном  $\text{LiNbO}_3$  хорошо

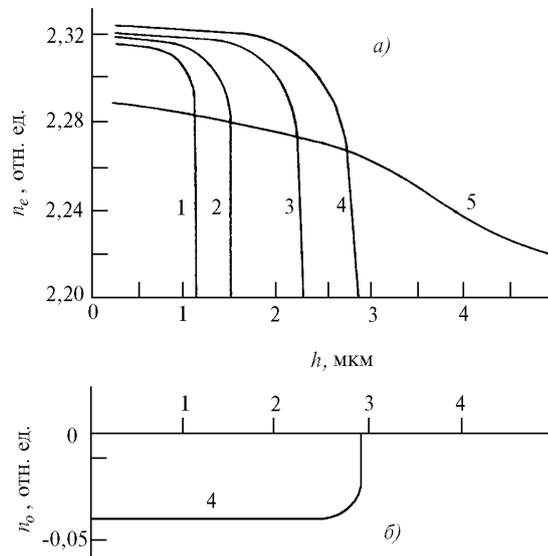


Рис. 2.10 Распределение необычного (а) и обычного (б) показателей преломления по глубине в протонированном  $\text{LiNbO}_3$  при различных температурах предварительного (1–3) и после протонирования отжига (5) в среде кислорода (К): 1173 (1, 2); 673 (5); время протонирования, ч: 2 (3); 4 (4); время отжига, ч: 1 (2); 3 (3); 0,5 (5)

аппроксимируются ступенчатой функцией с  $\Delta n_e = 0,126$  отн. ед. (рис. 2.10) [120, 169, 143, 144]. Такой характер распределения в глубь протонированных  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  согласуется со ступенчатым профилем  $n_{H^+} = f(x)$  [120]. Затухание волнового света в слоях находится в пределах 0,5 – 1,0 дБ/см, что подтверждается оптическую однородность протонированных слоев и исключается фазовое расслоение. Повышение фоторефракции и аномальное вол-

новодное распространение мощных световых потоков в таких протонированных слоях указывает на особое состояние материала с протонсодержащей подрешеткой [120, 130, 143, 144]. Длительная выдержка на воздухе при  $250^\circ\text{C}$

протонированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$   $x$ - и  $z$ -срезов к видимым изменениям в модифицированном слое не приводит. Увеличение температуры отжига до  $400^\circ\text{C}$  связано с трансформацией ступенчатого профиля  $n_e$  в гауссов (рис. 2.10, кривая 5).

ИК-спектрометрические исследования. Метод ИК-спектрометрии использовался для количественного исследования структуры и обнаружения отдельных атомных группировок в приповерхностных слоях в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  и  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  и нанесенных из пленкообразующих растворов оксидных пленок при разных режимах термообработки. Для измерения ИК-спектров отражения и пропускания использовались спектрофотометры SPECORD M 80 и UR-10. Все измерения производились относительно воздуха в диапазоне длин волн  $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$ .

Исследуемая подложка с пленкой помещалась в держатель образца с отверстием 10 мм. В окно сравнения спектрофотометра помещался аналогичный держатель, снабженный диафрагмой с таким же отверстием. Центры отверстий располагались строго по оси окон спектрофотометра. Подложки с пленкой перед снятием спектров подвергались тщательной очистке с помощью этилового спирта. После промывки спиртом подложка протиралась мягкой безворсовой тканью.

В последнее время параметры нарушенных и протонированных слоев определяются на основе данных КР- и ИК-отражения, которые дополняют друг друга, показывают степень деформации кристаллической решетки в слое и объеме. Характерное уменьшение коэффициента ИК-отражения в области частот  $500\text{--}900\text{ см}^{-1}$  связывается [161–163] с механическим повреждением поверхности и появлением в приповерхностной области нарушенного слоя. Эти спектральные изменения имеют непосредственную связь с деформационными колебаниями структурных элементов и возрастанием механических напряжений в слое [164]. В КР-спектрах от кристаллов с нарушенными

и протонированными слоями появляются новые, запрещенные правилами отбора полосы. Так, в нарушенных слоях  $\text{CdF}_2$  отношение  $J(400 \text{ см}^{-1})/J(330 \text{ см}^{-1})$  линейно возрастает с увеличением степени повреждения.

Спектроскопия инфракрасного отражения. ИК-спектроскопия часто используется для исследований полупроводниковых многослойных структур, где характерной особенностью является наличие резонансов между интерферирующимися пучками, которые отражаются от границ раздела слоя с воздухом и объемом. Период биений отражений выражается формулой

$$L_{\text{б}} = \frac{1}{2\sqrt{n_j^2 - \sin^2 \theta_{\text{ИК}}}} h \quad (2.12)$$

Изменение симметрии исходной кристаллической решетки в приповерхностном слое при протонировании проявляется в нарушении правил отбора для ИК-спектров и появлении новых линий. Так, в образцах  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  наибольшие изменения наблюдаются в области  $100\text{--}400 \text{ см}^{-1}$  и связаны с искажениями октаэдров [144, 165]. В области  $3600\text{--}3450 \text{ см}^{-1}$  коэффициент отражения испытывает интенсивное уменьшение, хотя, согласно теории остаточных лучей [166] в LO–TO-зазоре полярного оптического фонона коэффициент отражения должен приближаться к единице. В последнем случае можно провести аналогию с эффектом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). В протонированных кристаллах роль призмы 1' играет воздух; сам слой – воздушного зазора 2', где происходит затухание на O–H-валентных колебаниях, и имеется достаточно резкая граница с объемом 3', на которой возбуждаются поверхностные поляритоны (рис. 2.6). В LO-TO-зазоре полярного колебания OH групп система воздух – слой – объем удовлетворяет условию  $\varepsilon_2 > \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2$ ;  $\varepsilon_2 < 0$ , что обуславливает мнимый характер амплитуды распространяющейся на границе воздух–слой волны [161].

Поляризационные исследования ИК-отражения в области  $3600\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  показывают зависимость частот линий с инверсией интенсивности от угла между плоскостью падения и направлением ИК-излучения (рис. 2.11). Это дает основание предположить, что поляритонные возбуждения, ответственные за аномалии в спектрах ИК-отражения обнаруживают качества волноводных пластиночных поверхностных поляритонов [166]. Волноводные поляритоны, как и волноводные моды, экспоненциально затухают в смежных от слоя средах и в отличие от пластиночных существуют в  $p$ - и  $s$ -поляризациях. Их дисперсия характеризуется большим количеством ветвей и занимает частотный диапазон справа от линии света и вне области LO–TO расщепления фонона. Для исследования дисперсии поверхностных (пластиночных и волноводных) поляритонов используются как метод НПВО [163], так и КР [166].

Зависимость структуры полосы поверхностных поляритонов от поляризации падающего излучения позволяет отнести составляющие ее линии к определенному типу возбуждений. Так, линии  $3490$  и  $3526\text{ см}^{-1}$  в протонированном  $\text{LiNbO}_3$  следует отнести к пластиночным поляритонам, соответствующим флуктуациям поля с мнимой компонентной волнового вектора и являющихся, в свою очередь, суперпозицией поверхностных поляритонов, локализованных на границах слоя. Линии  $3483$  и  $3510\text{ см}^{-1}$  можно отнести к волноводным поляритонам. Если линии  $3490$  и  $3483\text{ см}^{-1}$  обусловлены валентными колебаниями ОН групп с междоузельными протонами, то линии  $3526$  и  $3510\text{ см}^{-1}$  с протонами в местах  $V_{\text{Li}^+}^-$ . Первые из них не имеют строгой ориентации, вторые направлены перпендикулярно  $Z$ -оси.

Детальная корреляция структурных перестроек со спектральными изменениями сдерживается отсутствием данных по спектрам поверхностных поляритонов протонированных слоев. Проведены лишь исследования дис-

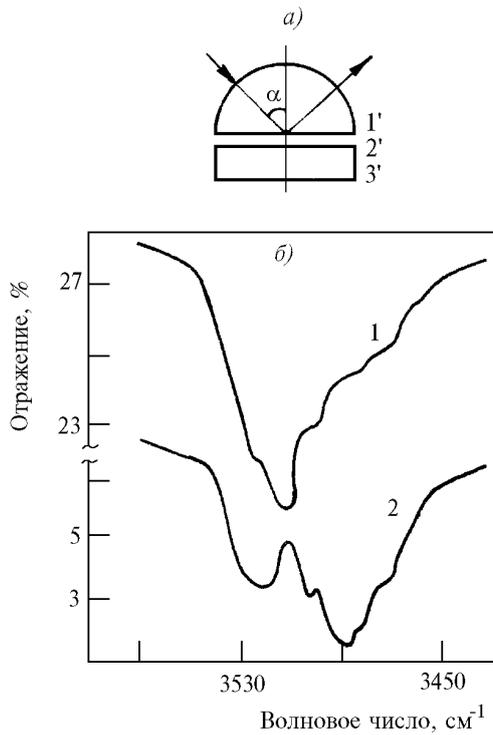


Рис. 2.11 Схема измерения (а) и спектры ИК-отражения (б)  $\text{LiNbO}_3$  z-среза, обработанного в расплаве  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  при разных углах между вектором ИК-излучения и Z-осью:  $90^\circ$  (1);  $0^\circ$  (2);  $\alpha = 20^\circ$ ; 1' – призма; 2' – воздух; 3' – образец.

персии поверхностных поляритонов в  $\text{LiNbO}_3$  в области спектра решеточных колебаний, где проникновение ИК-излучения удовлетворяет возбуждению поверхностных поляритонов [167].

Из экспериментальных зависимостей полуширины линии поверхностных поляритонов от волнового вектора протонно-легированных кристаллов с достаточной надежностью оценивается глубина слоев и такой способ имеет более широкую область применения по сравнению с ВКБ-методом. Зависимость глубины слоев от

полуширины линии волноводных поляритонов имеет вид [168]

$$h = KB_h \frac{\sin^2 \theta_{\text{сл}}}{\cos \theta_{\text{сл}}} (q^x)^2, \quad (2.13)$$

где 
$$K = \frac{2\pi(\epsilon_1 + \epsilon_2)c^2}{\epsilon_{02}\epsilon_{\infty 2}\epsilon_1\epsilon_2},$$

$c$  – скорость света в вакууме;  $\epsilon_{02}$ ,  $\epsilon_{\infty 2}$  – статическая и динамическая диэлектрические проницаемости среды 2 (рис. 2.6). После калибровки на эталонных образцах с известной толщиной с высокой точностью определяется глубина протонирования.

Комбинационное рассеяние света на поверхностных и волноводных поляритах. Падающий на среду с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon(\omega)$  свет  $(E_i, k_i)$  претерпевает неупругое рассеяние. Законы сохранения энергии и импульса соответственно будут

$$E_i = E_3 + E; \quad K_i = K_3 + q. \quad (2.14)$$

С учетом связи между частотой и волновым вектором света в среде  $k = (E/c)/\varepsilon(\omega)^{1/2}$  соотношение для дисперсии  $E(q)$  имеет вид:

$$\frac{c^2 q^2}{e E_i^2} = \frac{E^2}{E_j^2} + B_h \left(1 - \frac{E}{E_i}\right) \sin^2 \frac{\theta_p}{2} \quad (2.15)$$

Из зависимости (2.15) при  $\varepsilon(\omega) = \text{const}$  видно, что методом спектроскопии КР можно исследовать поверхностные поляритоны с волновым вектором вплоть до  $q_{\text{max}} \cong (2E_i/c)/\sqrt{\varepsilon}$ . Наиболее информативно исследование дисперсии поверхностных поляритонов при малых углах падающего лазерного света ( $\theta_p \leq 4^\circ$ ). Существуют условия возбуждения поверхностных поляритонов и в тонких свободных пленках. К настоящему времени методом КР надежно зарегистрированы поверхностные фотонные поляритоны в образцах с полубесконечной геометрией, ветви поверхностных пластиночных и волноводных поляритонов в тонких пластинах [166]. Пики волноводных поляритонов появляются в точках пересечения дисперсионных кривых с почти вертикальными траекториями для каждого значения  $\theta_p$ .

Поляризационная ИК-спектроскопия. Для исследования протон- и дейтерийсодержащих центров в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  и  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  использовалась поляризационная ИК-спектроскопия в области  $1600 \div 4000 \text{ см}^{-1}$ . Все измерения проводились относительно воздуха. Для этих целей использовался спектрофотометр SPECORDM 80. Исследуемый кристалл помещался в дер-

жатель образца с отверстием 10 мм. В окно сравнения спектрофотометра помещался аналогичный держатель, снабженный диафрагмой с таким же отверстием. Центры отверстий располагались строго по оси окон спектрофотометра. Кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  перед снятием спектров подвергались тщательной очистке в этиловом спирте. После промывки спиртом образцы протирались батистовой салфеткой. Поляризатор SPECORDM 80 обеспечивал степень поляризации до 98 %. Ориентированная фиксация образцов в держателе давала определенную ориентацию исследуемой поверхности. Значения углов поляризации варьировались от 0 до  $90^\circ$  с дискретностью 5, 10 и  $15^\circ$ . Вектор изменения дипольного момента протон- и дейтерий-содержащих центров в исследуемых оксидных кристаллах совпадал по направлению с направлением междерных расстояний O–H и O–D. Ориентация дефектных центров с заметной полосой поглощения ставилась в соответствие с вектором изменения дипольного момента, который был параллелен компоненте вектора электромагнитного поля поляризованного излучения [169–171]. При наименьшей интенсивности данной полосы поглощения вектор изменения дипольного момента и компонента вектора электрического поля излучения перпендикулярны.

Оптическая спектроскопия. Спектральные характеристики пленок в видимой области спектра получали на спектрофотометре SPECORD M40. Методика получения спектров особенностей не имела. Все измерения проводились относительно воздуха. В канал луча сравнения спектрофотометра помещалась диафрагма с отверстием, которое по диаметру равнялось отверстию держателя образца. Образец перед помещением его в прибор промывался этиловым спиртом и протирался мягкой безворсовой тканью.

## 2.2 ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОЯХ

### 2.2.1 Рентгеноструктурный анализ

Изучение фазового состава в системе  $\text{LiNbO}_3\text{--HNbO}_3$  предпринималось неоднократно С.Е. Rice и J.L. Jackel [14, 124] для определения числа возможных конечных продуктов ионного обмена  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  и возможных устойчивых состояний. Для этого использовался порошкообразный  $\text{LiNbO}_3$  (диаметр зерна 5 мкм) и различные протонирующие агенты. Изменения в системе регистрировались с помощью рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Методами аналитической химии определялся параметр  $x$  для  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$ . В приповерхностных протонсодержащих слоях отличие удельных объемов приповерхностной фазы  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  и кристалла неизбежно приводит к образованию трещиноватости, которая является местом зарождения фазы  $\text{HNbO}_3$ . Образование последней в трещинах приводит к дополнительному расклинивающему эффекту и соответственно, значительному возрастанию толщины неупруго напряженной глубокой приповерхностной области. Все это требовало проведение рентгенодифракционных исследований в области малых углов отражения и тщательным анализом появляющихся рефлексов и саттелитов.

Тонкая кристаллическая структура  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  в объёме и модифицированных слоях исследовалась методами рентгеновского анализа на дифрактометре ДРОН-3 в  $\text{CuK}_\beta$ - и  $\text{CrK}_\beta$ -излучениях с доориентацией на гониометре каждой плоскости отражения. Глубину отражающего слоя определяли из выражения [172]

$$h = \frac{\ln J_0 / J}{\mu} \cdot \frac{\sin \alpha \cdot \sin (2\theta - \alpha)}{\sin \alpha + \sin (2\theta - \alpha)}, \quad (2.16)$$

где  $\mu$  и  $\alpha$  – коэффициент поглощения и угол падения соответственно рентгеновских лучей;  $J_0/J = 0,75$ . Использование  $\text{K}_\beta$ -излучений позволило с высоким разрешением определить дифракционные плечи и провести качественный

фазовый анализ. Размеры блоков находили аппроксимацией линий с использованием гауссовой формы и анализа отношения их интегральных интенсивностей с использованием энергии экстинкции [173].

Проведенный по серии рентгенограмм модифицированных кристаллов качественный фазовый анализ показал присутствие рефлексов, индуцируемых в гексагональной установке и соответствующих фазе  $\text{LiNbO}_3$  с пространственной группой  $R3c$  и появлением новых рефлексов (рис. 2.12), смещенных в малоугловую область. Новые рефлексы наблюдаются как около линий фазы  $\text{LiNbO}_3$ , так и вблизи малых углов рассеяния.

Результаты расчета параметров решетки исходной и новой фаз в модифицированных слоях на  $\text{LiNbO}_3$  представлены в табл. 2.2.

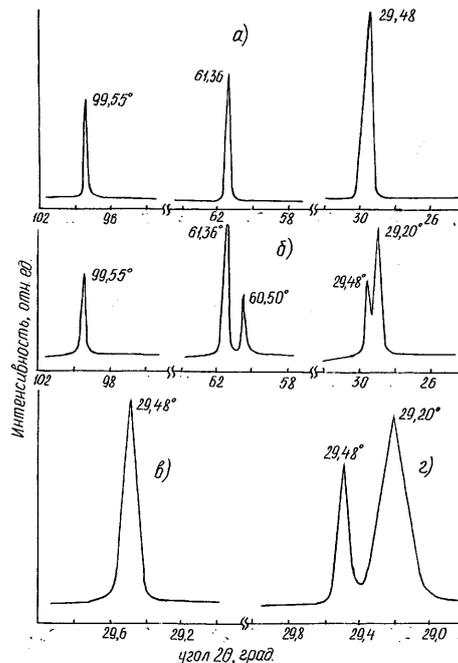


Рис. 2.12 Рентгенодиффрактограммы  $\text{LiNbO}_3$  с плоскостью (104) до (а, в) и после (б, г) модифицирования в расплаве  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  при  $240^\circ\text{C}$

Из табл. 2.2 видно, что симметрия новой  $\text{HNbO}_3$  фазы ниже, а параметры элементарной ячейки значительно больше. На основании полученных данных можно говорить о топотактическом механизме поэтапных фазовых переходов и формированием модулированных наноструктур, заключающийся

в специфике неупругой поверхностной деформации и упругих напряжений, вызывающих, с одной стороны, фазовый переход от исходного к кислотному соединению при концентрации протонов  $> 10^{22} \text{ см}^{-3}$  (для  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$ ) и с другой – топотактический ионный обмен, способствующий обратимым ромбоэдрическим перестройкам. В результате фазовый переход сопровождается механическим разрушением, топотактический ионный обмен – созданием протонной сверхрешетки с заторможенными приповерхностными напряжениями. При преобразовании  $\text{LiNbO}_3$  в  $\text{HNbO}_3$  наблюдается общее увеличение объема на 5,23 %, при увеличении на 4,97 % в  $a_{\text{hex}}$  направлении ( $\langle 110 \rangle$  для кубической сингонии) и снижение на 4,49 % вдоль  $c_{\text{hex}}$ .

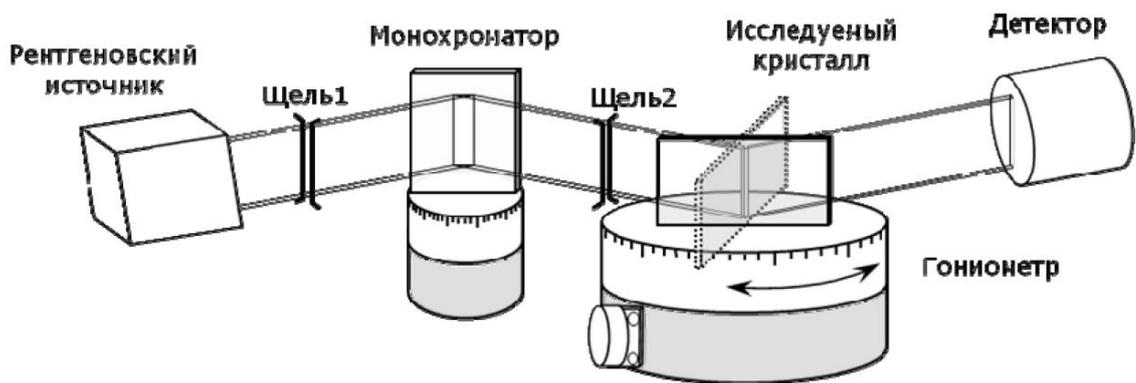


Рис. 2.13 Схема двухкристального дифрактометра

Фазовый анализ состава и параметры, полученных модифицированных слоев, был выполнен на высокоразрешающем двухкристальном рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ 1 используя  $\text{Cu } (K_\alpha)$  излучение. На рис. 2.13 представлена схема двухкристального спектрометра, который позволяет измерять в режиме отражения кривые качания в широком угловом интервале отклонения от угла Брэгга. В качестве монохроматора использовался монокристалл  $\text{Si } (111)$ . При проведении измерений монохроматор и исследуе-

мый образец устанавливались параллельно друг относительно друга, что способствовало минимальной расходимости отраженных рентгеновских лучей.

Съемка кривой качания осуществлялась методом углового сканирования исследуемого образца вокруг брэгговского угла  $\Theta_{Br}$ .

Таблица 2.2 - Параметры элементарной ячейки в протонообменных слоях  $\text{LiNbO}_3$

Фаза	Параметр				
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	объем эл.яч, $\text{Å}^3$	$c/a$
$\text{LiNbO}_3$ ромбоэдрическая $R3c$ (объем)	5,147	13,854	-	317,844	2,689
$\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$ ромбоэдрическая (слой)	5,159	13,874	-	319,789	2,692
$\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$ ромбическая (слой)	5,1493	13,8490	10,2884	783,686	2,6895
$\text{HNbO}_3$ кубическая $Im\bar{3}$	7,645	-	-	446,820	-

Дифракционные пики после протонно-ионного обмена сдвигались в область меньших углов и наблюдалось их уширение, что указывает на возникающие напряжения в модифицированных слоях и увеличение параметров элементарной ячейки. Относительная величина изменения параметров решетки определялась из выражения

$$\varepsilon = \frac{a' - a}{a} = -\text{ctg}\theta \cdot \Delta\theta, \quad (2.17)$$

полученного дифференцированием по углу  $\theta$  формулы Вульфа–Брэгга с учетом постоянной длины волны рентгеновского излучения. Параметры протоно-обменных слоев  $\text{LiNbO}_3$   $x$ -среза приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3 - Параметры протонообменных слоев  $\text{LiNbO}_3$   $x$ -среза

	Фаза на поверхности	$x$	$\varepsilon, \times 10^{-3}$	$\Delta n_e$
$\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$ -ромбоэдр. (110)	$\alpha$	$\approx 0,12$	1,1	0,0185
	$\beta_1$	0,43 – 0,52	3,6	0,105
	$\beta_2$	0,52 – 0,64	8,6	0,11

Эффективная толщина образующейся новой фазы определена методом скользящего пучка [172]. Заметные дифракционные максимумы новой фазы, наблюдающиеся в углах скольжения от  $5^\circ$  до  $6^\circ$ , соответствуют отражающему слою глубиной  $0,9 \div 1,0$  мкм. Из волноводных исследований глубина модифицированного слоя на этих образцах составляла 1,42 мкм, что показывает хорошее соответствие данных. Расхождение глубины связано, по-видимому, с неточностью ориентации обрабатываемой поверхности. При использовании дополнительных уточнений возможно установление значений разориентации поверхности.

Полученная в [14, 121, 124] приблизительная фазовая диаграмма системы  $\text{LiNbO}_3\text{--HNbO}_3$  содержит достаточно большое количество критических точек (см. рис. 1.5 в главе 1). Это делает практически непредсказуемым поведение системы в представляющем максимальный практический интерес интервале  $0,4 \leq x \leq 0,75$ . В области  $x \leq 0,75$  каждая из наблюдаемых фаз ( $\alpha$ ,  $\alpha + \beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta''$ ,  $\beta'''$ ) имеет характер твердого раствора и тесно связана с различной степенью упорядочения протонной подрешетки. При  $x \geq 0,75$  обнаруживается кубическая  $\text{HNbO}_3$ . При этом авторы [121, 174] не учитывали возможности образования протонсодержащих центров различных типов и не высказывали никаких предположений о возможном упорядочении в подсистеме ( $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$ ). Необходимо рассмотреть возможные причины существования ряда метастабильных фаз в системе  $\text{LiNbO}_3\text{--HNbO}_3$ , которые связаны с наблюдаемой нестабильностью оптических характеристик модифицированных слоев [175]. В главе 3 будет показано, что существует еще одна фаза, связанная с переходом протонсодержащих центров, вовлеченных в водородную связь в центры компенсаторы  $\bar{V}_{\text{Li}}$  при температуре  $(290 \pm 15)^\circ\text{C}$ . «Истинным» твердым раствором, по-видимому, является фаза для  $0 < x < 0,12$ , когда примесный  $\text{H}^+$  достаточно «разбавлен» фазой  $\text{LiNbO}_3$ , что практически исключает их взаимное влияние. При изменении внешних условий и достаточно высокой

подвижности  $H^+$  в области  $x \sim 0,5$  должно быть не менее двух переходящих друг в друга метастабильных фаз [121]. Фазы  $\alpha$  и  $\alpha + \beta$  можно отождествить со статически разупорядоченным твердым раствором  $Li_{1-x}H_xNbO_3$ , а фазу  $\alpha + \beta$  – частично упорядоченной на фоне протонной разупорядоченности. С дальнейшим увеличением концентрации  $H^+$  система теряет устойчивость и происходит образование упорядоченных фаз с увеличением объема элементарной ячейкой. Чередование атомов Li и H вдоль оси  $Z$   $Li_{1-x}H_xNbO_3$  при неизменных положениях атомов Nb сопровождается образованием четырех комбинаций: LiННН, НLiНН, ННLiН, НННLi. Сопряжение увеличенных по объему элементарных ячеек «голова к хвосту» должно приводить к четырем весьма похожим и отличающимся только порядком чередования атомов Н и Li структурам. Такие структуры можно отождествить с фазами  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta''$ ,  $\beta'''$ . С другой стороны, известно [176], что организация решеточной структуры начинается с формирования подрешетки тех атомов, которые обладают максимальным радиусом силового поля ( $R_{\Pi}$ ). Порядок встраивания последующих подрешеток определяется величиной  $R_{\Pi}$  для атомов, входящих в соединение. Расчеты показывают [177], что максимальным  $R_{\Pi}$  обладает  $H^+$  ( $R_{\Pi} = 63400 \text{ \AA}$ ). В любом соединении протоны создают собственную гексагональную подрешетку.

### 2.2.2 Нейтронная дифрактометрия

Нейтроннографические исследования проводились при помощи 16-детекторного нейтронного дифрактометра Института физики металлов УрО РАН. В качестве монохроматора использовался монокристаллический Ge с отражающей плоскостью (111). Длина волны монохроматического пучка нейтронов  $1,62 \text{ \AA}$ . На рис. 2.14 изображены нейтронограммы от помещенных в алюминиевые пеналы равных количеств исходного и протонированного порошков ( $d_{\text{зерна}} = 5 \text{ мкм}$ ), на которых видно существенное возрастание фона после модифицирования порошкообразного  $LiNbO_3$  в расплаве бензой-

ной кислоты при  $240^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч. Возрастание фона обусловлено некогерентным рассеянием нейтронов на ядрах водорода (табл. 2.4). Возрастание фона обусловлено большой амплитудой некогерентного рассеяния тепловых нейтронов протонами.

На нейтронограммах модифицированного порошка  $\text{LiNbO}_3$  наблюдается небольшое увеличение ширины структурных брегговских рефлексов (рис. 2.14).

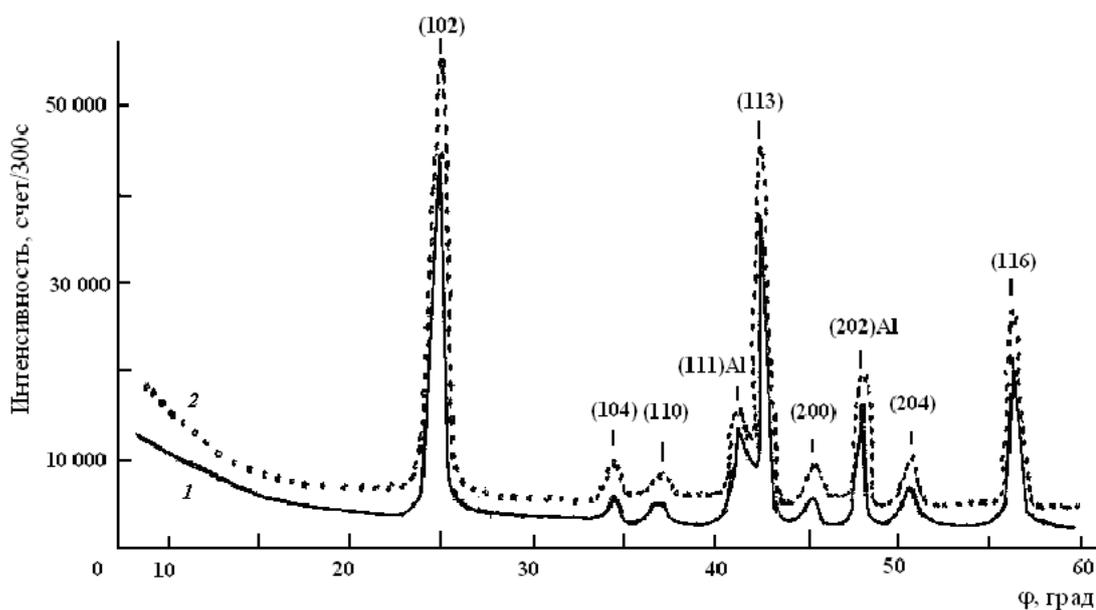


Рис. 2.14 Нейтронограммы порошкообразного  $\text{LiNbO}_3$  ( $\varnothing$  5 мм) до (1) и после обработки (2) в расплаве  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  при  $240^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч,  $\lambda_{\text{нейтр.}} = 1,62 \text{ \AA}$

Эффект уширения наиболее четко проявляется на отражениях (204) и (116) и связан с возникновением механических напряжений в тонком слое оксидного зерна после модифицирования. Из рис. 2.14 также видно, что на модифицированных образцах имеет место возрастание интегральной интенсивности рефлексов (102), (113) и (116). Это связано с упорядочением протонов по междоузлиям кристаллической решетки исходной фазы. При этом период статистической протонной волны совпадает с периодом исходной гексагональной фазы. Однако вклад протонной подрешетки в интенсивности

структурных рефлексов  $\text{LiNbO}_3$  наблюдается лишь для отдельных кристаллографических плоскостей. Это говорит о том, что симметрия протонной подрешетки выше симметрии структуры  $\text{LiNbO}_3$ .

Искажению оксидной решетки в модифицированных слоях способствует помимо рассмотренных выше причин и изменение природы химических связей. Атом кислорода, имея четыре орбитали, может образовать до четырех ковалентных связей. Однако Уэллсом [127] и J.P. Kamirnov [126] показано, что образование более двух существенно ковалентных связей редко. Таблица 2.4 - Амплитуда рассеяния тепловых нейтронов на порошкообразном  $\text{LiNbO}_3$

Рассеяние	Амплитуда рассеяния $\times 10^{12}$ , см			
	Nb	Li	O	H
Когерентное	0,71	-0,21	0,58	-0,38
Некогерентное	-	-	-	2,5

Так, в структуре рутила три А–О-связи носят преимущественно ионный, а О–Н-связи – ковалентный характер [127]. Структура  $\text{LiNbO}_3$  может быть представлена в виде совокупности соединенных вершинами октаэдров  $\text{NbO}_6$ , где каждый атом кислорода имеет две ковалентные связи Nb–О-связи, а остальные – чисто ионного типа (рис. 2.15). Замещение  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  в слое приводит к изменению характера распределения связей иона  $\text{O}^{*2-}$ , вовлеченного в протонсодержащий центр, и изменению ковалентности хотя бы одной Nb–О-связи.

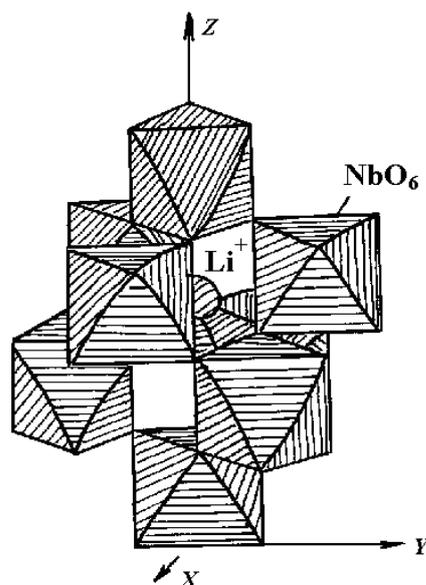


Рис. 2.15 Схема упаковки октаэдров  $\text{NbO}_6$  в  $\text{LiNbO}_3$

В уравнении (1.17) это представлено образованием ионной связи  $(\equiv\text{Nb})^+\text{O}^-$ . Изменение характера связей и их энергий образования должно привести к новой, несколько отличной от исходной, равновесной структуре в модифицированных слоях и деформации октаэдров  $\text{NbO}_6$ . В ряде случаев в модифицированных слоях может наблюдаться доменная визуально различимая неоднородность, как в  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$  ( $x = 0,011; 0,016; 0,022$ ) [178]. Соответствующие упругие деформации обуславливают квадрупольное упорядочение и образование структуры типа доменной.

### 2.2.3 Дериватография

Метод дериватографии использовался для исследования термодинамических и кинетических закономерностей протекания термической поликонденсации вещества пленок и термодеструкции продуктов разложения выделяющихся при этом органических радикалов. Образцы для дериватографии готовились следующим образом. Исследуемый пленкообразующий раствор

помещался в полиэтиленовую форму и медленно на воздухе превращался в студенистый осадок, который подвергался дериватографическому исследованию на дериватографе OG – 102 (MOM) или DERIFATOGRAPH-1500 с регистрацией ДТА-, DTG- и TG-зависимостей.

### **2.3 СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПРОТОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ**

В настоящее время принято считать, что все многообразие твердых материалов охватывается несколькими фазовыми состояниями с кристаллическими структурами, починающимися Федоровским пространственным группам. Элементарная ячейка имеет параметры, транслируя которые, можно построить достаточно реальную картину описания кристаллов, определяемую фазой по Гиббсу. Наиболее информативным для изучения кристаллической структуры из всех структурных уровней считается атомный, определяемый с помощью дифракции рентгеновских, электронных и нейтронных волн. Начинает проявляться интерес к надатомному блочно-иерархическому (БИ) строению кристаллов, играющему важную роль в понимании кристаллической структуры твердого тела [179–181]. В настоящей работе сделано отличающееся от ранее принятых описание надатомной структуры кристаллических материалов. В основу строения БИ-кристалла взята предложенная в [182] БИ-модель спирального роста решетчатых структур. В рассматриваемой модели в качестве минимального рассеивающего объема рентгеновского излучения принимается не объем элементарной ячейки кристалла, а объем первичного структурного элемента (ПСЭ) при совпадении значений теоретических и экспериментальных интенсивностей рассеяния по кинематической модели. Иерархическая упорядочная структура построена таким образом, что уровни элементов меньшего масштаба последовательно встроены в уровни с элементами большего масштаба

### 2.3.1 Особенности рассеяния рентгеновских лучей в модели кристаллов из одинаковых рассеивающих центров

Рентгеноструктурный анализ является инструментальным методом установления строения кристаллов с помощью упругого (когерентного) рассеяния рентгеновских электромагнитных волн этими кристаллами. При этом используется способность рентгеновских лучей рассеиваться электронами.

Классическое описание взаимодействия рентгеновского излучения с атомами вещества начинается с рассеяния электромагнитной плоско поляризованной волны на свободном электроны. Если плотность одинаковых рассеивающих центров в объеме  $V$  задана функцией  $\rho(\vec{r})$ , то суммарная амплитуда от всего объема рассеивающих центров запишется как [183, 184]

$$A(\vec{S}) = \sum_j^N f_j(\vec{S}) e^{i\Delta\varphi}, \quad (2.18)$$

где разность хода между двумя лучей  $\Delta\varphi = 2\pi(\vec{S} \vec{r}_j)$ , где  $\vec{S} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{\lambda}$  – вектор рассеяния,  $\vec{r}_j$  – радиус-векторы рассеивающих центров,  $f_i(\vec{S})$  – амплитуда когерентного рассеяния  $j$ -м центром,  $i = \sqrt{-1}$ .

Тогда, исходя из уравнения (2.18) амплитуда лучей, рассеянных атомом с учетом принятого допущения, что электроны атома рассеивают, как свободные электроны запишется в виде

$$A(\vec{S}) = \sum_{j=0}^{z-1} E_j(\vec{S}) e^{2\pi i(\vec{S} \vec{r}_j)}, \quad (2.19)$$

где  $E_j(\vec{S})$  – амплитуда лучей, рассеянных  $j$ -ым электроном,  $z$  – атомный номер элемента.

Атомную функцию рассеяния  $F_j(\vec{S})$  можно записать в виде

$$f(\vec{S}) = \sum_{j=1}^{z-1} e^{2\pi i(\vec{S} \vec{r}_j)} \approx \frac{E_a}{E_0}, \quad (2.20)$$

Кристалл можно рассматривать как систему, построенную из элементарных ячеек, бесконечно повторяющихся в трех декартовых координатах. Амплитуду волны, рассеиваемой кристаллом, вычисляют через сумму волн, рассеиваемых всеми его элементарными ячейками [185]. Уравнение волны, рассеянной элементарной ячейкой, которое по аналогии с атомным фактором мы будем называть структурным фактором, записывается в виде суммы

$$F(\vec{H}) = \sum_j^n f_j(\vec{H}) e^{2\pi i(\vec{H}\vec{R}_j)}, \quad (2.21)$$

где  $\vec{R}_j$  – положение  $j$ -го атома в элементарной ячейке кристалла,  $\vec{H}$  – вектор узла обратной решетки, перпендикулярный некоторому семейству плоскостей ( $hkl$ ) в решетке, причем длина его связана с межплоскостным расстоянием этого семейства ( $d_{hkl}$ ) соотношением

$$\vec{H} = \frac{n}{d_{hkl}}, \quad (2.22)$$

где  $n$  – порядок отражения (целочисленные числа 1, 2, 3 и т. д.).

Исходя из условия получения интерференционного максимума лучей, рассеянных кристаллом  $\vec{H} = \vec{S} - \vec{S}_0/\lambda$  можно получить скалярное уравнение:

$$\frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{n}{d}, \quad (2.23)$$

откуда получают уравнение Вульфа-Брегга [184–187]

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (2.24)$$

Расшифровка атомной структуры кристалла включает: установление размеров и формы его элементарной ячейки; определение принадлежности кристалла к одной из 230 федоровских (открытых Е. С. Федоровым) групп симметрии кристаллов; получение координат базисных атомов структуры. Первую и частично вторую задачи можно решить методами Лауэ и качания или вращения кристалла. Окончательно установить группу симметрии и ко-

ординаты базисных атомов сложных структур возможно только с помощью сложного анализа и трудоёмкой математической обработки значений интенсивностей всех дифракционных отражений от данного кристалла. Конечная цель такой обработки состоит в вычислении по экспериментальным данным значений электронной плотности  $\rho(x, y, z)$  в любой точке ячейки кристалла с координатами  $x, y, z$ . Периодичность строения кристалла позволяет записать электронную плотность в нём через Фурье ряд:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)], \quad (2.25)$$

где  $V$  — объём элементарной ячейки,  $F_{hkl}$  — коэффициенты Фурье, которые в рентгеноструктурном анализе называются структурными амплитудами.

### 2.3.2 Приближения теорий рассеяния при определении максимумов электронной плотности

Главной задачей, решаемой структурными методами, является определение максимумов функции электронной плотности, то есть определение в пределах элементарной ячейки усредненной периодической решетки. Это достигается расчетом структурных амплитуд и сравнением с экспериментально измеренными интенсивностями дифракционных максимумов. В действительности существует много причин, не позволяющих точно определить интенсивность рассеяния для любого положения кристалла. При совершенных экспериментальных условиях дифракционный пик представляет из себя распределение интенсивности в некотором объеме пространства, а не в точке и можно лишь измерить некоторую среднюю максимальную величину. Кроме того, все кристаллы состоят из большого количества крупных разориентированных блоков и формула для расчета интегральной интенсивности не позволяет использовать их размеры больше  $10^{-4}$  мм. Вычисляют небольшие интегральные интенсивности дифракционных максимумов, обусловленных

небольшими размерами кристаллитов, конечной шириной максимумов, непериодичностью рассеивающих центров, большой сходимостью пучка и т.п.

Для нахождения интегральной интенсивности используют приближения кинематической и динамической теорий отражения. При расчете теоретической интенсивности от поликристаллических веществ используют модель мозаичного кристалла, состоящего из мелких ( $10^{-4}$  мм) слегка разориентированных и бездефектных блоков. При больших размерах кристаллов нельзя пренебрегать взаимодействием падающих и рассеянных волн и используется динамическая теория [179, 180, 183, 188]. В случае средних блоков используют кинематическую теорию с поправками на поглощение за счет дифракции (экстинкции). Структурные первичные исследования обычно проводят на кристаллах близких по строению к идеально мозаичным и при изучении структуры основываются на данных кинематической теории. Выражения интегральных интенсивностей в кинематической и динамической теориях соответственно имеют вид

$$I = I_0 \frac{e^2}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \frac{\lambda^3}{V_{\text{я}}^2} |F|^2 A(\theta); \quad (2.26)$$

$$I = I_0 \frac{8}{3\pi} \frac{e^2}{m c^2} \frac{1 + \cos 2\theta}{2 \sin 2\theta} \frac{\lambda^2}{V_{\text{я}}} |F|, \quad (2.27)$$

где  $\lambda$  – длина волны рассеяния,  $V_{\text{я}}$  – объем рассеяния,  $F$  – функция атомного рассеяния,  $I_0$  – интенсивность нулевого пучка,  $e$  – заряд электрона,  $m$  – масса электрона,  $\theta$  – угол дифракционного пика.

Кристаллы, несмотря на многие ухищрения, дают экспериментальные значения интегральных интенсивностей, существенно отличающихся для кинематической и динамической теорий. В поликристаллах хорошее согласие наблюдается для слабых рефлексов, рассчитанных по кинематической теории. Плоскостей с более плотной упаковкой атомов и гораздо большими зна-

чениями интенсивностей рассеяния от них намного больше. Поэтому расчет интегральных интенсивностей при дифракции на кристаллах необходимо проводить, базируясь на несколько иных принципах описания вещества.

Рассмотрим факторы влияния на интегральную интенсивность дифрагированного пучка в кристаллах. В рамках как кинематической, так и динамической модели считается, что рассеяние происходит от бесконечного ряда плоскостей с непрерывной и слабо меняющейся электронной плотностью. В блочно-иерархических кристаллах [120, 189] полагается суперпозиция областей с повышенной электронной плотностью. Размеры и форма этих областей не могут быть описаны теми видами элементарных ячеек, которые используются при расчете интегральной интенсивности дифракционных максимумов.

На рис. 2.16, *a* приведены зависимости интегральных интенсивностей, рассчитанных для кинематической (1) и динамической (3) теорий. Экспери-

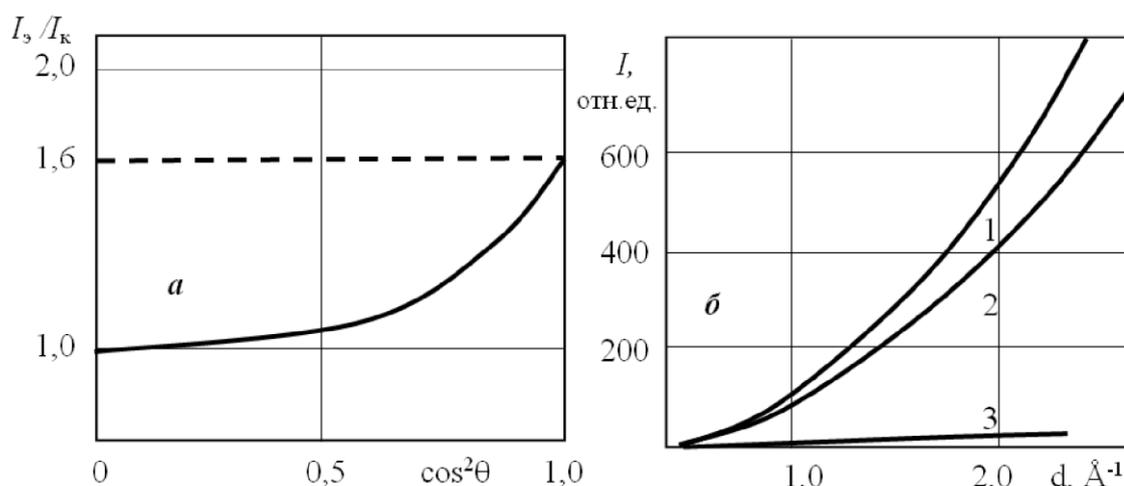


Рис. 2.16 Угловая зависимость отношения интенсивностей по модели (*a*) и интенсивность дифракционного максимума поликристаллического Al (*б*) по кинематической (1), динамической (3) теориям и экспериментальная(2)

ментальная кривая (2), как видно из рис. 2.16, *a* лежит ближе к кривой (1). Считается, что рассеяние в поликристаллических материалах лучше описы-

вается кинематической теорией рассеяния, в монокристаллах – динамической. Это подтверждает предположение о наличии большого числа разных по объему центров рассеяния и необходимости введения минимального рассеивающего объема, с помощью которого можно построить пространство поликристалла. В динамической модели рассеяния построение макрообъема вещества из одного элементарного объема, трансформируемого на бесконечность, без дефектов практически невозможно. Поэтому использование положений теории динамического рассеяния крайне ограничено на практике.

### **2.3.3 Модель кристаллов из координационных полиэдров**

В кристаллохимии при описании структур давно используется понятие кристаллических координационных полиэдров с соответствующим ему координационным числом как основной характеристики пространственной организации решетки и плоской сетки с наивысшей ретикулярной плотностью заполнения пространства [190, 191]. Для расчета интенсивности дифрагированных лучей применяется теория, где в качестве рассеивающего центра используется объем кристаллической решетки. Такой дуализм проявляется при сравнении экспериментально наблюдаемых и теоретических картин распределения электронной плотности. Все структурные типы соединены в международную классификацию "Strukturberichte" по принципу плотнейшей упаковки структурных единиц – координационных полиэдров [144, 192]. В таблицах наряду со структурным типом соединения, пространственной группой, описывающей пространственное расположение атомов в атомных плоскостях приводятся данные и по математически выведенному структурному – кристаллической решетке. Критерием отбора являются как экспериментальные результаты, свидетельствующие в пользу той или иной системы, так и литературные данные.

С.Е. Федоровым, В.И. Михеевым, К.И. Чепижным [190–195] в минералогии были предприняты попытки единого описания различных структурных типов минералов. Для описания более чем 215 классов квазисимметричных кристаллов было достаточным существование в природе трех первичных (прима) тел: куба, тетраэдра и октаэдра. Для заполнения пространства кристалла предлагают использовать одну операцию симметрии – трансляцию полиэдра [144, 190–192]. В природе не встречается бесконечно заполненных веществом пространств, такая модель приводит к ошибочному описанию строения кристалла и скатывается к трансляции элементарной ячейки кристаллической решетки, что ведет к бесконечному и изотропному распределению электронной плотности в разных атомных плоскостях.

К.И. Чепижный предположил, что все полиэдры являются квазизависимыми фигурами, то есть чуть-чуть деформированными [194, 195]. В результате во всяком минерале, достигшем определенной величины вследствие несовместимости субблоков, образуются критические тела. По Чепижному кристалл представляется суперпозицией прима-тел и критических тел, неплотно расположенных в пространстве с образованием различных несмежностей. Такой механистический подход имеет недостатки. При образовании квазисимметричных прима-тел должны образовываться плоскости, отличающиеся друг от друга электронной плотностью из-за различия размеров. В модели Чепижного используются лишь механические трансляции и поворот прима-тел и непонятна природа сил, заставляющая смещаться в ту или иную сторону электронные облака.

#### **2.3.4 Тонкая структура дифракционных пятен**

Рассмотрим количественное описание дифракции от системы атомных плоскостей кристалла. Известно, что дифракция по Лауэ выполняется при падении пучка лучей строго перпендикулярно на атомную плоскость. При

падении пучка с большой сходимостью результирующая картина будет иметь непрерывную сосредоточенную внутри Лауэ-пятна интенсивность. Если считать, что электронная плотность в атомной плоскости имеет чередующийся характер и пучок почти параллельно падает на все эти участки, то картина меняется и будет описываться выражением

$$I|S| = \frac{F^2}{V_c V} |\sum(S)|^2, \quad (2.28)$$

где  $\sum(S)$  – трансформанта фурье-фактора формы кристалла;  $F$  – структурный фактор ячейки с объемом  $V_c$ ;  $\frac{F^2}{V_c V}$  представляет среднюю электронную плотность данного кристалла ( $\rho$ ).

Полная рассеивающая способность кристалла

$$I(S) = \rho^2 |\sum \bar{S}^2|, \quad (2.29)$$

где  $\sum(S)$  – сумма рассеивающих способностей данного кристалла, выражаемая через фактор формы кристалла.

Формула (2.29) является общей для любых дифракций под малыми углами. При регулярном расположении в пространстве областей с различной электронной плотностью наблюдаются различные картины рассеяния [187, 186, 196]. Для выявления картин рассеяния от размеров и форм ПСЭ автором предложена методика съемки расфокусированных лауэграмм на обычном стандартном дифрактометре. Образец крепится неподвижно с некоторым смещением от центра гониометра. Счетчик сканирует расфокусированное Лауэ-пятно и с достаточной разрешающей способностью регистрирует интегральную интенсивность рассеяния от участков образца с разной электронной плотностью. Аналогичная методика используется при съемке топографических картин рассеяния по методу Фудживара, но необходимо иметь достаточно хороший монокристаллический образец. В случае съемки на дифрактометре такой необходимости нет.

При расчете размеров и форм ПСЭ пользовались упрощением форм до сферы или эллипсоида, т.е. определяли лишь некоторый критический радиус [180]. При расчете  $\sum \bar{S}$  из формулы (2.28) необходимо взять интеграл

$$\sum(\bar{S}) = \int_V \exp(2\pi i S X_D) \sigma(X_D) dX_D, \quad (2.30)$$

где  $\sigma(X_D)$  – сечение ПСЭ плоскостью  $D$  на расстоянии  $X_D$  от начала координат в центре тяжести ПВЭ.

После упрощения имеем

$$I(S) = n^2 \exp(-4\pi^2 S^2 R_D^2), \quad (2.31)$$

где  $R_D = a / \sqrt{5}$  – радиус инерции ПСЭ в виде сферической частицы радиусом  $a$ . В зависимости от направления  $R_D$  дифракционное пятно будет вытянутым либо сжатым. Линии равной интенсивности в пятне рассеяния будут эллипсами, удлинёнными вдоль малой оси меридиального эллипса ПСЭ. Из выражения (2.31) можно получить значение радиуса инерции ПСЭ:

$$R_D = \frac{lgI}{clge}. \quad (2.32)$$

Зная тангенс угла наклона зависимости интегральной интенсивности от угла рассеяния, находим радиус. Аналогичные картины дифракции наблюдаются при дефокусировке электронограмм. Интенсивность при прямом изображении кристаллической структуры описывается выражением

$$I(\vec{r}) \approx |\varphi(\vec{r})|^2, \quad (2.33)$$

где  $\varphi(r)$  – электрический потенциал, получающийся как результат интерференции многих дифрагированных пучков.

Если получают изображения полос проекции одного семейства плоскостей решетки, то величина оптимальной дефокусировки зависит от длины пробега электронов и коэффициента сферической аберрации  $C_\Phi$  (для 100 кВ при  $C_\Phi = 108$  мм дефокусировка 500 Å). При анализе интенсивности дифрак-

ционных пятен, полученных в сходящемся электронном пучке для тонких кристаллов, наблюдается чередование различных полос, которые, обычно, интерпретируются с помощью  $n$ -волновой динамической теории дифракции. Использование модели блочного строения кристаллов позволяет описать такое перераспределение интенсивности с помощью дифракции на блоках.

### 2.3.5 Определение размеров ПСЭ-веществ

Из анализа различных теорий рассеяния следует, что, используя простую модифицированную кинематическую модель рассеяния рентгеновских лучей и определяя межплоскостное расстояние максимально плотноупакованной атомной плоскости, можно определить форму и размеры ПСЭ простого вещества. Величина интенсивности по кинематической теории обратно пропорциональна квадрату элементарного объема вещества. Если в качестве такого объема использовать не объем элементарной ячейки бесконечной кристаллической решетки, а объем ПСЭ, то значения отношений теоретических и экспериментальных интенсивностей совпадет. Объем ПСЭ находится из выражения

$$V_{\text{ПВСЭ}} = V_{\text{ЭЯ}} \sqrt{\tau}. \quad (2.34)$$

Согласно модели строения кристаллов из координационных полиэдров [120, 182, 189, 197–206], в качестве ПСЭ выбраны недеформированные куб, тетраэдр и октаэдр. Величины ребер этих многогранников могут быть выражены следующим образом:

$$A_{\text{ПСЭ}} = \left( V_{\text{ЭЯ}} \sqrt{\tau} \right)^{1,3} K^{-1/3}, \quad (2.35)$$

где  $K_{\text{куб}} = 1$ ,  $K_{\text{окт}} = 0,64714$ ,  $K_{\text{тетр}} = 0,1179$ .

Исходя из того, что объем элементарной ячейки не используется в настоящей модели, необходимо брать лишь экспериментально определяемую

величину межплоскостного расстояния наиболее плотноупакованной плоскости

$$d_{\text{ПВСЭ}} = d_{\text{max}} N^{0,5} \tau^{1/6} K^{-1/3}, \quad (2.36)$$

где  $d_{\text{max}}$  – межплоскостное расстояние наиболее интенсивной линии,  $N = H^2 + K^2 + L^2$  – сумма квадратов индексов этой плоскости.

При описании модельных подходов построения размерного упорядочения изучалась наноблочная структура, где, придавая блокам разрешенные гомологией степени свободы, добивались построения усложненных ромбоэдров и тетраэдров.

### 2.3.6 Модель надатомного строения кристалла

В последние годы проявился большой интерес к фундаментальным и практическим исследованиям по разработке новых функциональных материалов с иерархической структурой [207–212]. В неорганическом материаловедении микро- и наносистем наличие такого интереса связывают с новым подходом к росту и организации структуры твердого вещества, основанного на последовательном формировании структуры по модульному принципу. Это означает, что модули организованы таким образом, что они сами содержат элементы меньшего размера и служат предшественниками-кирпичиками для модулей более высокого уровня. Процесс самоорганизации и самосборки каждого из иерархических уровней, как правило, сопровождается изменением силы взаимодействия между структурными элементами. Иерархическая структура функционального материала позволяет в рамках единой технологической платформы моделировать и создавать материалы с множеством новых свойств, изменяя состав и управляя строением субструктур на каждом или нескольких уровнях самосборки.

На основании анализа полученных экспериментальных результатов по протонно-ионному модифицированию оксидов и получения пленочных покрытий золь-гель-методом для описания структурных и фазовых изменений, происходящих в них, предложена блочно-иерархическая модель надатомного строения кристаллов (БИ-модель).

Модель надатомного блочного-иерархического строения кристаллов основывается на существовании ПСЭ и других наноразмерных образований с иерархическими уровнями размерного упорядочения, обладающих дискретными размерами в соответствии с числами ряда Фибоначчи и удовлетворяющих рекуррентному соотношению [193]

$$F_n = F_{n-2} + F_{n-1}, \quad (2.37)$$

где  $F_n, F_{n-1}, F_{n-2}$  - элементы числового натурального ряда;  $n = 0, 1, 1, 2, 3, 5, 8, \dots$ .

В БИ-модели полагается, что точечные группы симметрии структур с порядком  $n$  и  $n-1$  одинаковы. Наложив на кристалл определенную точечную симметрию, нельзя говорить о существовании группы трансляции для этих композиций, как это принято в теории твердого тела для элементарных ячеек. Симметричные свойства ПСЭ дополняются картиной распределения кристаллического потенциала. Значительный вклад вносят зоны повышенной электронной плотности кристалла, существование которых обусловлено наложением полей различных блочно-иерархических композиций.

БИ-модель находит свое подтверждение в кристаллографии и при гомологическом описании строения кристаллов, обусловленном однородными деформациями решетчатой структуры. Развитые В.И. Михеевым [193] гомологические представления на основе Федоровского учения об однородных деформациях фигур показывают, что кроме 32 классов симметричных существуют 215 классов гомологических квазисимметричных кристаллов, внешне похожих на первые и иногда встречающихся среди них. В таких квазикри-

сталлах нет осей симметрии, они заменены на гомологические. В [195, 193] предложено выводить все формы кристаллов из одной из трех исходных фигур - гомологического куба, тетраэдра, октаэдра. Хорошие результаты по моделированию блочно-иерархической структуры были достигнуты на кристаллах кварца. Кварцевый ромбоэдр, представленный в [195] как однородно деформированный куб можно описать на основе блоков из элементарных тетраэдров, причем элементарный куб выступает универсальной фигурой при описании строения кварца. Блочная структура кристаллов с выделенными неделимыми элементами системы описывается по уровням иерархии (от крупных к мелким структурам) [195]. Для заполнения пространства кристалла обычно используют одну операцию симметрии - трансляцию структуры. Такая модель приводит к бесконечной трансляции элементарной. Можно считать все структуры квазизависимыми однородно-деформированными фигурами. Тогда в кристалле определенной величины вследствие несовместности блоков образуются критические тела. Такая модель кристалла может быть интерпретирована и сведена к БИ-модели.

При дифракции рентгеновских лучей ряд экспериментальных трудностей не позволяет непосредственно использовать формулы для определения численных значений интенсивности рассеяния в данной точке пространства. Вычисляются лишь интегральные интенсивности дифракционных максимумов, обусловленные небольшими размерами кристаллитов. Для ее нахождения используют приближение кинематической и динамической теории отражения. Кристаллы дают экспериментальные значения интегральных интенсивностей, существенно отличающихся для кинематической и динамической теорий. Строение кристаллов гораздо сложнее и многообразнее общепринятых моделей. При выборе в качестве рассеивающего объема ПСЭ наблюдается совпадение расчетных и экспериментальных значений интенсивностей. Экспериментально находится величина межплоскостного расстояния и из нее

определяется объем ПСЭ. Объемы элементарной ячейки и ПСЭ находятся из соотношении (2.34).

Часто кинематической и динамической теориям не удается описать некоторые экспериментальные факты, связанные с дифракцией на рассеивающих объемах в кристалле. Наблюдается картина, когда электроны, проходя в потенциальных полях атомных плоскостей или рядов и двигаясь по спиралям, ведут себя как при эффектах каналирования [203]. При этом симметрия и интенсивность электронной дифракционной картины на прохождение отражает симметрию кристалла, а не элементарной ячейки и не периодичность отдельных слоев атомов не совпадает с периодичностью проекции элементарной ячейки. Дифракция электронов, следовательно, не может быть достаточно хорошо описана моделью строения кристаллов, базирующейся на понятии бесконечных атомных рядов и плоскостей.

Из кристаллографии известно, что твердое тело представляет дискретную 3-х мерную периодическую пространственную решетку, обладающую трансляционной симметрией. Все низкосимметричные кристаллы при разупорядочении переходят в высокосимметричные структуры. Однако форма и симметрия не соответствуют симметрии пространственной группы конечной фазы. Поэтому, с особой остротой встает вопрос о классификации структурных типов. При этом, возникают затруднения, связанные с рассмотрением множества структур с одной или несколькими степенями свободы. Способ описания структуры, основанный на комбинации блоков ПСЭ, позволяет преодолевать многие трудности. Например, фазовый переход порядок-беспорядок во всех структурах есть переход от высокосимметричного к тому же или менее симметричному блоку. Потеря порядка приводит к исчезновению дополнительных атомных плоскостей, что фиксируется при дифракции рентгеновских лучей [187].

Правильность БИ-модели и правомерность ее использования подтверждаются данными исследований графито-подобного пиронитрида бора ( $\text{BN}_T$ ) с исходной плотноупакованной структурой и тетраэдрической координацией [197]. При различных видах облучения  $\text{BN}_T$  претерпевает существенные изменения, хорошо фиксируемые на разных структурных уровнях. На атомном уровне эти изменения фиксируются в виде изменения электронной плотности различных атомных плоскостей. Изменение электронной плотности в одной плоскости ведет к перераспределению интегральной интенсивности дифрагированных лучей (рентгеновских, электронных), отраженных от мест с разной электронной плотностью. Неравномерность электронной плотности - это свидетельство того, что минимальные по размерам ПСЭ группируются в большие блоки по границам которых электронная плотность повышена. Используя формулы для определения размеров блоков, рассчитаны радиусы блоков ПСЭ вдоль направлений (110) и (001) [197]. Используя правило ряда чисел Фибоначчи, можно теоретически определить размеры блоков ПСЭ, размеры которых являются максимальными среди всех низкоразмерных композиций в кристаллическом пространстве. В качестве исходного берется ПСЭ, размеры которого определены по значению межплоскостного расстояния максимально упакованной плоскости (002). Затем эту величину, взятую за единицу, увеличиваем согласно рекуррентной формулы для ряда чисел Фибоначчи.

## 2.4 МЕТОДИКА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для экспериментальных исследований применялись стандартные пластины  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -срезов  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  монокристаллов, выращенных по методу Чохральского на Богородицком заводе технохимических изделий. Пластины  $\text{LiNbO}_3$  среза (104) и других кристаллографических плоскостей выре-

зались с помощью алмазного диска из выращенной були монокристалла и подвергались дальнейшей шлифовке. Основные физические свойства  $\text{LiNbO}_3$  приведены в таблице 2.5.

Пленки оксидных систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MgO}$ ;  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ );  $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$  ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) наносились на подложки из стекла К-8 методом центрифугирования или вытягивания из пленкообразующих растворов с последующей сушкой и отжигом в термическом шкафу.

Для исследования использовались пленки оксидных систем на основе  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , нанесенные на стекло К-8 методом катодного и магнетронного вакуумного напыления.

## 2.5 МЕТОДИКА ПРОТОННО-ИОННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ

В качестве протонсодержащих источников хорошо зарекомендовали себя расплавы слабых органических кислот, кристаллогидратов солей, слабые водные растворы ряда минеральных кислот, гидротермальная и протонная имплантация. Круг таких низкотемпературных источников ограничивается побочным образованием на поверхности промежуточных продуктов реакции, препятствующих равномерному протонированию и формированию однородных слоёв. При нагреве протонированных материалов выше 573 К начинаются медленные деградиационные процессы в слоях, которые при более высоких температурах сопровождаются интенсивной гидратацией и разрушением. В этой связи представляются интересными как низкотемпературные способы протонирования, так и высокотемпературные без сопутствующего разрушения материала. Практическая реализация технологии протонирования состоит в выборе условий ориентационной локализации ионов  $\text{H}^+$ , включающей предварительную обработку, легирование и варьирование режимов взаимодействия с протонирующим источником.

### 2.5.1 Модифицирование в расплавах органических кислот

Протонный обмен проводился с пластинами, обезжиренными в изопропиловом спирте. Протонирование проводилась в сосуде из кварцевого стекла, снабженного фторопластовой крышкой с вмонтированным контактным термометром, который через тиристорное реле управлял работой нагревательного устройства с помещенным в нем стаканом. Исследованию подвергалась лишь одна сторона кристалла и образцы укладывались на дно сосуда с расплавом. Как показали проведенные эксперименты, контакт поверхности кристалла с поверхностью сосуда (даже не ровной) резко ухудшает условия ионного обмена  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$ , что выражается в заниженных по сравнению с другой поверхностью кристалла толщинах протонообменного слоя, а в случае травления кристалла – его отсутствию в областях, близких к точкам контакта образца с поверхностью сосуда.

Процесс осуществлялся в вытяжном шкафу. Перед процессом в стакан с избытком насыпается порошок органической кислоты, так, чтобы после ее плавления вся пластина была погружена в расплав. В ходе процедуры пластины нагревали до температуры, не превышающей температуру плавления органической кислоты, выдерживали при заданной температуре и охлаждали до комнатной температуры. Пластины извлекались из реактора, промывались в изопропиловом спирте и деионизованной воде.

### 2.5.2 Модифицирование в воде и водных растворах кислот

В случае дейтерированной воды и водных растворов кислот с температурой кипения ниже температуры модифицирования кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  ( $\leq 240^\circ\text{C}$ ) применялся специальный малогабаритный автоклав с тонкостенным танталовым стаканом-вкладышем. Для всех этих растворов рабочая температура лежала значительно ниже критической, что позволяло иметь в объёме автоклава при необходимой температуре опытов необходимое ко-

личество жидкой фазы. Водные растворы минеральных кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и т.д.), приводящие к образованию протонированных слоёв, в гидротермальных условиях по свойствам более приближаются к расплавам органических кислот, чем растворам сильных электролитов [6].

### 2.5.3 Протонно-ионная имплантация

Протонная имплантация проводилась на циклотроне У-120 ФТИ ТПУ. Протонная составляющая в импульсах длительностью ~ 2 нс составляла более 40 %. Ток и энергия пучка были соответственно 120 кэВ и 100 мА/см<sup>2</sup>.

При экспозиции кристаллов LiNbO<sub>3</sub> *x*-среза прямым потоком протонов наблюдалось появление сетки повреждений с периодом 10÷30 мкм, обусловленных выходом на поверхность плоскостей спайности. При количестве импульсов более 8 начиналось разрушение кристаллов с образованием глубоких микротрещин (~150÷200 мкм).

Таблица 2.5 - Основные физические свойства кристаллов LiNbO<sub>3</sub>

Химическая формула	LiNbO <sub>3</sub>
Конгруэнтный состав, доля Li <sub>2</sub> O мол. %	48,6
Пространственная группа симметрии	<i>R3c</i>
Постоянные кристаллической решетки в гексагональном представлении, Å	<i>a</i> = 5,15 <i>c</i> = 13,86
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	4648,5
Показатели преломления:	
обыкновенный <i>n<sub>o</sub></i> :	2,28
необыкновенный <i>n<sub>e</sub></i> :	2,20
Температура плавления, <i>T<sub>m</sub></i> (°C)	1240
Температура Кюри, <i>T<sub>c</sub></i> (°C)	1145
Коэффициент теплового расширения, °C <sup>-1</sup> ,	
вдоль оси <i>X</i> :	14·10 <sup>-6</sup>
вдоль оси <i>Z</i> :	4·10 <sup>-6</sup>
Статическая диэлектрическая проницаемость	
$\epsilon_{11}$ :	84,6
$\epsilon_{33}$ :	29,1

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

Развитие приповерхностного протонно-ионного модифицирования поставило задачу оценки границ возможных структурных преобразований и устойчивости образующихся метастабильных состояний на основе управления упругими напряжениями и контроля неупругих деформаций. Одним из направлений протонно-ионного модифицирования является развитие гомологических основ построения реальных кристаллов и установление границ приповерхностных структурных изменений. Динамическая модель упругих полиэдрических перестроек с увеличением концентрации протонов в приповерхностном слое кристаллических оксидов допускает одновременное преобразование всех кристаллических модулей без нарушения структуры в целом. Выделение критического кристаллического модуля для каждого класса материалов способствует установлению причин размерного упорядочения в приповерхностных слоях, образованию квантово-размерных структур и сверхрешеток.

Для исследования структурных изменений и протекания физико-химических процессов в протонно-модифицированных материалах требуется разработка теории и практики инструментальных методов контроля параметров формируемых слоев. Наибольший вклад в этом направлении дает развитие волноводных методов исследования, которые с высокой точностью позволяют оценивать происходящие изменения оптических параметров в волноводе, косвенно позволяющие оценить структурные и физико-химические процессы проходящие в модифицированных слоях. Для этого рассмотрены методы элементного и спектрального изучения, отражающие уровень концентрирования ионов  $H^+$  на необходимую глубину и волноводно-го распространения света с высоким наведенным показателем преломления света в полученных слоях.

При диффузном ИК-отражении от поверхности спектр несет исключи-

тельно относящуюся к слою информацию. В ограниченной приповерхностной области кристаллов также появляется возможность существования бегущих вдоль поверхности электромагнитных волн, возбуждающихся в окрестности частоты полярного перехода и имеющих смещенный электромагнитно-механический характер. Более детальному анализу протонированных слоев способствует волноводное возбуждение КР и другие способы комплексного использования известных методов.

Сочетание методов элементарного приповерхностного анализа с поляризованной спектроскопией слоев и данными дифракции рентгеновских лучей, тепловых нейтронов и высокоэнергетических электронов позволяет с достаточной степенью надежности выделять параметры модифицированного слоя от объема кристалла.

## ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИМЕСНЫХ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ДЕФЕКТНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДАХ

### 3.1 ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ О–Н-СВЯЗЕЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДАХ

Присутствие влаги в исходной шихте и при выращивании кристаллов приводит к содержанию в оксидах высокой частоты примесных О–Н-связей до  $10^{15}$ – $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Для определения локализации примесных О–Н-связей относительно кристаллографических осей в объеме исходных кристаллических оксидов с формулой  $ABO_3$  и конкретизации кислородного узла анионной подрешетки, с которым связан ион  $H^+$  водорода применялась поляризационная ИК-спектроскопия, которая является не только удобным методом определения концентрации ОН-групп, но и позволяет изучать взаимодействие их с соседними ионами. Валентные колебания О–Н-связей показывают изменения электрического дипольного момента вдоль молекулярной оси, а их асимметрия понижает симметрию места в решетке и тем самым дает информацию о локальном окружении. Изучение ориентации О–Н-связей относительно кристаллографических осей в объеме исходных оксидов и конкретизация кислородного узла анионной подрешетки, с которым связан протон, позволяет добиться положительных результатов в определении локализации примесных протонсодержащих центров в протонно-модифицированных приповерхностных слоях [169, 170]. Для исследования протон- и дейтерий содержащих центров в кристаллах  $LiNbO_3$ ,  $LiTaO_3$  и  $Ba_2NaNb_5O_{15}$  применялся метод поляризационной спектроскопии в области  $1600 \div 4000$  см<sup>-1</sup>. Все измерения проводились относительно воздуха. на спектрометре SPECORD M-80. Использовались образцы в виде параллелепипедов, где кристаллографические оси совпадали с направлением их ребер. Размеры вдоль X-, Y- и Z-осей были соответственно  $23,5 \times 23,0 \times 20,0$  мм<sup>3</sup>. Отклонение направлений

ребер и осей не превышало  $\pm 1^\circ$ . Большие размеры обусловлены выделением достаточной полосы  $\nu_{\text{OH}}$  и сопоставления результатов от каждого из направлений ориентации. Последующее модифицирование этих образцов позволило изучить ориентацию O–H-связей в полученных слоях. Исследуемый кристалл помещался в держатель образца с отверстием 10 мм. В окно сравнения спектрофотометра помещался аналогичный держатель, снабженный диафрагмой с таким же отверстием. Центры отверстий располагались строго по оси окон спектрофотометра. Кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  перед снятием спектров подвергались тщательной очистке с помощью этилового спирта. После промывки спиртом образцы протирались батистовой салфеткой. Поляризатор SPECORD M-80 обеспечивал степень поляризации до 98%. Ориентированная фиксация образцов в держателе обеспечивала определенную ориентацию исследуемой поверхности. Значения углов поляризации варьировались от 0 до  $90^\circ$  с дискретностью 5, 10 и  $15^\circ$ .

Вектор изменения дипольного момента протон- и дейтерийсодержащих центров в исследуемых оксидных кристаллах практически совпадал по направлению с направлением межъядерных расстояний O–H и O–D. Ориентация дефектных центров с заметной полосой поглощения ставилась в соответствие с вектором изменения дипольного момента, который был параллелен компоненте вектора электромагнитного поля поляризационного излучения [213]. При наименьшей интенсивности данной полосы поглощения вектор изменения дипольного момента и компонента вектора электрического поля излучения перпендикулярны.

Известно, что интегральная интенсивность ИК-полосы поглощения выражается [107] в виде

$$A = \int \lg(I_0/I) dv, \quad (3.1)$$

где  $I_0$ ,  $I$  – пропускание, соответственно относящееся к базовой линии на контуре полосы поглощения;  $\nu$  – волновое число. Сила осциллятора  $A'$  выражается через  $A$ :

$$A' = 2,303A/Cd, \quad (3.2)$$

где  $C$  – концентрация поглощающих частиц;  $d$  – толщина образца. Используя формулу Overend [107], получаем

$$A' = K \frac{\pi N_A \nu'}{c_B^2 w_l} \frac{d\vec{p}}{dQ} Q_1, \quad (3.3)$$

где  $N_A$  – число Авогадро;  $\nu'$  – наблюдаемая частота в максимуме полосы поглощения;  $c_B$  – скорость света в вакууме;  $w_l$  – колебательная константа связи;  $\vec{p}$  – вектор дипольного момента связи;  $Q$  и  $Q_1$  – реальное и равновесное межъядерные расстояния.

Для колебаний в плоскости, перпендикулярной направлению распространения ИК-излучения со случайным направлением О–Н-связи в ней величина  $K$  будет

$$K = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \cos^2 \varphi d\varphi = 1/2, \quad (3.4)$$

где  $\varphi$  – угол между электрической компонентой ИК-излучения и направлением вектора  $\vec{p}$ . Если направление дипольных моментов фиксировано в пределах этой плоскости, то  $K = \cos^2 \varphi$  или  $A \sim \cos^2 \varphi$  при постоянстве других параметров, входящих в (3.9). Интегральная интенсивность полосы поглощения часто аппроксимируется выражением типа  $A \sim \cos^2 \varphi$  (при съемке ИК- спектров в поляризованном свете), а направлению дипольного момента связи отвечал максимум этой зависимости. Строго говоря, направление дипольного момен-

та  $\vec{p}$  в реальных случаях далеко не всегда совпадает с направлением межъядерного расстояния, однако для таких связей связей как, например, N–H и O–H это вполне справедливо [20, 107].

Одним из побочных явлений выращивания ниобата лития по методу Чохральскому является то, что, независимо от соотношения исходных компонентов, твердый кристалл були, извлеченный из расплава, всегда имеет дефицит лития. В дефектной модели конгруэнтного ниобата лития, представленной Абрахамсом и др. [74] некоторые из литиевых вакансий заняты ниобием. Для сохранения нейтральности заряда один ион ниобия заменяет пять ионов лития. Выращенные кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  обнаруживают наличие трех полос в ИК-поглощения валентных колебаний O–H-связей с максимумами 3470, 3482, и 3490  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3.1), а в случае  $\text{LiTaO}_3$  – наличие двух полос с максимумами 3486 и 3496  $\text{см}^{-1}$  [169, 170]. Полоса ИК-поглощения O–H-связей объемных ПС-центров в модифицированных оксидах имеет заметный дихроизм. Так, в  $\text{LiNbO}_3$   $x$ -среза заметное поглощение при направлении вектора  $\vec{E}$  перпендикулярно  $Z$ -оси и минимально при  $\vec{E} \parallel Z$  (рис. 3.1) [169, 213]. Аналогичная картина для  $\text{LiNbO}_3$   $y$ -среза, а в случае  $z$ -среза поглощение практически не зависит от ориентации плоскости поляризации относительно  $X$ - и  $Y$ -осей. Контур кривой поглощения хорошо аппроксимируется функцией Гаусса, что позволяет делать вычисления оконтуриваемой площади полосы интегральной интенсивности  $A$  с помощью соотношения

$$A = [(\Delta D \Delta \nu \cdot \pi^{1/2})/2] \ln 2, \quad (3.5)$$

где  $\Delta D$  и  $\Delta \nu$  – соответственно изменение оптической плотности в минимуме полосы поглощения относительно базовой линии и ее полуширины (при  $\Delta D/2$ ).

Приведенные на рис. 3.2 данные показывают практически полную ориентацию O–H-связей в пределах  $z$ -плоскости кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$ .

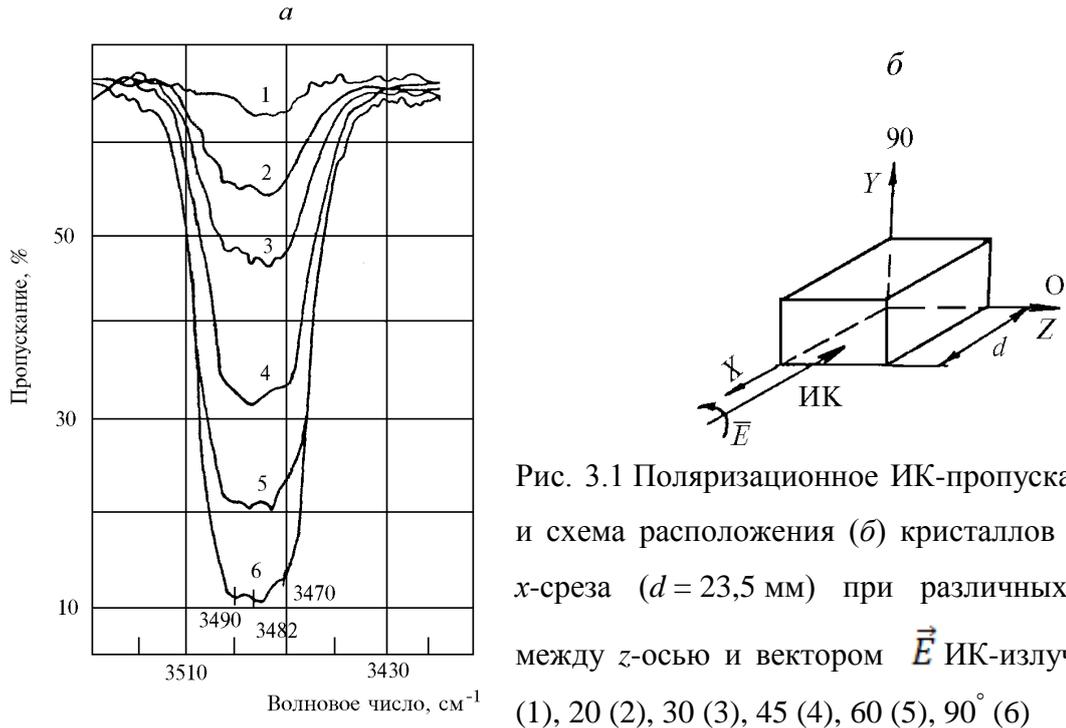


Рис. 3.1 Поляризационное ИК-пропускание (а) и схема расположения (б) кристаллов  $\text{LiNbO}_3$   $x$ -среза ( $d = 23,5$  мм) при различных углах между  $z$ -осью и вектором  $\vec{E}$  ИК-излучения  $0$  (1),  $20$  (2),  $30$  (3),  $45$  (4),  $60$  (5),  $90^\circ$  (6)

Полученные в [169, 213] данные по изменению  $A$  от  $\varphi$ , отсчитываемого

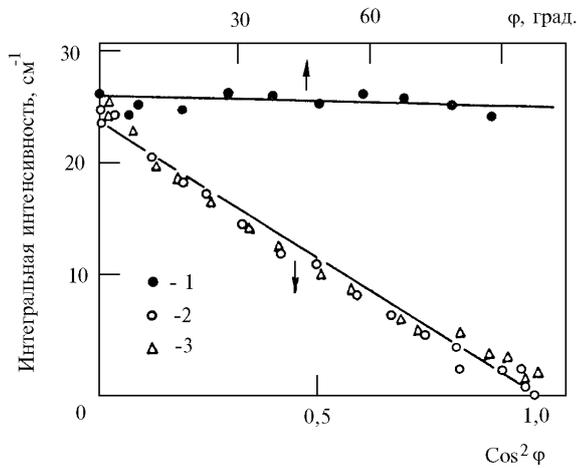


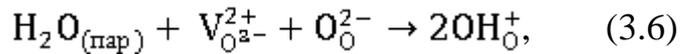
Рис. 3.2 Зависимость интегральной интенсивности полос с  $\nu_{\text{OH}} = 3484$   $\text{cm}^{-1}$   $\text{LiNbO}_3$   $z$ - (1);  $y$ - (2); и  $x$ - (3) срезов от угла между между  $z$ - осью и вектором  $\vec{E}$  ИК-излучения

[169, 213]. Для  $\text{LiNbO}_3$   $x$ - и  $y$ -срезов хорошо выполняется соотношение (3.5)

от одной из осей, аппроксимируются линейной зависимостью  $A = az + b$ , где  $z = \cos^2 \varphi$  для  $x$ - и  $y$ -срезов  $\text{LiNbO}_3$ . Для образцов  $z$ -среза такой зависимости не наблюдается и часто используется аппроксимация вида  $A' = a'\varphi + b'$ . Результаты оптимизации полученных линейных зависимостей в соответствующих координатах по методу наименьших квадратов представлены в

и направление О–Н-связей ориентировано в пределах Z-плоскости (рис. 3.1). В случае образцов z-среза направление О–Н-связей не имеет выраженного характера и изотропно. Поворот плоскости поляризации для x- и y-срезов LiNbO<sub>3</sub> выполняется с шагом в 5°, z-среза – 10°, интегральная интенсивность рассчитывалась из выражения (3.5).

Монокристаллы, выращенные по методу Яна Чохральского, содержат в своей структуре до 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> протонов, локализованных на ионах O<sup>2-</sup> кислородной подрешетки. Молекулы воды, содержащиеся при выращивании кристаллов LiNbO<sub>3</sub> и LiTaO<sub>3</sub>, при высокой температуре (T ≈ 900÷1000°C) диссоциативно растворяются в кристаллической решетке согласно формальному уравнению:



OH<sub>O</sub><sup>+</sup> – гидроксильная группа в подрешетке кислорода с эффективным положительным зарядом.

Для состава LiNbO<sub>3</sub>, близкого к стехиометрическому местом локализации примесных протонов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> ионов будут расположенные на треугольных гранях ионы O<sup>\*2-</sup> и кислородные вакансии V<sub>O<sup>2-</sup></sub><sup>2+</sup> соответственно, принадлежащие одновременно вакантным кислородному и литиевому октаэдрам (d<sub>O...O</sub> = 0,336 нм), а компенсирующие литиевые вакансии V<sub>Li</sub><sup>-</sup> протоны образуют ассоциаты (O<sup>\*2-</sup>, H<sup>+</sup>, V<sub>Li</sub><sup>-</sup>), их модель приведена на рис. 3.3.

Для конгруэнтного LiNbO<sub>3</sub> появляются дополнительные полосы ИК-поглощения валентных колебаний О–Н-связей с максимумами 3482, и 3490 см<sup>-1</sup> в зависимости от степени отклонения от стехиометрии и ближайшего окружения примесных ОН-групп антиструктурными дефектами NbLi.



Рис. 3.3 Модель протонсодержащего центра

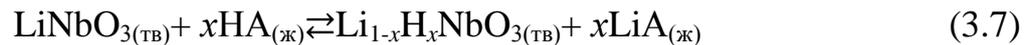
## 3.2 ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИМЕСНЫХ ОН-ГРУПП В ПРОТОНООБМЕННЫХ СЛОЯХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ

### 3.2.1 Протонирование и формирование приповерхностных водородсодержащих слоев

Успеху развития приповерхностного протонного модифицирования кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  способствовали легкость протекания ионообменной реакции  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  и равномерное распределение по толщине водородсодержащих дефектных состояний. Обогащение оксидных материалов щелочными металлами (особенно литием) дают увеличение доли ионных связей и возможность протекания протоннообменной реакции в ограниченном слое без изменения фазового состава основного соединения. В качестве протонсодержащих источников успешно используются расплавы слабых органических кислот, кристаллогидратов солей и слабые водные растворы ряда неорганических кислот, не допускающих образование на поверхности промежу-

точных продуктов реакции и способствующих формированию однородных модифицированных приповерхностных слоев.

Взаимодействие монокристаллического оксида, например  $\text{LiNbO}_3$ , с водными и безводными протонсодержащими средами сопровождается образованием протонированных слоев по реакции



В ходе протонного обмена литий замещается протонами из кислоты, причем содержание протонов  $x$  при этом может достигать до 0,75.

Дальнейшее увеличение числа протонов в решетке может идти за счет роста их концентрации в приповерхностной области и за счет их движения в глубь кристалла. Эти явления приводят к тому, что в кристаллической решетке  $\text{LiNbO}_3$  одновременно происходит два процесса:

1. С ростом содержания протонов в тонком приповерхностном слое происходит серия фазовых переходов, в ходе которых образуются новые фазы с увеличенной концентрацией протонов;

2. Под действием повышенной температуры протоны двигаются в глубь кристалла, вызывая рост толщины протонированной области.

Скорость первого процесса определяется кислотностью источника и может быть уменьшена добавлением к кислоте солей лития или других металлов. Скорость второго – температурой проведения протонного обмена и структурой приповерхностного слоя [120].

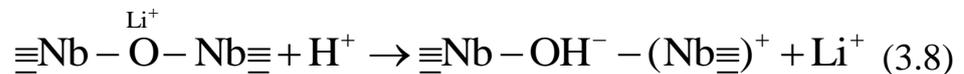
Параметры решетки протонообменных фаз в  $\text{LiNbO}_3$  больше, чем в исходном кристалле. Разница параметров решетки  $\epsilon$  в зависимости от содержания протонов может достигать до 1,6 % в зависимости от параметров протонного обмена.

Кристаллическая структура слоя  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  сохраняется и соответствует структуре  $\text{LiNbO}_3$  вплоть до  $x = 0,75$ .

При протекании этой реакции до конца возможно образование в расплаве новой соли лития и новой слабой кислоты ( $\text{HNbO}_3$ ) в твердой фазе. Таковую топотактическую реакцию наблюдали в [219] при взаимодействии порошкообразного  $\text{LiNbO}_3$  с азотной кислотой. В результате топотактической реакции осуществлялся переход от гексагонального  $\text{LiNbO}_3$  к кубическому  $\text{HNbO}_3$  путем деформации и вращения отдельных структурных элементов.

Протонирование  $\text{LiNbO}_3$  осуществляется в несколько стадий в зависимости в зависимости от степени протонирования  $x$ .

На первой стадии протонного обмена  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  при степени замещения ( $0,12 \leq x \leq 0,56$ ) протоны находятся в твердом растворе ( $\beta_1$ -фаза), когда слои  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  содержат примесные OH-группы с максимумом полосы поглощения  $\nu_{\text{OH}} = 3506 \text{ см}^{-1}$ , в которых протон  $\text{H}^+$  локализуется на узельном кислороде и служит компенсатором литиевой вакансии  $\text{V}_{\text{Li}}^-$  в виде ассоциата  $(\text{OH}^-)_+ - \text{V}_{\text{Li}}^-$ . Все примесные OH-группы окружены ионами  $\text{O}^{2-}$  кислородной подрешетки. Кристаллическая структура твердого раствора такая же, как и у непротонированного  $\text{LiNbO}_3$ , отличается только увеличенными параметрами элементарной ячейки. Замещение  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  в слое приводит к изменению характера распределения связей иона  $\text{O}^{*2-}$ , вовлеченного в ассоциат  $(\text{O}^{*2-}, \text{H}^+, \text{V}_{\text{Li}}^-)$ . Схематически это можно представить следующим образом:



Примесные OH-группы должны изменять ковалентность по крайней мере одной Nb–O-связи. В уравнении (3.8) это показано образованием связи ионного типа  $(\equiv\text{Nb})^+ \text{O}^-$ . Изменение характера связей и их энергии образова-

ния должно привести к новой, несколько отличающейся от исходной, равновесной структуре в модифицированном слое, что эквивалентно деформации октаэдров  $\text{NbO}_6$ . Кристаллическая структура  $\beta_1$ -фазы такая же, как и у  $\alpha$ -фазы  $\text{LiNbO}_3$ , Но при этом деформация решетки составляет  $\varepsilon \approx 3,6 \cdot 10^{-3}$  (см. табл. 2.3)

На второй стадии протонного обмена при концентрации протонов  $0,56 < x \leq 0,75$  ( $\beta_2$ -фаза) Появляющаяся полоса поглощения в области  $3000\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$  отнесена к валентным колебаниям вовлеченных в водородную связь примесных ОН-групп. Их появление связано с образованием протонсодержащих центров в виде ассоциатов (О–Н...О)-групп, вовлеченных в водородную связь при отношении  $\text{H}:\text{XO}_3 \geq 1:2$ , соединяющих группы  $\text{NbO}_3$  в пары, тримеры, цепочки и расположенных на общих ребрах, сопряженных между собой вакантного – (...)O<sub>6</sub> – «кислородного», расположенного в плоскости спайности и вакантного литиевого октаэдров. Появлению в слоях  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  протонсодержащих центров, вовлеченных в водородную связь предшествует предварительное заполнение ионами  $\text{H}^+$  протонсодержащих центров в виде ассоциатов ( $\text{O}^{*2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{V}_{\text{Li}}^-$ ). Этот эффект характеризуется более высоким значением деформации кристаллической решетки ( $\varepsilon \approx 8,6 \times 10^{-3}$ ), за счет поворотов координационных октаэдров друг относительно друга.

Третья фаза при  $x > 0,75$  характеризуется переходом ромбоэдрической фазы в кубическую  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3 \rightarrow \text{HNbO}_3$ .

### 3.2.2 Исследование концентрационного профиля распределения протонсодержащих центров по глубине

ИК-поглощение при  $3506 \text{ см}^{-1}$  синбадно связано с временем и температурой протонирования  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$ , и коррелирует с толщиной формирующих слоев [28, 120, 169, 170]. С помощью ядерных исследований и вол-

новодного распространения света установлены близкие к ступенчатому профили концентрационного распределения ионов  $H^+$  в глубь оксидов, что не согласуется с диффузионным характером получения протонированных слоев. Максимальная их концентрация практически не зависит от времени протонирования, например, в расплаве  $C_6H_5COOH$ , и составляет  $(1,1 - 1,3) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

Волноводные исследования в многомодовых протонированных слоях показали на эквидистантность последовательно распространяющихся оптических волн [124, 220, 221]. В протонированном  $LiNbO_3$  изменения  $\Delta n_e$  и  $\Delta n_o$  достигают значений 0,126 и 0,04 отн. ед. соответственно. На аномально высокие повышения необычного показателя преломления показано в протонированных  $Ba_2NaNb_5O_{15}$  [214],  $CaP_2O_6$  [222],  $KTiOPO_4$  [223] и других кислородно-координированных оксидах. В  $LiNbO_3$  и  $LiTaO_3$  при установлении корреляции между изменениями концентрации устойчивых ПС-центров и глубиной протонирования часто изменения оптических свойств полагают ступенчатыми [6, 120, 169].

Концентрационный толщинный профиль распределения ионов  $H^+$  можно представить в виде прямоугольной трапеции с равными высотами и наклонами сторон. Интенсивность поглощения при выполнении закона Бугера–Ламберта–Бэра должна быть линейно связана с площадью этой трапеции и с толщиной высокопреломляющих протонированных слоев  $\Delta D = k \cdot h$ , где  $\Delta D$  – изменение оптической плотности, соответствующее максимуму полосы поглощения  $\nu_{OH}$  при  $3506 \text{ см}^{-1}$ ,  $k$  – коэффициент пропорциональности. Толщина слоя может определяться независимо волноводным методом или рассчитываться по уравнению диффузии. Если коэффициент  $k$  – постоянная величина, то это позволяет определять толщину слоев от 0,05 до 0,3 мкм еще одним независимым методом, когда волноводное распространение света наблюдается ( $h \ll \lambda/2$ ).

Выполнению зависимости препятствует присутствие в расплавах солей лития, появляющихся в результате обменной реакции  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  [6]. При  $x \leq 0,7$  в протонированных слоях состава  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  толщиной 5 – 7 мкм с суммарной площадью обрабатываемых образцов 10 – 20 см<sup>2</sup> в расплаве  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  образуется 0,04 – 0,1 мол. %  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOLi}$ . Содержание таких количеств бензоата лития в расплавах смещает равновесие при взаимодействии с  $\text{LiNbO}_3$  и вызывает уменьшение концентрации ионов  $\text{H}^+$  в приповерхностных протонированных слоях без заметных изменений оптических свойств. Для получения воспроизводимых результатов необходимо интенсивное перемешивание расплавов кислот для устранения зон с повышенной концентрацией  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOLi}$  около обрабатываемой поверхности.

Вторым обстоятельством, мешающим получению стабильных результатов, является существование нарушенных в результате механической обработки приповерхностных слоев на оксидных кристаллах. Так, наиболее интенсивно протонируются свежеобработанные  $\text{LiNbO}_3$ , и образование слоев сдерживается после отжига при температурах 450 – 950°C в атмосфере кислорода. В [169] указано на существование тесной связи между нарушенными и протонированными слоями и необходимость учета предыстории обработки поверхности оксидов. На изменение зависимости  $\Delta D = f(h)$  для устойчивых центров также оказывает влияние присутствие полосы ИК-поглощения в области 3280 см<sup>-1</sup>, вызванной присутствием подвижных ПС-центров. Поглощающих водородносвязанных центров больше, чем устойчивых, и отношение площадей под контурами ИК-полос 3506 см<sup>-1</sup> и 3280 см<sup>-1</sup> не равно отношению их концентраций. На зависимость  $\Delta D = f(h)$  также оказывает влияние ориентация О–Н-связей и другие факторы.

Из рис. 3.4 видно, что выполняется линейная зависимость между оптической плотностью при максимуме полосы поглощения  $3506 \text{ см}^{-1}$  и толщиной протонированного  $\text{LiNbO}_3$   $z$ -среза почти в 2 раза больше, чем  $x$ -среза, и обусловлено преимущественной ориентацией направления О–Н-связи ОН-групп в протонированных слоях перпендикулярно к направлению оси  $Z$

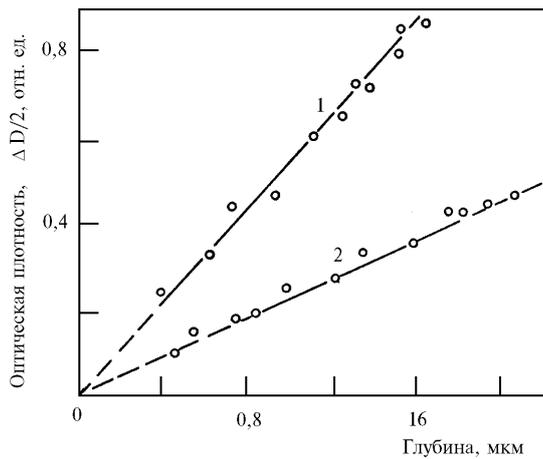


Рис. 3.4 Зависимость оптической плотности протонирования  $\text{LiNbO}_3$   $z$  (1)- и  $x$  (2)-срезов при  $\nu = 3506 \text{ см}^{-1}$  от толщины слоев

кристалла. Тангенс угла наклона прямых численно равен десятичному показателю  $k$  поглощения протонообменного слоя на  $\text{LiNbO}_3$ , выраженному в  $\text{мкм}^{-1}$  для  $\Delta D = kh$ . Оптическая плотность  $D = \lg(1/T)$ , где  $T$  – пропускание образца на избранной длине волны, выраженное в долях единицы. Прямые на рис. 3.4 с достаточной точностью проходят через начало координат, что косвенно свидетельствует об отсутствии существенных погрешностей [120, 169, 170]. Сформированные при протонировании  $\text{LiNbO}_3$   $x$ - и  $z$ -срезов слои обладают значительным поглощением при  $3506 \text{ см}^{-1}$  и  $3280 \text{ см}^{-1}$  [28, 169]. Полученная корреляция дает возможность контролировать глубину протонирования с 0,05 до 0,3 мкм, когда волноводное распространение света не наблюдается ( $h \ll \lambda/2$ ).

### 3.2.3 Оценка эффективных коэффициентов диффузии и энергии активации ионного обмена при формировании протонообменных слоев

Ваимодействие  $\text{LiNbO}_3$  с кислотой при температурах от 150 до  $249^\circ\text{C}$  сопровождается образованием протонообменных слоев. Бензойная кислота

$C_6H_5COOH$  нашла наибольшее применение в качестве источника протонов. Степень протонного обмена зависит от времени и температуры реакции. В первые часы протонного обмена наблюдается квадратичная зависимость глубины от времени обработки [169]:

$$h = 2\sqrt{t \cdot D(T)}, \quad (3.10)$$

где  $T$  – температура модифицирования (К),  $h$  – глубина модифицирования (мкм),  $t$  – время обработки (ч),  $D(T)$  – коэффициент диффузии ( $\text{мкм}^2 \text{ час}^{-1}$ ) при температуре  $T$ .

На рис. 3.5, *a* и *б* показана зависимость между глубиной волновода и  $t^{1/2}$  для  $x$ - и  $z$ -срезов волноводов соответственно. Экспериментальные точки лежат на прямой, что указывает на то, что протонный обмен осуществляется по диффузионному механизму.

При оценке глубины протонообменного слоя в  $LiNbO_3$  рассматривается комбинированный процесс поступления ионов лития из подложки и протонов в подложку. Поэтому  $D(T)$  в уравнении (3.10) является эффективным коэффициентом диффузии. Градиент каждой линии на рис. 3.5, *a* и *б* использовался для вычисления  $D(T)$  из уравнения (3.11). Эффективные коэффициенты диффузии для  $x$ - и  $z$ -срезов  $LiNbO_3$  приведены в табл. 3.1. Температурная зависимость коэффициента диффузии описывается законом Аррениуса:

$$D_i(T) = D_{0i} \exp(-E_i/RT), \quad (3.11)$$

где  $i$  обозначает направление диффузии (вдоль  $X$ ,  $Y$  или  $Z$ ),  $E_i$  – кажущаяся энергия активации протонного обмена ( $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ),  $D_{0i}$  ( $\text{мкм}^2 \cdot \text{ч}^{-1}$ ) – предэкспоненциальный множитель, характерный для ориентации подложки,  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ). Для  $x$ - и  $z$ -срезов  $LiNbO_3$  соответственно  $D_{0x} = 1,47 \cdot 10^8 \text{ мкм}^2 \cdot \text{ч}^{-1}$ ,  $D_{0z} = 7,77 \cdot 10^8 \text{ мкм}^2 \cdot \text{ч}^{-1}$ . Так как протонный обмен является диффузионно-ограниченным процессом, то построенные зависимости натурального логарифма эффективного

коэффициента диффузии  $[\ln D(T)]$  от обратной величины абсолютной температуры  $(1/T)$  должны давать прямые линии, из которых может быть определена эффективная энергия активации  $E_i$ .

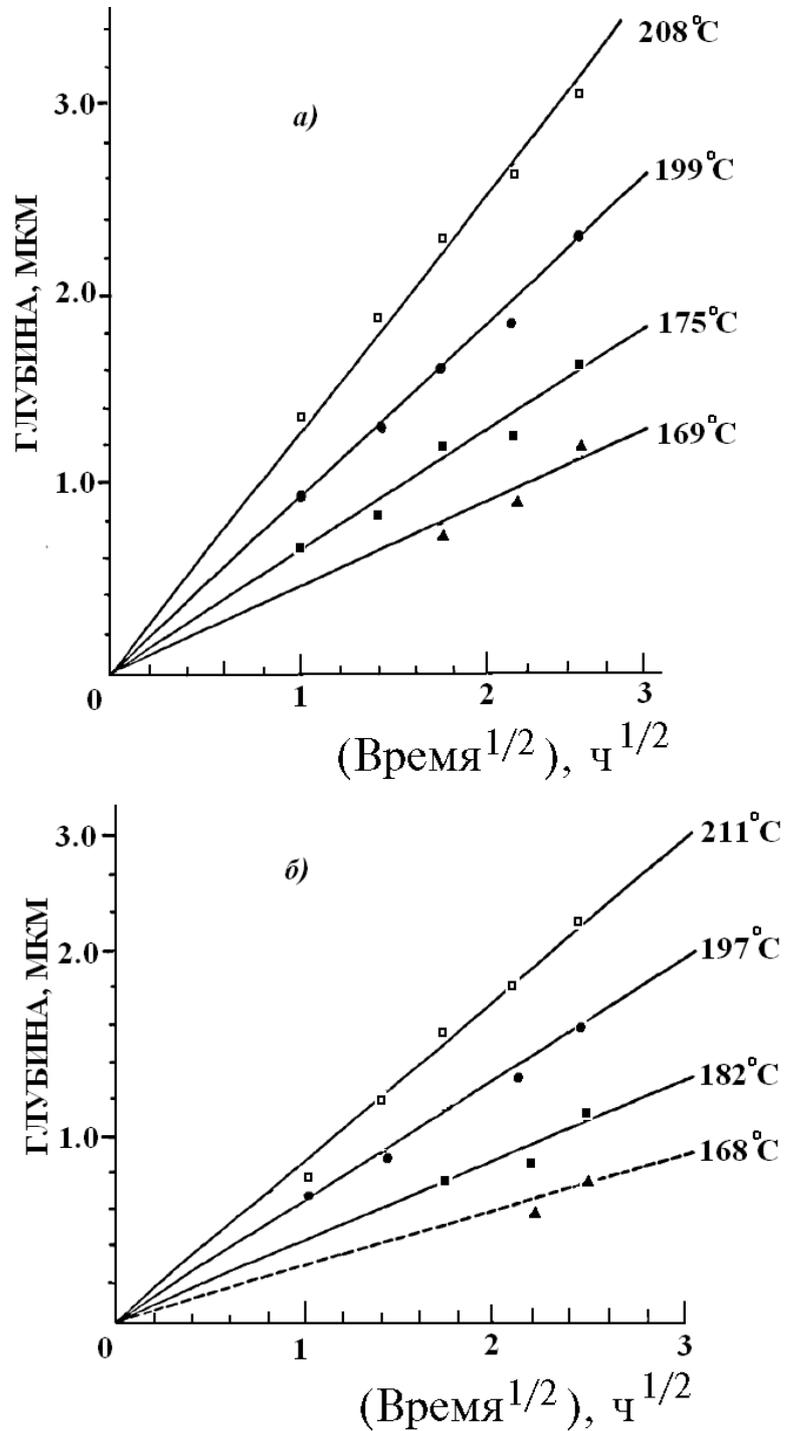


Рис. 3.5 Изменение глубины модифицирования в  $x$ -среза (а) и  $z$ -среза (б)  $\text{LiNbO}_3$  от времени модифицирования в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

На рис. 3.6 показана линейная зависимость между  $\ln D(T)$  и  $1/T$  для  $x$ - и  $z$ -срезов  $\text{LiNbO}_3$ . Уравнениями линий являются

$$\ln D(T) = -9545,413/T + 18,8047 \quad (x\text{-срез}) \quad (3.12)$$

$$\ln D(T) = -10556,071/T + 20,4713 \quad (z\text{-срез}), \quad (3.13)$$

где  $T$  – температура, К. Из градиентов последних двух линий были рассчитаны следующие энергии активации:  $E_x = 79,3$  кДж/моль<sup>-1</sup>,  $E_z = 87,7$  кДж/моль<sup>-1</sup> (табл. 3.1). Уравнение (3.10) теперь можно записать в форме

$$h \text{ (мкм)} = 2,423 \cdot 10^4 t^{1/2} \exp(-4,772 \cdot 10^3/T): \quad (x\text{-срез}) \quad (3.14)$$

$$h \text{ (мкм)} = 5,576 \cdot 10^4 t^{1/2} \exp(-5,278 \cdot 10^3/T): \quad (z\text{-срез}) \quad (3.15)$$

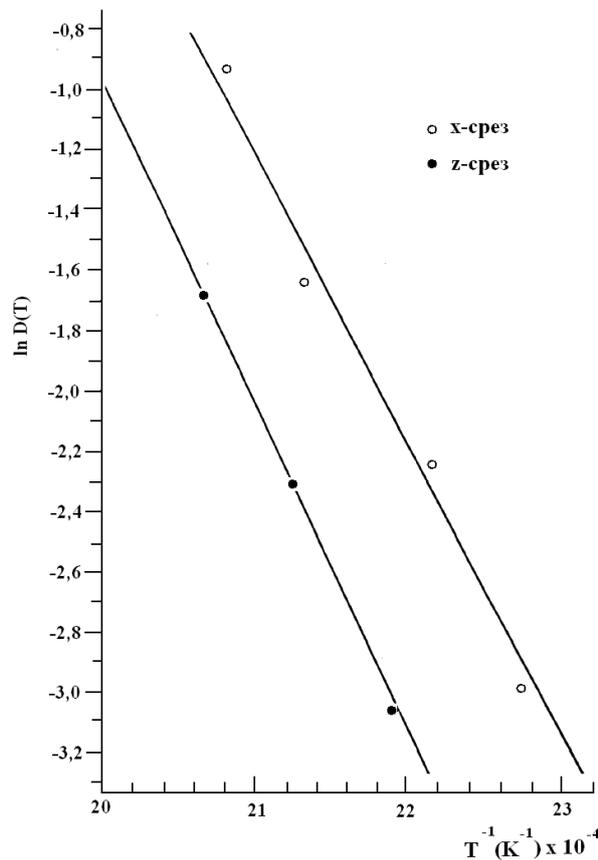


Рис. 3.6 Зависимость  $\ln D(T)$  от  $T^{-1} (\text{K}^{-1})$  для  $x$ -среза и  $z$ -среза

$\text{LiNbO}_3$

### 3.2.4 ИК-спектроскопическое исследование протонообменных слоев

При регистрации инфракрасных спектров протонообменных слоев  $\text{LiNbO}_3$  предшествующие работы [11, 144] не учитывали поглощение ОН-групп объемного материала, в то же время было показано [224], что поглощение объемных ОН зависело от стехиометрии субстрата, а субстратная стехиометрия варьировала от образца к образцу. В настоящей работе инфракрасные спектры были записаны до обработки, так что поглощение объемных ОН-групп можно было вычесть из поглощения ОН-групп протонированной области.

Инфракрасные спектры поглощения  $\text{LiNbO}_3$   $x$ - и  $z$ -срезов от времени обработки в расплаве  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  при температурах  $199^\circ\text{C}$  и  $211^\circ\text{C}$  показаны на рис. 3.7 и 3.8 соответственно. Спектры  $x$ -среза состоят из двух перекрывающихся ОН-диапазонов: широкая полоса при  $\nu_{\max} = 3280 \text{ см}^{-1}$  и узкая – при  $\nu_{\max} = 3506 \text{ см}^{-1}$ . Две полосы указывают на существование двух типов ОН-групп. В спектрах  $z$ -среза присутствует только узкая полоса при  $\nu_{\max} = 3506 \text{ см}^{-1}$ , хотя существование широкой полосы проявляется с плеча на высокочастотной стороне узкой полосы.

Форма полос поглощения в инфракрасном спектре  $x$ - и  $y$ -срезах протонообменных слоев  $\text{LiNbO}_3$  может быть объяснена рассмотрением потенциальных энергетических кривых для колеблющихся ОН-групп [169]. Разумное предположение при рассмотрении ОН-связей заключается в том, что протон вибрирует против более массивного и относительно неподвижного кислородного аниона. Изолированная ОН-группа имеет узкую потенциальную энергетическую кривую, соответствующую узкой потенциальной яме [169]. Такой потенциал дает подняться до узкой, четко определенной полосы в протонообменных слоях  $\text{LiNbO}_3$  при  $\nu_{\max} = 3506 \text{ см}^{-1}$   $x$ -,  $y$ - и  $z$ -срезов. Водородносвязанные ОН-группы имеют широкие потенциальные энергетические кривые и

приводят к широким полоса поглощения в протонообменных волноводах при  $\nu_{\max} = 3280 \text{ см}^{-1}$  в  $x$ - и  $y$ -срезах  $\text{LiNbO}_3$  [169].

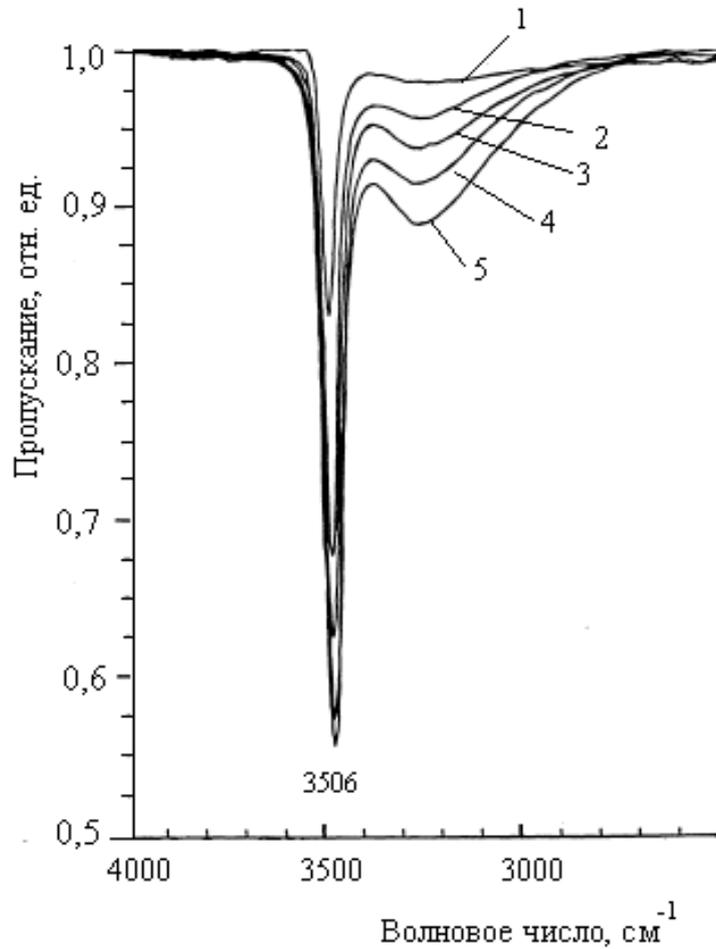


Рис. 3.7 ИК-спектр пропускания  $x$ -среза  $\text{LiNbO}_3$  от времени модифицирования (при  $199^\circ\text{C}$ ), ч: 1 – 0,25; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4,22

Отсутствие широкой полосы поглощения ОН-групп в  $\text{LiNbO}_3$   $z$ -среза независимо от поляризации падающего излучения, обусловлено тем, что, ориентация таких ОН-групп предполагает их расположение под углом к  $Z$ -оси.

При описании пика поглощения два фактора должны учитываться: высота и ширина. Оба являются взаимозависимыми, и каждый не должен использоваться без другого. Поэтому пло-

щадь полос ИК-спектра поглощения ОН-групп следует использовать для оценки степени протонного обмена.

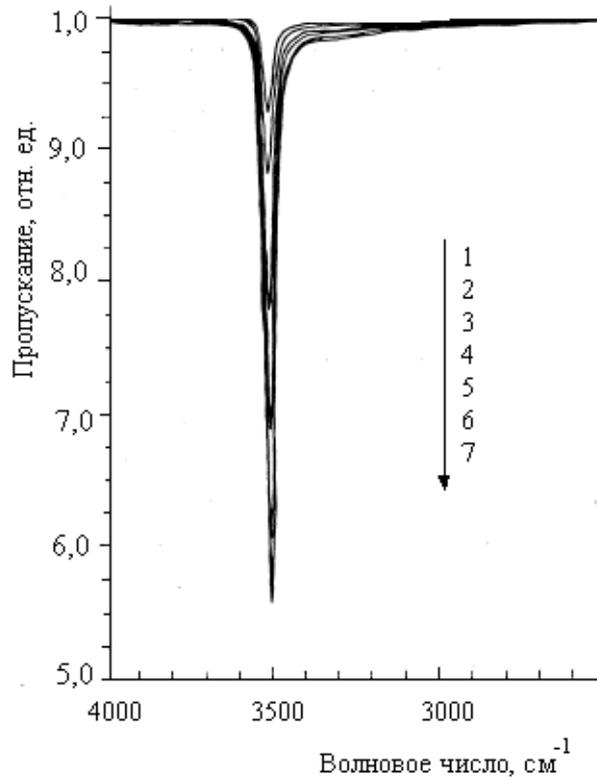


Рис. 3.8 ИК-спектрпропускания  $z$ -среза  $\text{LiNbO}_3$  от времени модифицирования (при  $211^\circ\text{C}$ ), ч: 1 – 0,12; 2 – 0,42; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 3; 6 – 4,42; 7 – 6

Графическая зависимость между площадью полосы ИК-спектра поглощения ОН-группы от  $t^{1/2}$  показана на рис. 3.9 для  $\text{LiNbO}_3$   $x$ - и  $z$ -срезов соответственно. Интегрирование выполнялась между  $\nu = 2700 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu = 3600 \text{ см}^{-1}$  ( $x$ -срез) и от  $\nu = 2900 \text{ см}^{-1}$  до  $\nu = 3650 \text{ см}^{-1}$  ( $z$ -срез). Линейное соотношение между площадью пика и  $t^{1/2}$  указывает, что степень образования ОН-групп определяется диффузией. Поэтому можно написать уравнение, которое аналогично уравнению (3.10):

$$S = 2 [M(T) t]^{1/2}, \quad (3.16)$$

где  $M(T)$  аналогично эффективному коэффициенту диффузии  $D(T)$  в уравнении (3.10).

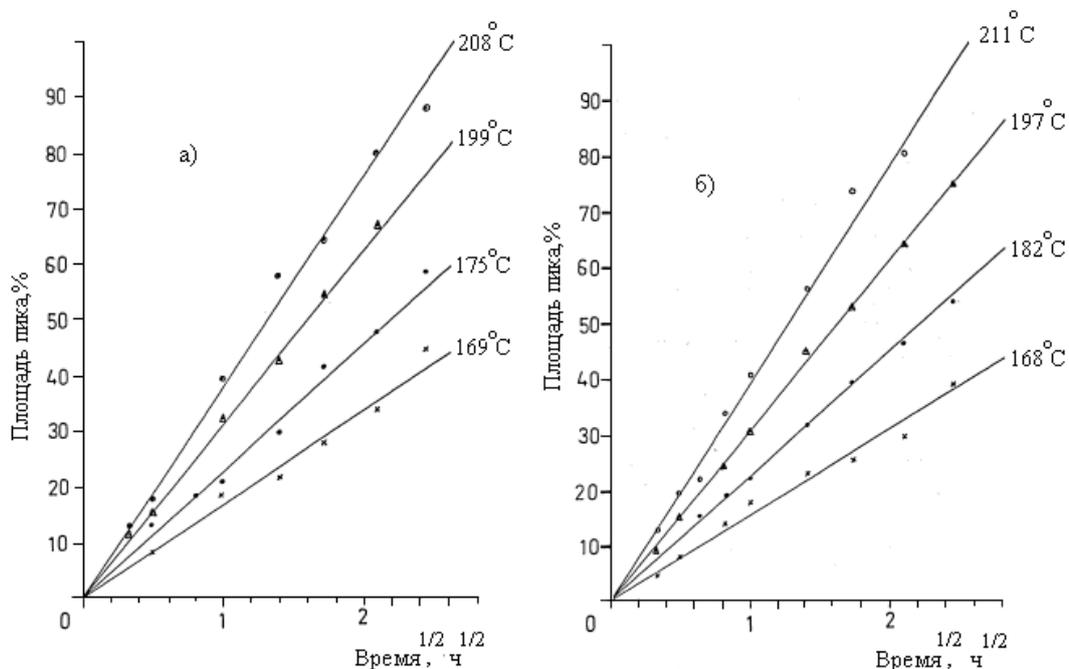


Рис. 3.9 Зависимость площади полосы ИК-спектра поглощения ОН-групп в  $x$ -среze  $\text{LiNbO}_3$  при  $\nu=2700 - 3600 \text{ см}^{-1}$  (а);  $z$ -среze при  $\nu=2900 - 3650 \text{ см}^{-1}$  (б) от времени обработки ( $t^{1/2}$ ) в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

Натуральный логарифм  $M(T)$  был нанесен на график в зависимости от  $1/T$  для проверки закона Аррениуса, в результате чего линии

$$\ln M(T) = -7271,546/T + 20,951, \text{ для } x\text{-среze}; \quad (3.17)$$

$$\ln M(T) = -10091,29/T + 26,923, \text{ для } z\text{-среze}. \quad (3.18)$$

Уравнения (3.17) и (3.18) использовались для расчета эффективной энергии активации для процесса протонного обмена. Полученные значения  $E_x = 60,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  и  $E_z = 81,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . В табл. 3.1 сравниваются энергии активации, оцененные методом волноводного распространения света (раздел 2.1.2) с оценками по результатам ИК-спектроскопии. Оба метода подтверждают более высокую энергию активации на  $z$ -среze  $\text{LiNbO}_3$ . Значения  $E_z$ , рассчитанные по двум методам, близки. Однако существует большое расхождение между значениями  $E_x$ .

Разница между значениями  $E_x$  может быть обусловлена перекрытием полос поглощения, полученных с помощью протонообменных слоев  $x$ -среза. Чтобы получить более точные оценки интенсивности поглощения для ОН групп в  $\text{LiNbO}_3$   $x$ -среза площадь полос поглощения должна быть рассчитана в отдельности. Следовательно, общая площадь будет больше, и поэтому расчетная энергия активации будет больше.

Таблица 3.1 - Эффективные коэффициенты диффузии и энергии активации для  $x$ -среза и  $z$ -срезов протонообменных слоев  $\text{LiNbO}_3$

Ориентация поверхности	Температура формирования, °С	Эффективные коэффициенты диффузии, мкм <sup>2</sup> /час	Энергия активации, кДж/моль	
			Волноводный метод	ИК-метод
$x$ -срез	169	0,05	79,3	60,4
	175	0,10		
	199	0,21		
	208	0,39		
$z$ -срез	168	-	87,7	81,2
	182	0,05		
	197	0,10		
	211	0,18		

Используя уравнения (3.16), (3.17) и (3.18), можно написать

$$S = 7,111 \times 10^4 t^{1/2} \exp(-3,363 \times 10^3/T), \text{ } x\text{-срез}; \quad (3.19)$$

$$S = 9,826 \times 10^5 t^{1/2} \exp(-4,884 \times 10^3/T), \text{ } z\text{-срез}. \quad (3.20)$$

Линейные зависимости между площадью полосы поглощения и  $t^{1/2}$  и между глубиной протонообменного слоя и  $t^{1/2}$  показывают, что площадь полосы поглощения может быть связана с глубиной обменной области. Последние зависимости были проверены и подтверждены, построением зависимости площади как функции глубины для обменной области в  $x$ - и  $z$ -срезах  $\text{LiNbO}_3$  (рис. 3.10). Уравнения линий на рис. 3.10 следующие:

$$S = 45,071h + 3,767 \text{ (} x\text{-срез);} \quad (3.21)$$

$$S = 27,991h + 7,404 \text{ (} z\text{-срез),} \quad (3.22)$$

где  $h$  – глубина протонообменного слоя (мкм). Площади полос ОН-поглощения можно оценить для любой температуры и времени с использованием уравнений (3.19) и (3.20). Глубина обменной области, следовательно, может быть рассчитана с использованием уравнений (3.21) или (3.22).

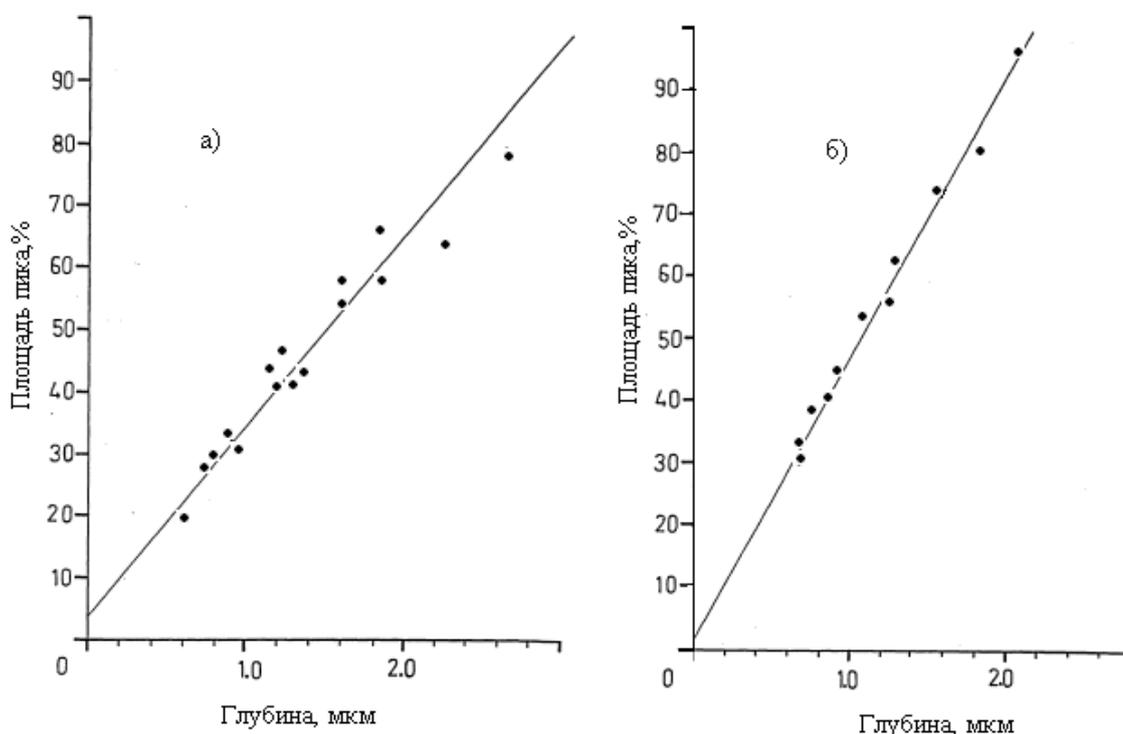


Рис. 3.10 Изменение площади полосы ИК-спектра поглощения ОН-групп в  $\text{LiNbO}_3$   $x$ -среза (а);  $z$ -среза (б) от глубины модифицирования в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

В этом разделе было рассмотрено, что степень протонного обмена как функцию от температуры и времени можно наблюдать, используя площади пиков ОН-поглощения. Глубина протоно-обменного слоя связана с площадью под полосами ОН-поглощения. С использованием поляризованного инфракрасного излучения, были обнаружены свободные ОН-колебания, локализованные в  $z$ -плоскости, и показано, что водородосвязанные ОН-колебания имеют компоненты вдоль  $X$ -,  $Y$ - и  $Z$ -осей.

### 3.3 МОДИФИЦИРОВАНИЕ В РАСПЛАВАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

В работе рассматривается ряд одноосновных и двухосновных органических кислот с константами кислотности  $pK_a = 2,86 - 4,86$  (см. табл. 3.2). Модифицирующая способность расплавов этих кислот связывалась с их кислотностью, определяемой диссоциацией в воде при 25°C. Истинное значение термодинамической константы кислотности при температурах 200 – 240°C дополнительно не оценивалось. В случае кислот с температурой кипения ниже температуры модифицирования кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  ( $\leq 240^\circ\text{C}$ ) применялся специальный малогабаритный автоклав с тонкостенным танталовым стаканом-вкладышем. Для всех этих кислот рабочая температура лежала значительно ниже критической, что позволяло иметь в объёме автоклава при необходимой температуре опытов достаточно большое количество жидкой фазы. Модифицирование в расплавах кислот с температурой кипения выше 240°C проводилось по обычной методике, описанной в разделе 2.5.

При исследовании использовались кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  с наиболее устойчивыми к травлению в условиях модифицирования  $z$ -,  $x$ - и близких к ним по кристаллографической ориентации поверхности срезами. Образцы с параллельными оси  $Z$  срезами проявляли значительно меньшую устойчивость, а образцы  $y$ -среза  $\text{LiNbO}_3$ , как правило, не выдерживали при 240°C

контакта с расплавами уже в течение нескольких минут. В случае образцов *x*-среза, повреждающихся при обработке в расплавах кислот после 3 часов, имелась хорошая возможность исследования пределов устойчивости влияющих на неё факторов при протонном модифицировании. Температура модифицирования лимитировалась возможностью фазовых переходов в  $\text{LiNbO}_3$  ( $\leq 290^\circ\text{C}$ ) и температурой кипения наиболее часто применяемой бензойной кислоты ( $\leq 249^\circ\text{C}$ ) [138, 225, 226].

Таблица 3.2 - Физико-химические свойства органических кислот

№ п/п	Кислота	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Критическая температура, °C	$pK_a$ при 25° C
1.	Валериановая	-34,5	186,3	378	4,86
2.	Уксусная	16,6	118,1	321,4	4,76
3.	Пальмитиновая	64	339–356	Разлож.	4,64
4.	Глутаровая	97	303	–  –	4,34
5.	Адипиновая	152	327	–  –	4,23
6.	Бензойная	122,1	249	–  –	4,21
7.	Муравьиная	8,5	100,8	307	3,75
8.	1 – оксинафтой- ная	195	230	Разлож.	3,7
9.	Хлоруксусная	50–63	189	311	2,86

На рис. 3.11, *a* представлены изменения глубины модифицирования, определяемой по волноводному распространению света, в зависимости от времени обработки при  $240^\circ\text{C}$  в различных органических кислотах. Серии полученных данных для каждой кислоты хорошо ложатся на прямые в квадратичной зависимости от времени обработки. Из рис. 3.11, *a* и табл. 3.2 видно, что угол наклона полученных прямых зависит от значения истинной тер-

модинамической константы диссоциации кислот и возрастает с её увеличением. Зачерненными точками отмечены образцы, для которых наблюдались отдельные локальные повреждения поверхности (травление). Видно, что травлением были повреждены образцы, обрабатывавшиеся в кислотах с наибольшими значениями константы диссоциации.

На рис. 3.11, б представлена зависимость глубины модифицирования  $\text{LiNbO}_3$   $x$ -среза при фиксированном времени обработки в органических кислотах ( $\sim 1,45$  ч) в зависимости от значения  $pK_a$  ( $25^\circ\text{C}$ ).

Временная зависимость глубины модифицирования  $\text{LiNbO}_3$   $h = f(\tau^{1/2})$  имеет линейный характер (рис. 3.11, а) [1, 120]. Угол наклона прямых уменьшается с увеличением кислотности источника и сопровождается повреждением оксидов. Область I на рис. 3.11, б с  $pK_a \leq 4,2$  соответствует высоким скоростям модифицирования с повреждением кристаллов из-за интенсивного обмена  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$ . Область II с  $pK_a = 4,2 - 5,0$  соответствует оптимальному режиму формирования модифицированных слоев и представляет практический интерес при изготовлении планарных оптоэлектронных устройств на основе  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$ . Область III с  $pK_a > 5$  соответствует относительно индифферентному поведению оксидов. Скорость образования слоев менее 10 нм/ч и возрастает с температурой.

При протонном модифицировании  $z$ -среза  $\text{LiNbO}_3$  с увеличением кислотности происходило формирование более глубоких слоев и после 6 ч обработки процесс замедлялся (рис. 3.12, а). На начальных стадиях существенных различий в кинетике модифицирования  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  основных ориентаций не наблюдается, что объясняется одинаковым характером протекания ионного обмена и значительным влиянием дефектности нарушенных слоев [120, 169]. ЯМР-спектроскопией установлено, что величина химического сдвига для бензойной кислоты после взаимодействия с  $\text{LiNbO}_3$   $z$ -среза со-

ставляет 10,08 м. д. [120, 144, 169]. Фиксировалось расстояние между исследуемым сигналом и сигналом эталонного вещества (тетраметилсилан).

Полоса протонов карбоксильной группы  $C_6H_5COOH$  после взаимодействия с  $LiNbO_3$  уменьшается по интенсивности и указывает на потерю кислотной части ионов  $H^+$ . Увеличение содержания лития в  $C_6H_5COOH$  после модифицирования установлено с помощью атомной абсорбционной спектроскопии и масс-спектропии вторичных ионов [136].

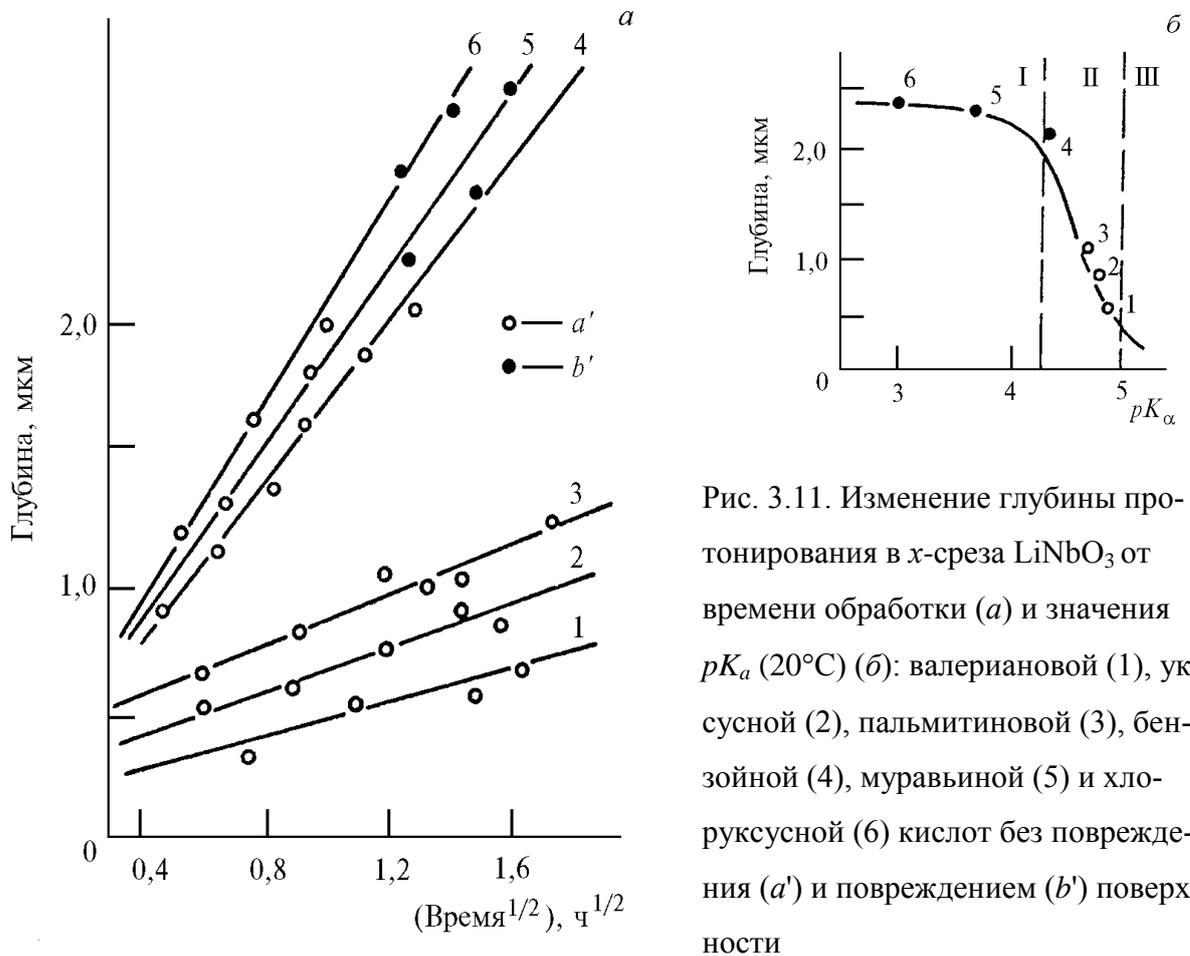


Рис. 3.11. Изменение глубины протонирования в  $x$ -среза  $LiNbO_3$  от времени обработки (а) и значения  $pK_a$  (20°C) (б): валериановой (1), уксусной (2), пальмитиновой (3), бензойной (4), муравьиной (5) и хлоруксусной (6) кислот без повреждения ( $a'$ ) и повреждением ( $b'$ ) поверхности

Использование расплавов органических кислот, обладающих поверхностно-активными свойствами, выгодно отличается тем, что формируются протонно-модифицированные слои с однородными свойствами и соответ-

ственно низким затуханием света в волноводе ( $<1$ дБ/см). Модифицирование  $\text{LiNbO}_3$  z-среза в расплавах орто- и пирофосфорной кислот обеспечивает

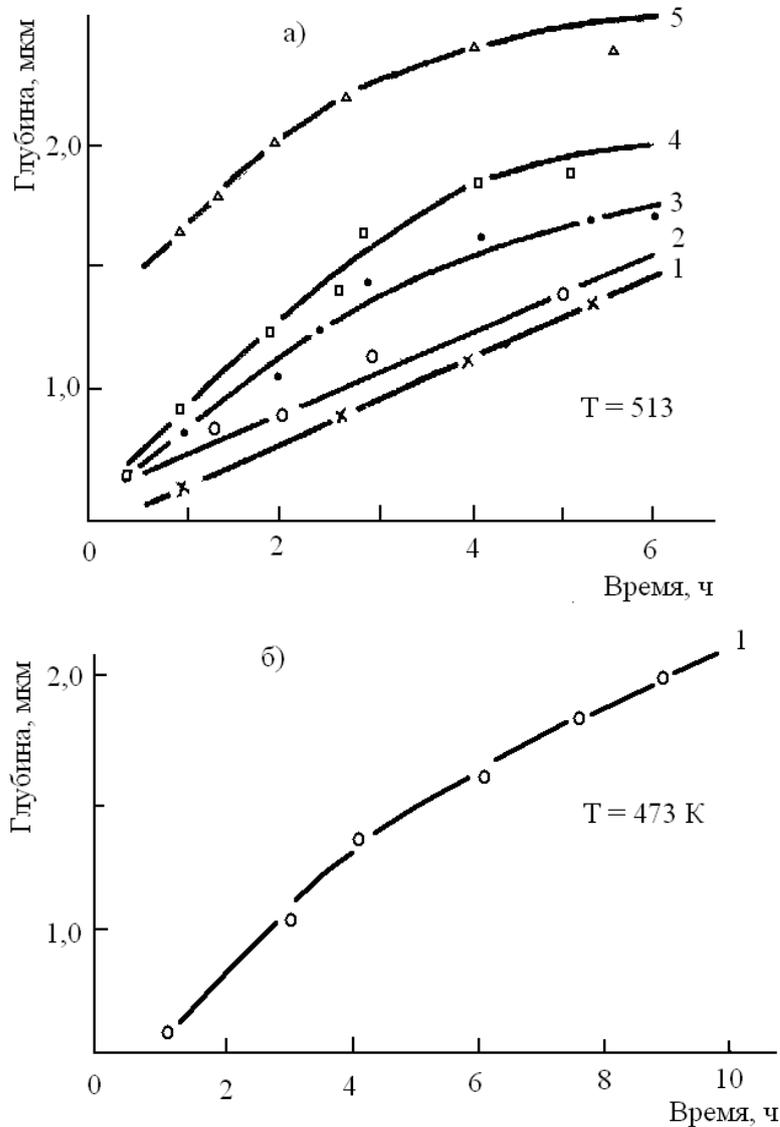


Рис. 3.12 Зависимость глубины модифицирования z (а)-, y (б)-срезов  $\text{LiNbO}_3$  от времени модифицирования с расплавами: пальмитиновой (1); адипиновой (2); глутаровой (3); бензойной (4) и 1-оксинафтойной (5) кислот. Кристаллы Y -  $\text{LiNbO}_3$  легированы Ti

формирование слоев с  $\Delta n_e < 0,131$  отн.ед. и  $\alpha_B = 0,25$  дБ/см [150], пропионовой и уксусной – 5 дБ/см [227], после диффузии Ti и модифицирования в распла-

ве салициловой кислоты  $\Delta n_e < 0,14$  отн.ед. [227]. В расплавах карбоновых кислот без заметных разрушений однородные слои в  $\text{LiNbO}_3$  формируются при температурах от 400 до 480°C [70, 147]. В случае  $y$ -среза  $\text{LiNbO}_3$  следы повреждения наблюдаются практически на первых минутах взаимодействия с расплавами слабой пальмитиновой кислоты [120, 136]. Уменьшению подвижности октаэдров  $\text{NbO}_6$  и образованию связей  $\text{Nb-O-H}$  способствует предварительная диффузия ионов  $\text{Ti}^{4+}$ , занимающих октаэдры  $\text{NbO}_6$  и препятствующих гидратации оксидов.

Из данных на рис. 3.11, 3.12 можно сделать вывод, что природа анионов используемых кислот в качестве протонирующего агента для  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  определяет скорость и глубину модифицирования. Переход ионов  $\text{H}^+$  в материал способствует выравниванию потенциалов контактирующих фаз и практически не зависит от химической природы образующихся на границе раздела адсорбированных комплексов. С повышением температуры устойчивость комплексов снижается и, соответственно, возрастает скорость модифицирования. Тот факт, что лимитирующей стадией не являются процессы, происходящие на поверхности кристалла, приводит к заключению о диффузионном характере процесса в целом. Зависимость изменения глубины модифицированного слоя от времени и температуры обработки кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  согласно формулам (3.10), (3.11) носит диффузионный характер и определяется переносом ионов  $\text{Li}^+$ . При модифицировании  $\text{KTiOPO}_4$  кинетика обмена  $\text{K}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  лимитируется диффузией ионов  $\text{K}^+$  и сильно зависит от состава и ориентации оксида [223]. Увеличение значения  $\Delta n_e$  на поверхности  $\text{KTiOPO}_4$  при обработке в расплаве  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  в течение 2 ч достигает 0,23 отн. ед., а глубина локализации ионов  $\text{H}^+$  с высоким уровнем однородности до 15 мкм. Лимитирующий характер диффузии ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{K}^+$  вызван высокой подвижностью протонов [15, 227].

Взаимодействие  $\text{LiNbO}_3$  z- и x-срезов сопровождается увеличением электропроводности расплавов всех кислот, как и при добавке солей лития (рис. 3.13) [6]. Можно предположить, что диссоциируя в расплаве, карбоновая кислота поставляет протоны в кристаллическую решетку  $\text{LiNbO}_3$ , в которой параллельно происходит обеднение ионами  $\text{Li}^+$ . При взаимодействии расплавов кислот с  $\text{LiNbO}_3$  y-среза такого повышения электропроводности не наблюдается и происходит интенсивное разрушение оксидов [228]. Возможно при травлении образуются высокодисперсные твердые продукты с высокоразвитой поверхностью, способные к адсорбции ионов  $\text{Li}^+$  в расплаве. Незначительное повышение электропроводности расплавов можно объяснить взаимодействием с участками других срезов, где травление не происходит.

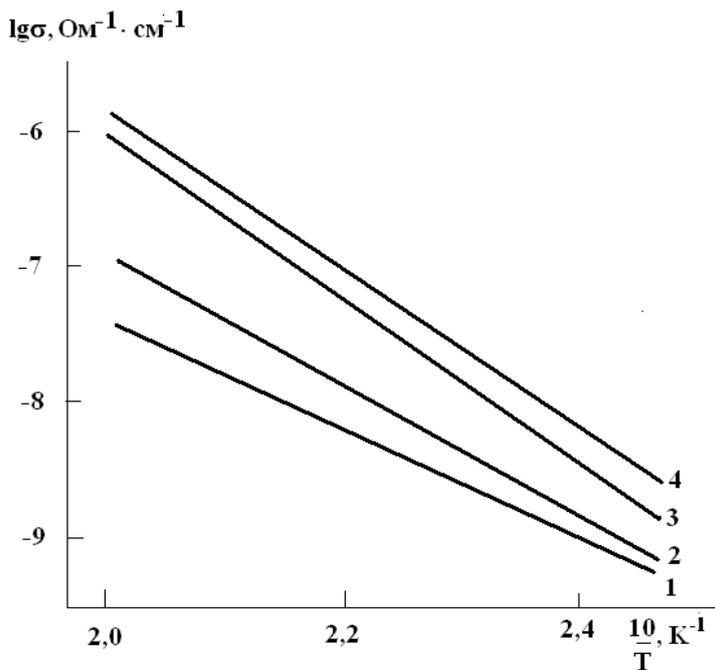


Рис. 3.13 Температурная зависимость электропроводности расплава бензойной кислоты до (1) и после (2) взаимодействия с  $\text{LiNbO}_3$  y (2)- и z (3)-срезов и добавлении 1 вес. % бензоата лития (4)

Выражение (3.10) показывает возможность модифицирования на любую глубину, но этому мешает зависимость кажущейся энергии активации обмена  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  от толщины получающихся слоев. Это подтверждается данными изотопного обмена  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{D}^+$  между слоем и жидкой  $\text{D}_2\text{O}$  [32]. Высокая скорость обмена  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{D}^+$  при 25°C связана, как будет показано ниже, с нано-

размерной структурой слоя, эстафетным механизмом переноса ионов  $H^+$  и их взаимовлиянием при движении в составе  $O-H...O$  фрагментов.

Кристаллы  $LiTaO_3$  и  $Ba_2NaNb_5O_{15}$  модифицируются хуже, чем  $LiNbO_3$ , и в одинаковых условиях обработки достигается меньшая глубина модифицирования [120]. Максимальная глубина модифицирования  $z$ -среза  $LiTaO_3$  достигает 4,5 – 5 мкм (рис. 3.14). Экстраполяция полученных кинетических зависимостей на ось ординат дает начальную глубину модифицирования в пределах 0,6 – 0,8 мкм, которую можно ассоциировать с протонсодержащими нарушенными слоями, обладающими волноводными свойствами [2]. Модифицирование  $Ba_2NaNb_5O_{15}$   $z$ -среза в расплаве пальмитиновой кислоты при 350°C в течение 10 ч сопровождается высокочастотным смещением валентных колебаний образующихся  $O-H$ -связей, что указывает на приповерхностный характер ориентированной локализации ионов  $H^+$  [120, 169]. Снижение интенсивности и смещение полос ИК-отражения модифицированного  $Ba_2NaNb_5O_{15}$  (рис. 3.15) свидетельствует о формировании слоев толщиной до 0,8 мкм. После отжига при 400°C модифицированных пластин повышение  $\Delta n_e$  достигает 3 % и его поведение становится аналогичным легированным  $LiNbO_3$  и  $LiTaO_3$  [169].

Модифицирование кристаллов  $LiNbO_3$  сопровождается значительным уменьшением в масс-спектрах вторичных ионов интенсивности полосы  $^7Li^+$  и увеличением полос  $^1H^+$  (в 10 раз),  $^{23}Na^+$ ,  $^{39}K^+$ ,  $^{40}Ca^+$ ,  $^{56}Fe^+$  и некоторых других массовых линий (табл. 3.3) [120, 170]. Присутствие линий щелочных элементов говорит о загрязнении модифицированных оксидов при протекании обратных обменных реакций  $H^+ \leftrightarrow Na^+$ ,  $H^+ \leftrightarrow K^+$  и т.д. [120, 169]. Ослабление интенсивностей линий  $^{95}Nb^+$  и  $^{100}NbO^+$  связано с образованием слоев  $Li_{1-x}H_xNbO_3$  и упрочнением  $LiNbO_3$ . В [137] изменение концентрации лития в модифицированном  $LiNbO_3$  регистрировалось при распылении сканирующим пучком ионов  $^{18}O^-$  с энергией 21,5 кэВ. Установлено, что концентрация

ионов  ${}^7\text{Li}^+$  на глубине 3 мкм спадает до 30 %. Концентрация ионов уменьшается в зависимости от режимов модифицирования в  $10^2$  раз от начальной и не зависит от энергии пучка. При сканировании пучком ионов  ${}^{18}\text{O}^-$  по скошенной поверхности канального волновода в  $\text{LiNbO}_3$  также отмечается ступенчатый переход на внутренней границе с кристаллом [137].

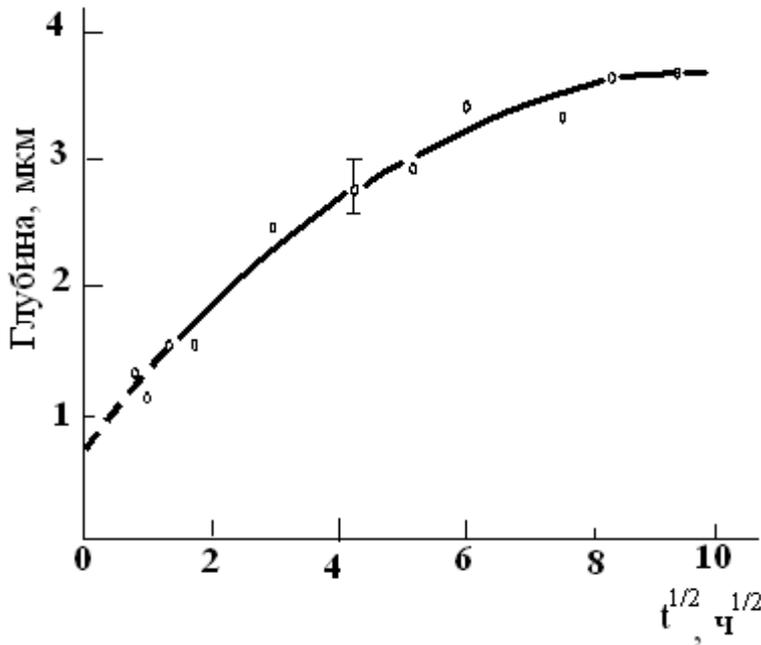


Рис. 3.14 Изменение глубины модифицирования  $z$ -среза  $\text{LiTaO}_3$  от времени взаимодействия с расплавом бензойной кислоты при  $240^\circ\text{C}$

На рис. 2.2 гл. 2 представлены типичные экспериментальные концентрационные профили распределения ядер  ${}^1\text{H}$  в исходном и модифицированном  $\text{LiNbO}_3$  [120]. В отличие от ранее полученных в [14, 177] данных отмечается наличие приповерхностного максимума, связанного с влиянием на приповерхностный химический состав механической обработки. Модифицирование в расплаве  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  приводит к резкому возрастанию величины данного приповерхностного максимума концентрации протонов (рис. 2.2, кривые 3 и 4), что следует отождествить с образованием фазы  $\text{HNbO}_3$  в тонкой ( $< 0,2$  мкм) области приповерхностного слоя.

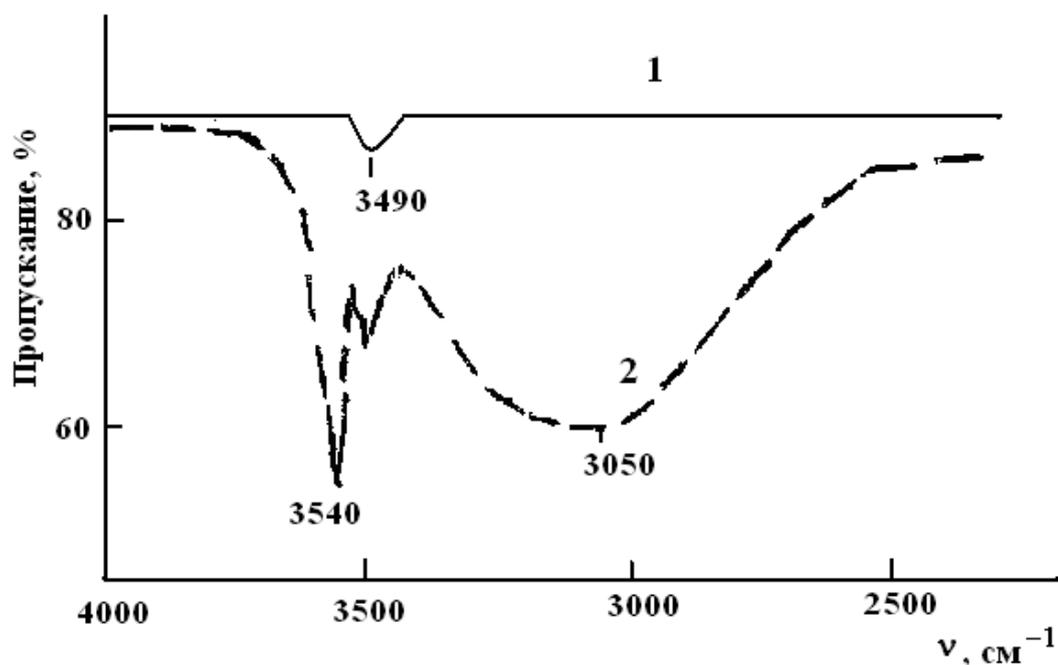


Рис. 3.15 ИК-пропускание до (1) и после (2) взаимодействия  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  с расплавом метафосфорной кислоты при  $450^\circ\text{C}$

C. Canali [15] с помощью метода ядер отдачи показал, что приповерхностный максимум на глубину до 0,2 мкм появляется после прогрева  $\text{LiNbO}_3$  при  $800^\circ\text{C}$  в атмосфере влажного кислорода и связан с обеднением по литию. Полному замещению  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  ( $x = 1$ ) для  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  без изменения удельного объема вещества в приповерхностном слое соответствует значение  $C_{\text{H}^+} = 1,649 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . Из электронно-микроскопических исследований поверхности модифицированного  $\text{LiNbO}_3$  того же среза установлено возникновение в микротрещинах новой фазы.

Таблица 3.3 - Спектры масс вторичных ионов модифицированного  $\text{LiNbO}_3$  x-среза

Массовое число	1	7	23	39	40	56	93	109	125	
Элемент	$\text{H}^+$	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^+$	$\text{Fe}^+$	$\text{Nb}^+$	$\text{NbO}^+$	$\text{NbO}_2^+$	
Интенсив. линий, отн. ед.	Исходный	0,9	700	7	2,1	6,2	0,7	163	106	3,7
	Модифицированный		5,1	55	44	48	10	1,0	2,4	0

### 3.4 МОДИФИЦИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОТ

При взаимодействии материалов с водой и водными растворами различных солей и кислот заметное модифицирование и формирование однородных слоев рассматривается как результат совместного действия взаимодиффузии и гидратации. Частичное модифицирование в ряде случаев способствует улучшению параметров волноводных слоев и упрощению их технологии. При одновременном проведении реакций  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$  и  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  в оксидном стекле вида  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  получены однородные волноводные слои без нарушения качества поверхности [229]. Пластины обрабатываются в насыщенных водных растворах  $\text{KNO}_3$  при  $100^\circ\text{C}$  и в течение 6 ч выщелачивания не наблюдается. Сохранение качества поверхности и приповерхностное удаление дефектов делают такой способ частичного модифицирования более предпочтительным, чем обработка в расплавах  $\text{KNO}_3$  при  $450^\circ\text{C}$ . В [144, 169,] при изучении поведения  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  в гидротермальных условиях при температуре  $250^\circ\text{C}$  показано, что на устойчивость оксидов к гидратации и разрушению значительное влияние оказывает микрорельеф поверхности. Более устойчивы к воде в гидротермальных условиях полированные образцы. При температурах от  $250$  до  $260^\circ\text{C}$   $\text{LiNbO}_3$  приобретает слабо бурую окраску, хорошо заметную со стороны шлифованных граней кристаллов. Это свидетельствует о том, что в процессе гидротермальной обработки наряду с  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  протекает реакция  $n \text{Li}^+ \leftrightarrow \text{M}^{n+}$ , где  $\text{M}^{n+}$  – образующийся ион при взаимодействии воды со стенками автоклава из нержавеющей стали. Определение концентрации ионов  $\text{H}^+$  в воде и водных растворах вблизи критических условий затруднено; вода по своим свойствам приближается к неводному водородоподобному растворителю, что выражается в образовании

растворимыми электролитами ионных пар и понижении эквивалентной электропроводности.

Гидротермальная обработка  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  при  $250^\circ\text{C}$  в течение 6 ч и коэффициенте заполнения автоклава до 0,9 частично дейтрированной водой ( $\text{H}_2\text{O} : \text{D}_2\text{O} = 9 : 1$ ) обеспечивает увеличение O–H- и O–D-связей, указывающее на дополнительное связывание ионов  $\text{H}^+$  в оксидах [120, 144, 169]. Чувствительность к образованию ПС-центров ниже, чем дейтерийсодержащих, из-за высокого объемного содержания водорода ( $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Деформация полосы ИК-поглощения O–H-связей, смещение её максимума в область более высоких частот ( $3487 \text{ см}^{-1}$ ) и увеличение площади под контуром свидетельствуют об образовании дополнительного количества ПС-центров в приповерхностных слоях оксидов, однако их толщина недостаточна для распространения волноводного света ( $h < 0,3 \text{ мкм}$ ) [169].

Водные растворы минеральных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и т. д.), приводящие к образованию модифицированных слоев, по свойствам в гидротермальных условиях приближаются более всего к расплавам органических кислот, чем к водным растворам сильных электролитов [6]. При температуре  $100^\circ\text{C}$  составы газовой и жидкой фаз водных растворов  $\text{HCl}$  близки. Так, в случае водных  $10^{-3} - 10^{-5}$  н растворов  $\text{HCl}$  наблюдается образование примесных протонсодержащих центров без заметного формирования высокопреломляющих слоев. Высокая скорость модифицирования с минимальными нарушениями поверхности  $\text{LiNbO}_3$  z-среза происходит в  $10^{-1} - 10^{-2}$  н водных растворах  $\text{HCl}$  (рис. 3.16) [6, 120, 230]. Изменение глубины модифицирования от времени при  $50^\circ\text{C}$  в термобарических условиях в 0,01 н растворе  $\text{HCl}$  аналогично обработке в уксусной кислоте. Применение более концентрированных растворов ( $>10^{-1}$  н) сопровождается повреждением оксидов, особенно примыкающих к торцам пластин участков.

Высокая травящая способность водных растворов кислот и гидратных расплавов обусловлена, по-видимому, большей сольватирующей способностью воды по отношению к ионам  $\text{Li}^+$  по сравнению с расплавами органических кислот. Это приводит к более полному обеднению поверхностной области литием и повышению степени обмена  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  до  $x \sim 0,75$ , после чего наступает фазовый переход  $\text{LiNbO}_3 - \text{HNbO}_3$ . При модифицировании  $\text{LiNbO}_3$  в расплаве  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с добавлением до 29 мол.%  $\text{LiNO}_3$  степень замещения  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  уменьшается до 29 % [15]. В [144, 169] показана возможность моди-

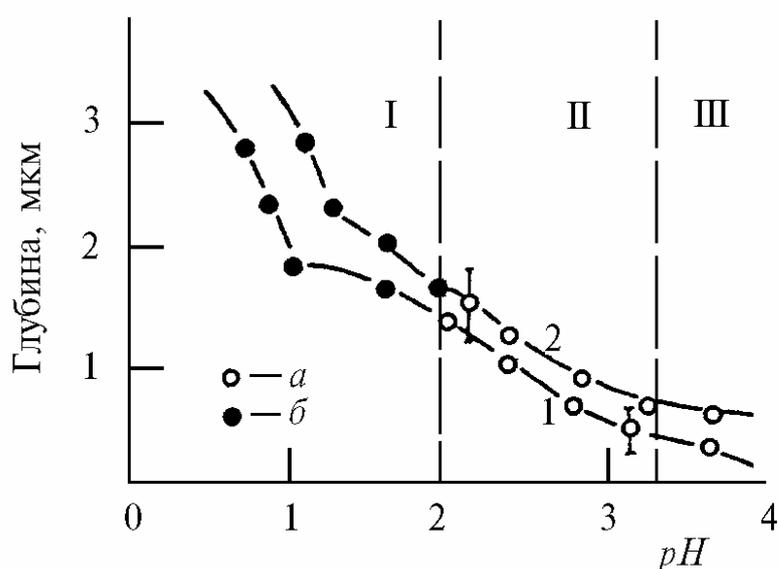


Рис. 3.16 Изменение глубины модифицирования  $\text{LiNbO}_3$   $x$ -среза от  $pH$  водных растворов  $\text{HCl}$  (1) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2) без повреждения (а) и с ее повреждением (б) поверхности

фицирования  $\text{LiNbO}_3$   $z$ -среза и получения слоев толщиной  $>0,5$  мкм в водных растворах  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ; 0,2 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,01 н  $\text{HCl}$  с добавлением малых количеств децилового спирта. Скорость образования фазы  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{TaO}_3$  в 2 – 3 раза медленнее, чем  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$ .

### 3.5 ПРОТОННО-ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ

Широкое распространение при формировании протонно-модифицированных слоев с однородными свойствами в  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\alpha\text{-SiO}_2$  и других оксидах получила имплантация ионами  $\text{He}^+$  с энергиями в диапазоне от 0,2 до 3,5 МэВ и дозой до  $10^{17}$   $\text{см}^{-2}$  [120, 169]. Их малая масса способствует большому пробегу и в случае  $\text{LiNbO}_3$  с отсечкой в диапазоне 0,6-0,8 МэВ доза не превышает значения  $10^{16}$   $\text{см}^{-2}$ . Для каналирования и соответственно увеличения эффективной дозы имплантация в  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  проводится под углом  $\sim 7^\circ$  от нормали и температуре  $< 150^\circ\text{C}$  [231]. Появляющийся после имплантации поврежденный слой при последующей обработке в среде влажного или сухого кислорода при  $200^\circ\text{C}$  на  $\sim 0,87$  своей глубины восстанавливается и тем самым обеспечивается волноводное распространение света. Под восстановлением понимается совокупность процессов, включающих ориентированную локализацию ионов  $\text{H}^+$  на образованных ионами  $\text{He}^+$  дефектных центрах.

В [231, 232] изучены условия имплантации  $\text{LiNbO}_3$  ионами  $\text{He}^+$  и формирования протонно-модифицированных слоев с  $\Delta n_e \sim 5\%$  и  $\Delta n_o \sim 7\%$ , обеспечивающие распространение волноводного света ТЕ- и ТМ-поляризаций. Такое послойное распределение показателя преломления связывается с протеканием обменной реакции  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  на уровне  $\sim 0,87$  от глубины проникновения ионов  $\text{He}^+$ . Параметр профиля показателя преломления и затухание света в модифицированных слоях зависят от энергии и плотности потока ионов  $\text{He}^+$ , а также от цикличности повторения имплантации и отжига. При двукратной имплантации возрастает число распространяющихся волноводных мод, а затухание снижается до 0,4 (ТМ<sub>o</sub>) и 1,5 (ТЕ<sub>e</sub>) дБ/см [232]. В у-срезе  $\text{LiNbO}_3$  ширина канальных волноводов глубиной 1,5 – 1,9 мкм дости-

гает 2,5 – 3,5 мкм при энергии ионов 0,5 МэВ и повторяющихся по 15 мин отжигах при 210°C.

При имплантации ионов  $\text{He}^+$  в  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  у-срезе приращение обычного и необычного показателей преломления достигают значений 5,5 и 3,5 % соответственно [214]. Полученные с многократным термоциклированием протонно-модифицированные слои обладают устойчивостью до 450°C и выше. Аналогичное влияние имплантация ионов  $\text{He}^+$  оказывает на  $\text{SiO}_2$  у-среза, где отжиг до 650°C не изменяет эквидистантность и затухание волноводных мод [233]. При энергии 3,17 МэВ насыщение процесса имплантации наступает при дозах  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . В кварцевых стеклах, легированных  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , получение волноводов с таким же приращением  $n_o$  и  $n_e$  достигаются при энергии ионов 140 кэВ и дозах  $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

Наибольший интерес при модифицировании вызывает имплантация ионов  $\text{H}^+$ , но она сдерживается отсутствием модельных представлений о необходимых энергиях и дозах. При использовании ионов  $\text{H}^+$  с высокими энергиями ( $E > 0,5$  МэВ) механизм получения модифицированных слоев аналогичен таковому для пучков с энергией  $E < 20$  кэВ, причем роль последующего отжига снижается. Методом ядер отдачи установлено, что при облучении ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{D}^+$  ( $E = 20$  кэВ,  $\Phi = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) в сухой атмосфере их концентрация в приповерхностных слоях кварцевых стекол доходит до  $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  без заметных нарушений поверхности. Полученные слои имеют однородную структуру с большим наведенным  $\Delta n_e$ ; высокие термоустойчивость и двулучепреломление связаны с появлением упругих напряжений. В [234] показано, что имплантация  $\text{LiNbO}_3$  ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{D}^+$  с энергиями до 200 кэВ приводит к формированию ступенчатой внутренней границы слой – объем и спаданию концентрации их ядер в сторону внешней поверхности (рис. 3.17).

При бомбардировке ионами  $\text{H}^+$  широкозонных оксидов в спектрах КР появляются новые полосы в области 150 – 450  $\text{ см}^{-1}$ , связанные с расслаивани-

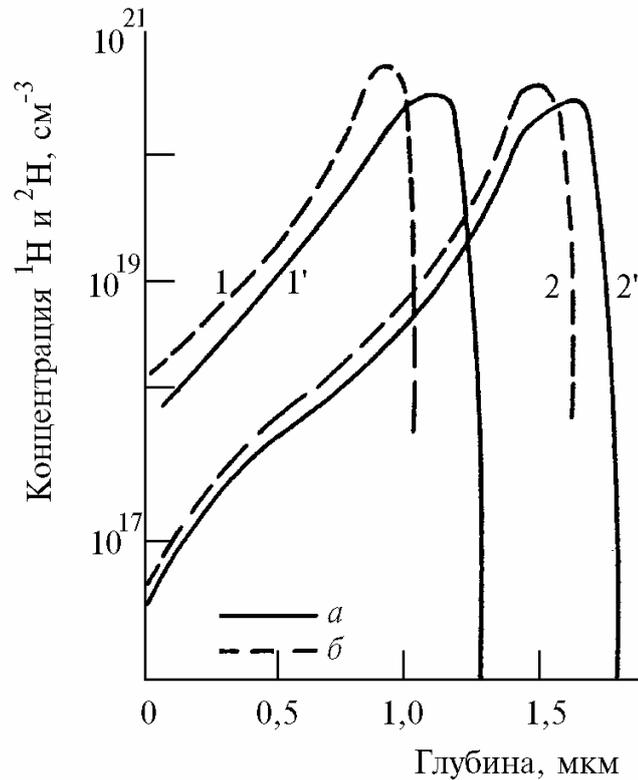


Рис. 3.17 Распределение  $^1\text{H}$  (a)  $^2\text{H}$  (б) в  $\text{LiNbO}_3$  x-среза после бомбардировки ионами  $\text{H}^+$  (1, 2)  $\text{D}^+$  (1', 2') с разными энергиями (кэВ): 10 (1, 1'), 200 (2, 2'), доза  $1,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$

ем структуры в модифицированном слое [164]. Появление этих линий обусловлено активацией запрещенных правилами отбора колебаний и может быть использовано для количественной оценки создаваемой протонной бомбардировкой степени модифицирования.

Из анализа литературных данных и проведенных экспериментальных исследований можно констатировать, что на примере кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  раскрывается механизм поэтапного протонно-ионного модифицирования оксидов с гексагональной плотнейшей упаковкой атомов кислорода.

Закономерности проявления модифицирующего действия приповерхностного протонирования связаны со спецификой проявления неупругой приповерхностной деформации и упругих напряжений, вызывающих с одной стороны, фазовый переход к кислотному соединению и с другой – способствующих обратимым ромбоэдрическим перестройкам. В результате фазо-

вый переход сопровождается механическим разрушением. а топотактические процессы – созданием модулированных наноструктур с заторможенными приповерхностными напряжениями.

Наноструктурные свойства проявляются в аномальном распространении волноводных мод в протонированных слоях, не характерном для ионного обмена  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  распределении ионов  $\text{H}^+$  по толщине, резко выраженных интерференционных оптических явлениях и т. д. Плавное регулирование ионного обмена  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Li}^+$  обеспечивает необходимый уровень неравновесности оксидов в приповерхностном слое и, тем самым, необходимую концентрацию ориентированной локализации протонов. Наилучшие условия формирования однородных протонированных слоев с наноструктурными свойствами и низким затуханием волноводного света достигаются при обработке кристаллов в расплавах слабых органических кислот.

### **3.6 ОРИЕНТАЦИЯ ПРИМЕСНЫХ ОН-ГРУПП В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОТОНООБМЕННЫХ СЛОЯХ**

Для изучения ориентации примесных ОН-групп в модифицированных слоях после обработки в расплаве бензойной кислоты использовались образцы в виде параллелепипедов. Обработка проводилась при  $240^\circ\text{C}$  в течение 7 ч с очень медленным нагреванием и охлаждением для предотвращения растрескивания, особенно  $\text{LiNbO}_3$ , из-за пьезоэлектрической природы и внутренних электрических пробоев. Хорошо выдерживают тепловые удары при погружении в расплавы кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  толщиной 1 – 3 мм. Чаще разрушение кристаллов происходит при извлечении из расплавов и момент начала растрескивания совпадает с полным испарением небольших количеств кислоты на поверхности. Сдерживанию растрескивания при быстром охлаждении тонких кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  способствуют также высокая их электропроводность, стекаемость образующихся на поверхности

электрических зарядов. Малая толщина кристаллов также препятствовала возникновению внутренних пробоев. Нагрев и охлаждение образцов чаще всего происходили со скоростью  $\leq 1^\circ\text{C}/\text{мин}$  [11].

После модифицирования  $\text{LiNbO}_3$  полоса ИК-поглощения  $3506\text{ см}^{-1}$ , как правило, скрывает под правым крылом полосу  $3484\text{ см}^{-1}$  (рис. 3.18) [11, 136]. Это не препятствует изучению ориентации О–Н-связи вовлеченных в водородную связь ОН-групп в приповерхностных слоях. Появляющаяся после модифицирования  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  полоса поглощения в области  $3000\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  отнесена к валентным колебаниям вовлеченных в водородную связь ОН-групп с соседними анионами кислородной подрешетки и менее выражена для модифицированного  $\text{LiNbO}_3$  z-среза (рис. 3.18, а). Это можно объяснить различной глубиной модифицирования и скоростями диффузии. Полосам  $3506$  и  $3280\text{ см}^{-1}$  присущ дихроизм.

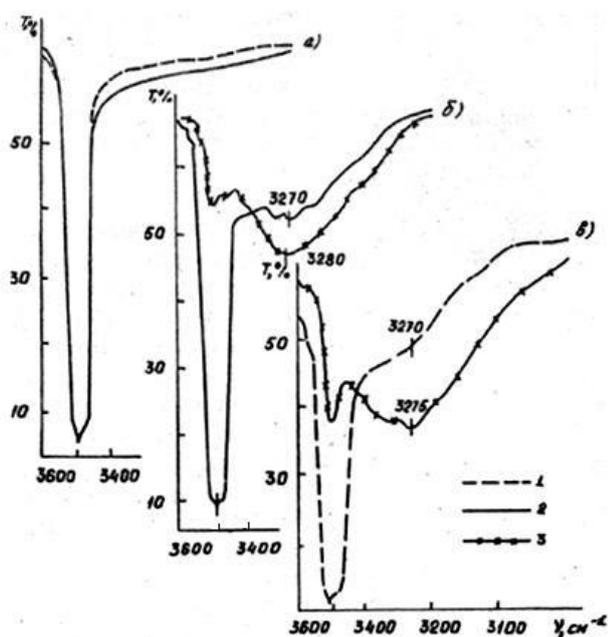


Рис. 3.18 ИК-пропускание ( $T, \%$ )  $\text{H}^+:\text{LiNbO}_3$  z(а)-, x(б)- и y(в)-срезов при различных поляризациях излучения: 1 –  $\vec{E} \parallel X$ ; 2 –  $\vec{E} \parallel Y$ ; 3 –  $\vec{E} \parallel Z$  Модифицирование проводилось в расплаве бензойной кислоты при  $240^\circ\text{C}$  в течение 7 ч

Это позволяет утверждать, что ОН-группы, испытывающие воздействие водородной связи локализованы, по-видимому, на наклонных к Z-оси ребрах октаэдров  $\text{NbO}_6$ . Структуру  $\text{LiNbO}_3$  можно представить в виде системы октаэдров  $\text{NbO}_6$ , сопряженных вершинами, причем пустоты наполовину заполнены ионами  $\text{Li}^+$ . На рис. 3.19 представлена схематическая структура  $\text{LiNbO}_3$ . Протон, компенсирующий вакансию иона  $\text{Li}^+$ , находится в плоскости, занятой ионами  $\text{O}^{2-}$ , перпендикулярно оси Z кристалла и связь О–Н направлена внутрь пустого пространства, образованного  $(\dots)\text{O}_6$ - и  $\text{LiO}_6$ -октаэдрами и вакантного последнего. Так как протон занимает место иона  $\text{Li}^+$  в слое  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$ , то, очевидно, формируется водородсодержащая подрешетка с достаточно упорядоченной структурой, включающая в себя примесные ОН-группы.

Гидроксильные ОН-группы, испытывающие влияние водородной связи, представляют собой как бы междоузельные протоны  $\text{H}^+$ , некомпенсирующие катионные вакансии  $V_{\text{Li}}^+$ . Их жизнь обусловлена усилением поляризующего действия оксидообразующего катиона с эффективным положительным зарядом на атоме  $\text{Nb}^{5+}$  на поляризуемость связи  $\text{Nb}-\text{OH}$  второй ОН-группы координационного октаэдра  $\text{NbO}_4(\text{OH})_2$ . Наличие такого междоузельного протона также показывает путь и возможный механизм его передачи в кристаллической решетке  $\text{LiNbO}_3$  вдоль наклонных к оси Z ребер октаэдра  $\text{NbO}_6$ , причем его передача от одного аниона  $\text{O}^{2-}$  к другому осуществляется под влиянием водородной связи. Водородносвязанные анионы  $\text{O}^{2-}$  в кристаллической решетке должны приводить к изменению локального равновесного расстояния  $\text{O}\dots\text{O}$ , возникновению дополнительных искажений кристаллической решетки  $\text{LiNbO}_3$  в приповерхностном слое и, как следствие, к появлению механических напряжений [235]. Авторами [169] при обработке дисперсного

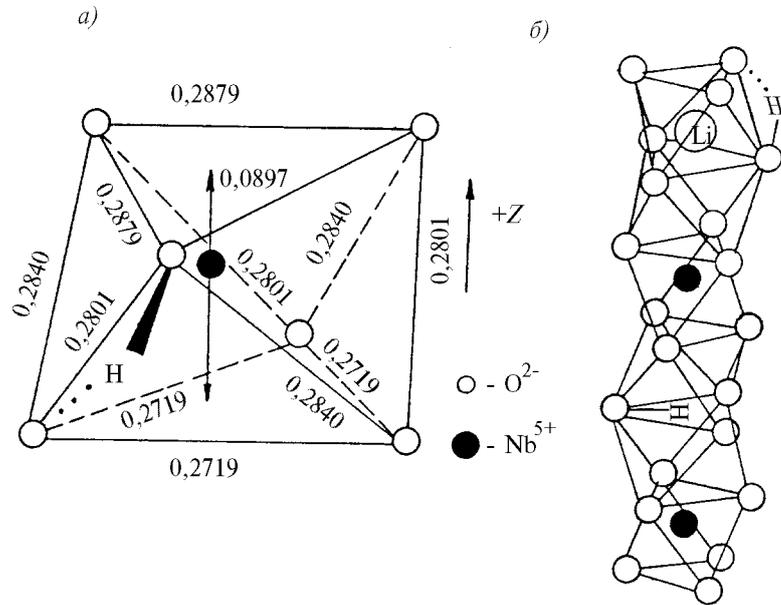


Рис. 3.19 Строение октаэдров  $\text{NbO}_6$  (а) и фрагмента структуры вдоль  $z$ -оси (б) в  $\text{LiNbO}_3$ .

$\text{LiNbO}_3$  водными растворами минеральных кислот существенное внимание уделялось образованию водородной связи.

При модифицировании  $\text{LiNbO}_3$  в расплавах карбоновых кислот при температуре 400 – 480°C и образовании однородных слоев авторами [41] предполагался перенос междуузельных OH-групп. Показано, что их образование более вероятно, чем ионный обмен  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  и диффузия водорода по катионным узлам. Это не только противоречит многочисленным данным по кинетике жидкофазного модифицирования, но и не учитывает природу оксида с развитой сеткой водородных связей. Природу образующихся OH-групп следует рассматривать в приповерхностной дефектной области как ассоциированное с дефектами решетки состояние примесного  $\text{H}^+$ . При отжиге кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  в среде  $\text{H}_2$  или водяного пара при температурах  $\leq 1000^\circ\text{C}$  и высокотемпературном модифицировании ( $\leq 480^\circ\text{C}$ ) образование однородных высокопреломляющих слоев сопровождается реакцией поликонденсации OH-групп вокруг катионов  $\text{Nb}^{5+}$  и переходом в режим интенсивного травления.

### 3.7 ЛОКАЛИЗАЦИЯ ВОВЛЕЧЕННЫХ В ВОДОРОДНУЮ СВЯЗЬ ОН-ГРУПП В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ

Сопоставление наблюдаемого ИК-поглощения валентных колебаний водородносвязанных центров с межкислородными расстояниями в  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  показало, что  $R_{\text{O}\dots\text{O}} \sim 0,28$  нм. Поляризационные исследования  $\text{LiNbO}_3$ -срезы (104) привели к заключению об их локализации в параллельных с плоскостями спайности местах (рис. 3.19). Исходная структура  $\text{LiNbO}_3$  построена из слегка искаженных октаэдров  $\text{NbO}_6$ , где верхняя и нижняя грани относительно  $+Z$ -направления, представляющие собой равносторонние треугольники с перпендикулярными  $Z$ -оси плоскостями, несколько развернуты относительно друг друга с образованием трех пар боковых ребер (0,280 и 0,284 нм). Эти два расстояния достаточно хорошо удовлетворяют зависимости на рис. 1.6 (глава 1) и  $< 0,3$  нм, что достаточно для реализации сильной водородной связи [86, 169].

Октаэдры  $\text{NbO}_6$  имеют перпендикулярные  $Z$ -оси ребра нижней грани с  $R_{\text{O}\dots\text{O}} = 0,272$  нм. Не следует отвергать возможность локализации водородно-связанных фрагментов вдоль этих ребер, так как для дихроичного отношения полосы поглощения в ИК-спектре нельзя получить такой строгой зависимости, как для полосы поглощения центров-компенсаторов  $V_{\text{Li}^+}^-$  ( $3506 \text{ см}^{-1}$ ).

Необходимо также учитывать возможную искривленность фрагментов О-Н...О. Несмотря на сделанные замечания, следует отметить, что наиболее вероятным местом локализации водородносвязанных фрагментов следует считать наклонное к  $Z$ -оси боковое ребро октаэдра  $\text{NbO}_6$  с межкислородным расстоянием  $R_{\text{O}\dots\text{O}} = 0,28$  нм. Подтверждением этому служит минимальная интенсивность полосы поглощения при  $\sim 3300 \text{ см}^{-1}$  с  $\vec{E} \perp Z$  и максимальная с  $E \parallel Z$  (см. рис. 3.18 в). Наблюдающееся некоторое противоречие между предпо-

лагаемой длиной  $R_{O...O}$  и диаграммой (см. рис. 1.6, глава 1), дающей несколько заниженные значения (0,275 – 0,277 нм), указывает на существование дополнительной деформации октаэдров  $NbO_6$  в протонированных слоях и при наложении Н-связи происходит некоторое уменьшение равновесного межкислородного расстояния [131, 236].

Соединение вершинами октаэдров  $NbO_6$  и  $TaO_6$  в структурах соответственно  $LiNbO_3$  и  $LiTaO_3$  дает непрерывную трехмерную сетку межкислородных расстояний с достаточно сильной Н-связью, обеспечивающих не только высокую подвижность, но и передачу протонов на значительную глубину. Способность кислорода образовывать, как правило, не более двух ковалентных связей и образование типично ковалентной связи О–Н должно приводить к изменению ковалентности других связей Nb–О. Это должно благоприятно сказываться на реориентационной подвижности вектора О–Н в пространстве для перехода протона с одной О–О-связи на другую [131, 169]. Многочисленные эмпирические и полуэмпирические зависимости позволяют из спектральных данных приблизительно оценить  $R_{O...O}$  и  $R_{O...H}$  [114, 122, 169, 237]. Низкочастотное смещение и уширение полосы  $\nu_{OH}$  наблюдается при добавлении в фосфаты Mg, Fe, Al и других элементов, причем также отмечается два вида локализации протонов [238]. Одним из основных взаимодействий молекул  $H_2O$  со структурными элементами решетки является участие в образовании Н-связи. Приповерхностное насыщение водой стекол состава  $CaP_2O_6$  приводит к формированию высокопреломляющих слоев с высоким  $\Delta n_e$  и плотной сеткой Н-связей [222].

Образование водородосвязанных ПС-центров вдоль треков  $\gamma$ -облученных кристаллов LiF показано в [239]. Описываются центры с Н-связью типа  $O-H^+ \dots F_2^-$  ( $V_1^{OH}$ -центр) и  $M^{2+} O^- F_2^- V_{кат}^-$  ( $V_1^{нон}$ -центр). Центры последнего типа могут быть представлены как бионы [240]. В [241] предложено

на новая кинетическая модель радиационного накопления дефектных центров в галогенидах щелочных металлов, где среди процессов отмечается важная роль Н-связей типа  $O^{2-}-H^+ \dots X_2$  (где  $X_2 = F, Cl, Br$ ).

Проведенные нейтронографические исследования помимо уширения рефлексов показали значительное возрастание в протонированном порошкообразном  $LiNbO_3$  фона, обусловленного некогерентным рассеянием нейтронов на ядрах водорода [28, 120, 169]. Амплитуда такого рассеяния достигает значений  $2,5 \cdot 10^{-12}$  см. Протонирование в расплавах кислот с добавкой  $Cu_2O$  и обработка в восстановительных условиях при 823К порошкообразного  $LiNbO_3$  приводят к разным уровням фона, обусловленного меньшей, чем при протонировании, амплитудой некогерентного рассеяния тепловых нейтронов протонами.

Лежащие на параллельных  $z$ -плоскостях с  $R_{O \dots O} = 0,28 - 0,285$  нм атомы кислорода находятся на наклонных ребрах октаэдров  $NbO_6$ , и образующиеся из них непрерывные цепочки способствуют эстафетному переносу ионов  $H^+$  в глубь оксидов [112, 237]. Перемещение ионов  $H^+$  вдоль наклонных к  $Z$ -оси ребер октаэдров  $NbO_6$  можно представить как перенос по проходящим через вакантные октаэдры соседним плоскостям спайности [28, 120, 169, 170]. Параметры переноса должны определяться относительно наклонных под углом  $\sim 32,75^\circ$  к оси  $+Z$  трех плоскостей спайности (рис. 3.20).

Полосы КР 172 и  $252 \text{ см}^{-1}$  в протонированном  $LiNbO_3$  при дополнительном отжиге синхронно исчезают с уменьшением количества водородно-связанных ПС-центров [169]. Появление этих полос можно связать с влиянием на структуру в протонированных слоях Н-связи. Восстановление картин ИК- и КР-спектров оксидов после их отжига ( $T \geq 300^\circ\text{C}$ ) является косвенным свидетельством малого возмущающего влияния протонов-компенсаторов

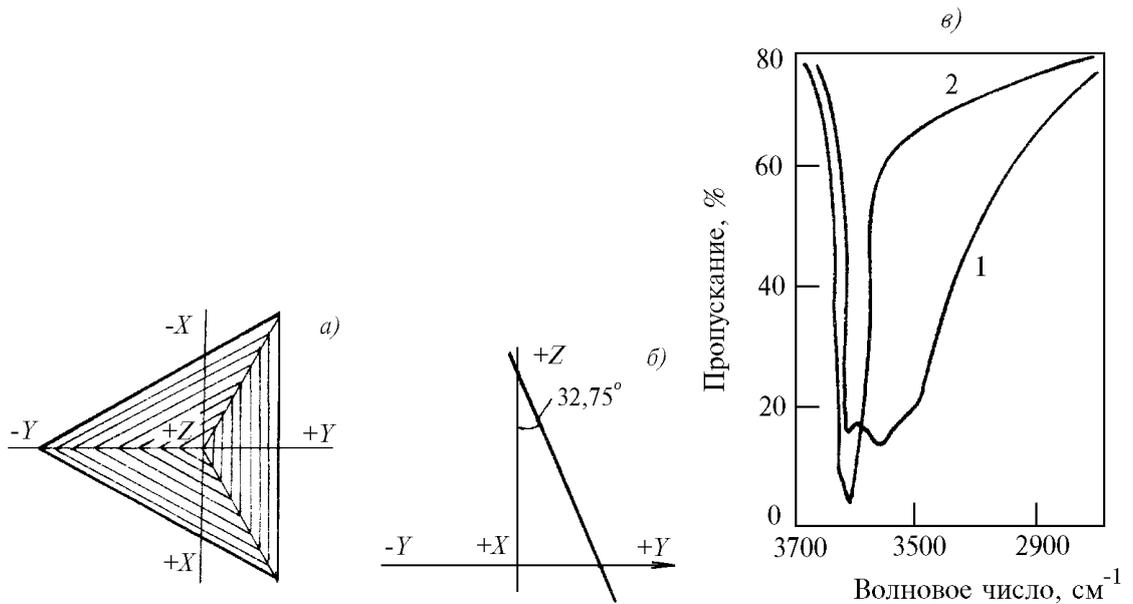


Рис. 3.20 Ориентация поверхностей спайности (а), проекции одной из них на ось Z (б) и поляризационное ИК пропускание обработанного в расплаве  $C_6H_5COOH$  (7 ч.)  $LiNbO_3$  с плоскостью (104) (в) при перпендикулярном (1) и параллельном (2) направлениях вектора ИК-излучения к сколу кристалла по спайности

$V_{Li^+}^-$  и междуузельных ионов  $Li^+$  на равновесную структуру, что и обуславливает возможность получения столь высоких степеней замещения ( $x \leq 0,75$ ) для  $Li_{1-x}H_xNbO_3$  в приповерхностных слоях без существенных решеточных изменений. Междуузельные ионы  $H^+$  в виде водородосвязанных фрагментов  $O-H...O$  обеспечивают свой перенос вдоль линий Н-связей в глубь оксидов.

Эстафетный транспорт протонов определяет их недиффузионный ступенчатый концентрационный профиль и такое же распределение обычных и необычных показателей преломления в слоях [120, 169]. Последующий отжиг приводит к резкому уменьшению количества водородосвязанных фрагментов  $O-H...O$  с одновременным разрушением непрерывных цепочек Н-связей за счет превращения центров второго типа в первый. При этом толщина слоя увеличивается за счет преобразования ступенчатого концентрационного распределения в плавный диффузионный, при этом также изменяется

профиль показателей преломления ( $n_e$ ). Можно предположить, что нестабильность оптических характеристик протонированного неотожженного  $\text{LiNbO}_3$  [107, 170] связана с переходом одного типа центров в другой и обратно уже при комнатных температурах. Аномально высокая поверхностная подвижность ионов  $\text{H}^+$  установлена также в обезвоженных кислых селенитах [242],  $\text{KTiOPO}_4$  [223], частично выщелоченных оксидных стеклах [243] и т.д.

### 3.8 ИОННЫЙ ПЕРЕНОС В МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОЯХ

В [33] при исследовании модифицированных слоев в  $\text{LiNbO}_3$ , полученных ионным обменом  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$  и  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Tl}^+$  в расплавах  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{TlNO}_3$ , впервые показано, что высокие значения  $\Delta n_e$  (0,1 – 0,14 отн.ед.) и ступенчатый характер внутренней границы с объемом не связаны с введением тяжелых ионов, а обеспечиваются реакцией  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$ . На сопутствующее модифицирование при диффузии  $\text{Ti}$  в  $\text{LiNbO}_3$  в парах воды и получение приповерхностных слоев с высокой анизотропией показано С. Canali [15, 148]. Высокий уровень модифицирования при низких температурах наблюдается в легированных ионами  $\text{Fe}^{3+}$  монокристаллах  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{ZnWO}_4$  [177, 244, 245]. Отмечается более высокая стойкость модифицированных слоев к лучу в электронном микроскопе высокого разрешения, чем при легировании ионами  $\text{Ti}^{4+}$ . Высокий уровень концентрирования ионов  $\text{H}^+$  в  $\text{LiNbO}_3$  при нагреве в присутствии паров воды до  $750^\circ\text{C}$  без заметных разрушений связывается в [177] с повышением давления паров воды до 30 атм. Коэффициенты ИК-поглощения в полосе  $3484\text{ см}^{-1}$  увеличивались с 2 до  $30\text{ см}^{-1}$ , в полосе  $3442\text{ см}^{-2}$  – до  $13,8\text{ см}^{-1}$ . Это связано с первым и вторым обертоном валентных колебаний O–H-связей. При температурах от 20 до  $750^\circ\text{C}$  также установлена линейная зависимость проводимости от коэффициента поглощения в полосе  $3450\text{ см}^{-1}$ . Прокаливание образцов в сухой атмосфере обра-

тимо снижает концентрацию ионов  $\text{H}^+$ , что указывает на приповерхностный характер эффекта [147, 70]. При отжиге в парах воды концентрация ионов  $\text{H}^+$  достигает  $10^{21} \text{ см}^{-3}$  с соответствующим поглощением в полосе  $3490 \text{ см}^{-1}$ .

Одной из главных причин сопутствующего модифицирования являются возникающие на небольшой глубине механические напряжения, которые непосредственно связаны с неравновесным состоянием приповерхностных слоев и наблюдаются при низких температурах и малых временах диффузии, когда структура не успевает релаксировать. Расчет профиля напряжения и последующего изменения показателя преломления представляется сложным; можно сделать приблизительные оценки из выражения [246]

$$\Delta\eta = \frac{1}{2} M_{\text{Ю}} \eta_{\text{опт}} \Delta V_m, \quad (3.23)$$

где  $M_{\text{Ю}}$  – модуль Юнга;  $\eta_{\text{опт}}$  – оптический коэффициент напряжения;  $\Delta V_m$  – относительное изменение молекулярного объема.

Обменные реакции  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$  с введением ионов  $\text{K}^+$  в силикатном стекле сопровождаются формированием модифицированных слоев, обусловленных сжимающим напряжением [246]. Изучение многочисленных обменных реакций с участием ионов  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  дает основание говорить о неизбежных сопутствующих реакциях с участием ионов  $\text{H}^+$ , определяющих значительный вклад в возникающие упругие механические напряжения. Тем не менее нельзя увязывать изменения показателя преломления и зависимость  $n = f(T)$  в приповерхностных слоях лишь с размерами ионов и обуславливающих их механических напряжений. При диффузии ионов  $\text{Tl}^+$  в оксидное стекло наблюдаются не только приращения необычного показателя преломления до 10 %, но и ступенчатый характер внутренней границы модифицированного слоя с объемом стекла [247].

### 3.8.1 Приповерхностный изотопный обмен

Формирование наноразмерной структуры материалов, согласно принятой авторами модели [120, 197–206], предполагает образование межблочных областей с высоким содержанием водорода, обеспечивающих низкоактивные формы переноса и пластичности. В этих условиях изотопный обмен  $H^+ \leftrightarrow D^+$  зависит от размеров и формы наноблоков и дефектности межблочных областей. Обработка кристаллов  $LiNbO_3$  и  $LiTaO_3$  в воде с добавлением 10 %  $D_2O$  приводит к появлению ИК-полосы поглощения  $2590\text{ см}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями  $O-D$ -связей [56, 169, 248]. Добавление  $D_2O$  в расплавы органических кислот при модифицировании этих кристаллов также сопровождается изотопным обменом в формируемых слоях [6, 169, 248].

При выдержке модифицированного  $LiNbO_3$  при  $20^\circ\text{C}$  в течение 100 ч в 20 мл  $D_2O$  наблюдается полный изотопный обмен  $H^+ \leftrightarrow D^+$  в модифицированных слоях, причем изотопное соотношение равно  $n_{OH}/n_{OD} = 1,355$  и соответствует теоретическому ( $\sim 1,37$ ) [164, 234]. Обработка в жидкой  $D_2O$   $LiNbO_3$  (104) дает возможность предположить, что изотопный обмен происходит на атомных рядах широких межблочных областей и не влияет на поведение наноблоков. В [118, 144] установлено, что наведенное значение, показателя преломления ( $\Delta n_e$ ) для распространяющихся плоских волн ТЕ поляризации в дейтерированных слоях возрастает нелинейно с увеличением концентрации  $D^+$ . При низких температурах такая зависимость приближается к линейной. Взаимное положение  $H$ -связей способствует эстафетному в модифицированных переносу и обеспечивается высокий уровень изотопного обмена  $LiNbO_3$  и чуть ниже в  $LiTaO_3$ . При температурах более  $300^\circ\text{C}$  наблюдается разрушение в модифицированных слоях водородно-связанных цепочек [118, 120, 169].

Немодифицированные пластины  $\text{LiNbO}_3$   $x$ - и  $z$ -срезов не подвержены влиянию воздействия  $\text{D}_2\text{O}$  пара при комнатной температуре, хотя изотопный обмен наблюдался при  $600^\circ\text{C}$ . Инфракрасные спектры, наложенные в зависимости от времени воздействия образца в парах  $\text{D}_2\text{O}$  показаны на рисунках 3.21 и 3.22 для протонированных образцов  $\text{LiNbO}_3$   $x$ - и  $z$ - срезов (оба изготовлены при  $155^\circ\text{C}$ ; 2 ч) соответственно.

Общее время экспозиции составляло 1232 мин. Обработка протонообменных образцов  $\text{LiNbO}_3$  в парах  $\text{D}_2\text{O}$  приводило к постоянному уменьшению поглощения ОН-связей  $\text{LiNbO}_3$   $x$ - и  $z$ -срезов при  $\nu_{\max} = 3506 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{\max} = 3280 \text{ см}^{-1}$  ( $x$ -срез). Уменьшение ОН-полосы сопровождалось постоянным ростом OD-аналогов при  $\nu_{\max} = 2590 \text{ см}^{-1}$  ( $x$ - и  $z$ -срезы) и  $\nu_{\max} = 2410 \text{ см}^{-1}$  ( $x$ -срез), указывая на обмен между протонами в волноводах и дейтерием из паров  $\text{D}_2\text{O}$ .

Из-за перекрытия различных полос поглощения, положения максимумов поглощения несколько смещены ( $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ ) для разных образцов.

Обработка протонообменных образцов в парах  $\text{D}_2\text{O}$  также вызывает формирование набора слабых полос при  $\nu \approx 2800 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.21 и 3.22), которые, по-видимому, были обусловлены наличием адсорбированной  $\text{D}_2\text{O}$  на поверхности образцов.

Интересной особенностью спектров на рис. 3.21 и 3.22 является то, что узкий ОН-диапазон полосы при  $\nu_{\max} = 3506 \text{ см}^{-1}$  разлагается на два близко расположенных поддиапазона при низких концентрациях гидроксила, что указывает на существование двух типов ОН-групп: те, которые участвуют при комнатной температуре в изотопном обмене и ОН-группы, которые не принимают участие в изотопном обмене. Первый тип ОН-групп связан с ионным обменом  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$ , а второй – с взаимодействием паров  $\text{H}_2\text{O}$  с дефектной структурой при высоких температурах.

При обработке модифицированного  $\text{LiNbO}_3$  в  $\text{D}_2\text{O}$  полоса  $3506 \text{ см}^{-1}$  практически полностью исчезает и появляется ИК-поглощение от объемных

протонсодержащих ПС-центров с максимумом  $3484\text{ см}^{-1}$  и O–D-связей в слоях (рис. 3.21, 3.22) [32, 227]. Это дает основание говорить о полном изотопном обмене  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{D}^+$  в протонированных слоях [32, 249, 250].

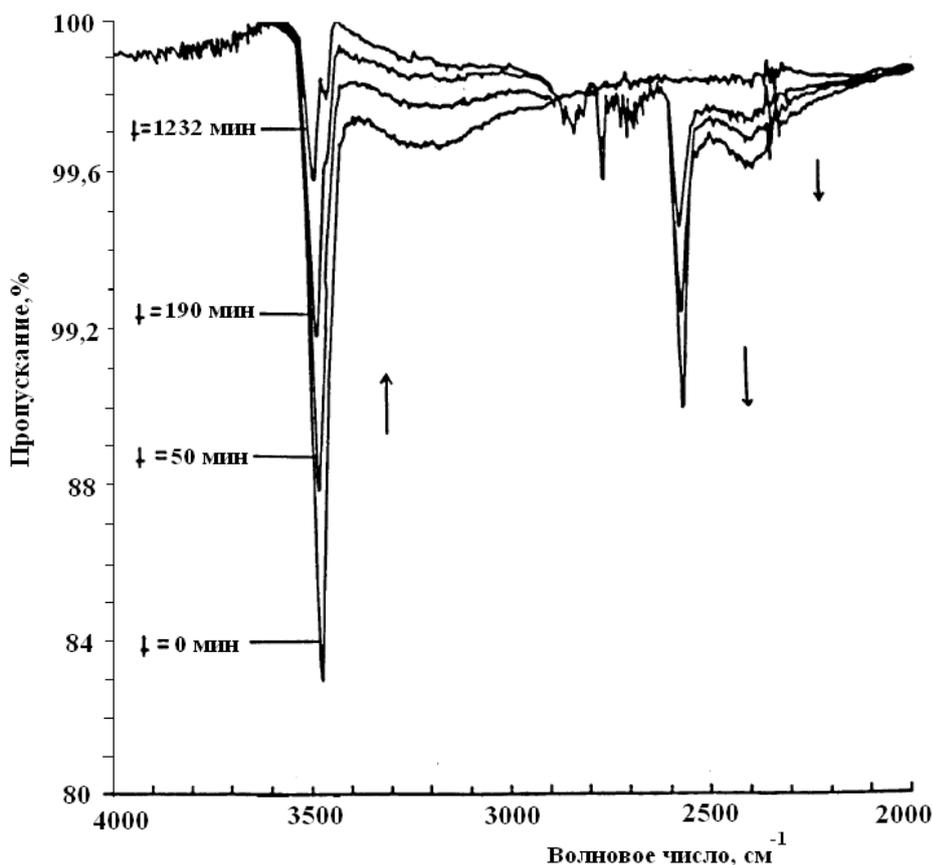


Рис. 3.21 ИК-пропускание  $\text{LiNbO}_3$  x-среза после модифицирования в  $\text{C}_5\text{H}_6\text{COOH}$  и парах  $\text{D}_2\text{O}$  при различном времени выдержки в парах  $\text{D}_2\text{O}$

Обработка в  $\text{D}_2\text{O}$   $\text{LiNbO}_3$  (104) дает полное исчезновение полосы  $\sim 3280\text{ см}^{-1}$  и появление широкой полосы  $\sim 2440\text{ см}^{-1}$  [169, 248, 251]. Изотопный обмен, таким образом, приводит к снижению концентраций в модифицированных слоях как устойчивых, так и подвижных ПС-центров.

В [115, 117] показано, что обработка  $\text{TiO}_2$  при  $600^\circ\text{C}$  и давлении 0,4 атм  $\text{D}_2\text{O}$  в течение 5 ч приводит к поглощению с полосой  $\sim 2439\text{ см}^{-1}$ , соответст-

вующей O–D-связям. Обработкой в токе O<sub>2</sub> и при добавках в кварцевую ампулу Cu<sub>2</sub>O при 800 °С состав TiO<sub>2</sub> (рутил) восстанавливается до стехиометрического. Из изотопного сдвига полос O–D- и O–T-связей можно оценить включение локальной моды и определить ее приведенную массу. Может быть также получена модельная функция потенциальной энергии локальной моды. Отношения приведенных масс в TiO<sub>2</sub> после реакций H<sup>+</sup> ↔ D<sup>+</sup> и H<sup>+</sup> ↔ T<sup>+</sup> имеют значения  $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}=1,374$  и  $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OT}}=1,638$ . Разупорядочение водородной пары может быть охарактеризовано эффективной приведенной массой.

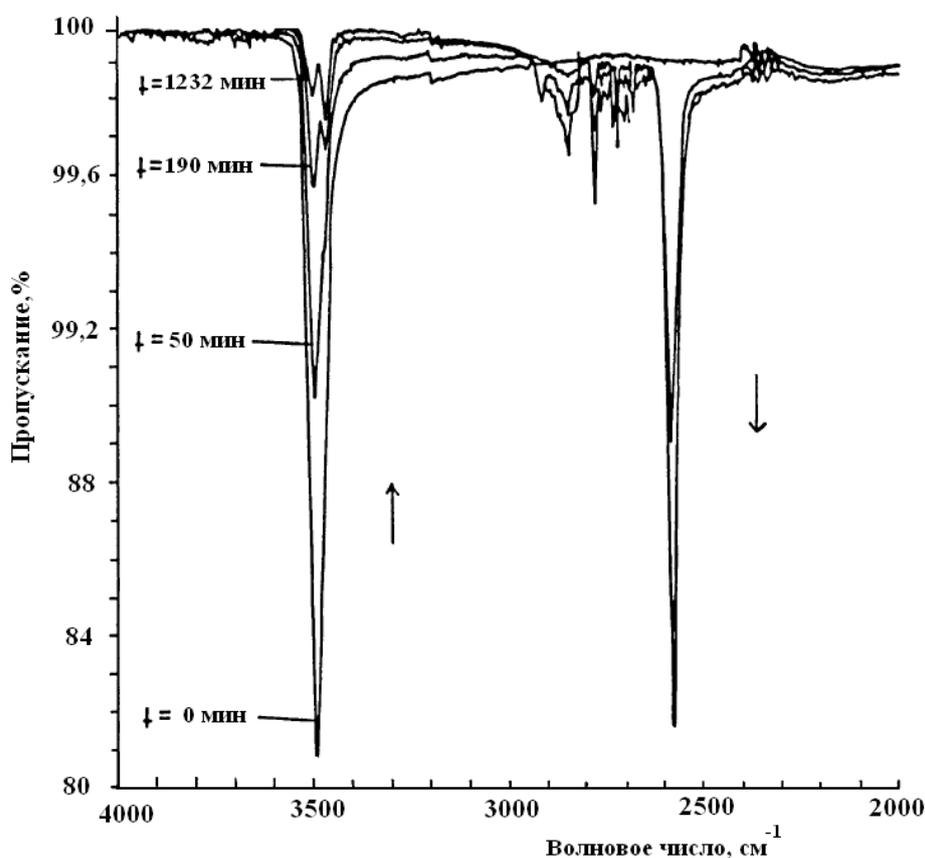


Рис 3.22 ИК-пропускание LiNbO<sub>3</sub> z-среза после модифицирования в C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>COOH и парах D<sub>2</sub>O при различном времени выдержки в парах D<sub>2</sub>O

Распределение D<sup>+</sup> по толщине чаще всего оценивается ядерными методами, где для предотвращения заряжения поверхности ионным пучком по-

верх оксидов наносятся слои золота толщиной  $\sim 10,0$  нм. Профиль глубинного распределения  $D^+$  определяется бомбардировкой дейтрированного  $LiNbO_3$  ионами  $He^+$  с энергией 950 кэВ для возбуждения ядерной реакции  ${}^3He + D \rightarrow {}^4He + p$  и возможности анализа распределения  ${}^4He$  реакционных частиц. Полученные профили дейтерия в слоях дейтрированного  $LiNbO_3$  z- среза не соответствовали гауссовой и обратной функциям, характерным при диффузии, и из сравнения с профилями  $n_e = f(x)$  установлено, что значение  $\Delta n_e$  возрастает нелинейно с увеличением концентрации  $D^+$ , а при низких температурах приближается к линейной. Высокая подвижность ионов  $H^+$  в пределах приповерхностных модифицированных слоев связана с легкостью взаимных переходов подвижных и неподвижных ПС-центров уже при 25°C. При высоких значениях  $x$  в  $Li_{1-x}H_xNbO_3$  взаимное влияние разных типов ОН-групп способствует их эстафетному переносу  $H^+$  и обеспечивает высокий уровень обмена  $H^+ \leftrightarrow D^+$  в  $LiNbO_3$  и чуть ниже в  $LiTaO_3$ . При температуре отжига  $\geq 290^\circ C$  полный изотопный обмен в модифицированном  $LiNbO_3$  не наблюдается, а при 350°C наступает разрушение в слоях водородосвязанных цепочек. Вовлеченные в H-связь ПС-центры становятся компенсаторами вакансий  $V_{Li^+}^-$ , дополнительно возникающих в результате обмена  $H^+ \leftrightarrow Li^+$  на внутренней границе с объемом в  $LiNbO_3$  и  $LiTaO_3$ . Коэффициент диффузии дейтерия в легированном  $MgO:Li$  имеет значение  $150 \cdot \exp(1,9 \text{ эВ}/RT)$  см/с и больше, чем лития [252]. Такие же результаты получены для кристаллических  $CaO$  и  $SnO_2$  с добавками  $Li$  ( $\leq 3 \cdot 10^{-2}\%$ ), подвергнутых горячей обработке в парах  $D_2O$  [253].

### 3.8.2 Протонно-ионное легирование одновалентными ионами

Приповерхностное протонно-ионное легирование можно проводить при обработке в средах-источников протонов с добавками солей вводимых элементов. В последнем случае введение легирующих добавок непосредственно связано с образованием в модифицированных слоях плотной сетки Н-связей. О сопутствующем модифицировании  $\text{LiNbO}_3$  при проведении обменных реакций  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$  и  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Tl}^+$  при  $270^\circ\text{C}$  в расплавах  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{TlNO}_3$  соответственно сообщалось в [124, 254]. Добавление в расплавы органических кислот солей  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+$  используется для увеличения в 2 раза порога оптического разрушения  $\text{LiNbO}_3$  у-среза [56]. Обработкой  $\text{KTiOPO}_4$  в расплавах  $\text{RbNO}_3$  достигается увеличение стойкости в  $10^2$  раз по отношению к слоям  $\text{LiNbO}_3:\text{Ti}$ . Впервые возможность низкоактивационного приповерхностного протонно-ионного легирования  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  элементами различных размеров и валентности показана в [144, 169, 251]. Обработка  $\text{LiNbO}_3$  в расплавах органических кислот с добавлением солей щелочных элементов при  $240^\circ\text{C}$ , как и при механической обработке, приводит к увеличению их содержания в модифицированных слоях (табл. 3.2) [120, 248, 251].

При масс-спектропии вторичных ионов распыление легированных оксидов проводилось пучком ионов  $(\text{N}_2)^+$  с энергией 4,5 кэВ и плотностью тока на мишени  $10^{-6}$  А/см. При обработке модифицированного  $\text{LiNbO}_3$  в расплаве  $\text{LiNO}_3$  при  $350^\circ\text{C}$  наблюдается обратимый ионный обмен, позволяющий широко варьировать параметры световодных слоев вплоть до создания многослойных структур.

Наноразмерный характер легирования  $\text{LiNbO}_3$  медью при  $350^\circ\text{C}$  в расплавах  $\text{KCl}-\text{CuCl}$  не обеспечивает получение однородных по толщине слоев

и высоких концентраций ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  [255]. Это связано с фазовыми изменениями в  $\text{LiNbO}_3$  при температурах  $290^\circ\text{C}$  и устраняется с понижением температуры легирования. Более низкотемпературный режим легирования достигается при добавках к расплавам органических кислот до 0,1 мол. %  $\text{Cu}_2\text{O}$  (табл.3.4) [144, 248, 251]. Установлены кинетические закономерности формирования легированных слоев, природа образующихся протонсодержащих центров и условия формирования внутренней ступенчатой границы с объемом. Шлифованные кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  окрашивались в таком расплаве в течение 1 мин, а полированные пластины с плоскостью (104) после 6 ч взаимодействия имели буро-красную окраску, переходящую в светло-желтую после отжига при  $490^\circ\text{C}$ . Изменение окраски связывается с переходом  $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$  в протонно-ионно легированных слоях и подтверждается ЭПР-исследованиями. В [120, 248, 251] зелено-голубая окраска достигалась при имплантации ионами  $\text{Cu}^+$  с энергией 30 кэВ и дозой  $5,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и отжигом при  $200^\circ\text{C}$  30 мин и связывалась с изменением  $3d$ -электронного состояния меди. Окрашивание кристаллов  $\text{LiTaO}_3$  происходит в таких условиях значительно медленнее.

Действие  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCu}$  аналогично таковому расплава  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . С добавлением солей лития приповерхностные слои обогащаются медью с образованием фазы  $\text{Li}_{1-x-y}\text{H}_x\text{Cu}_y\text{NbO}_3$ .

Продувка расплавов воздухом поддерживает постоянным ионное отношение  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  для обеспечения реакции  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ . Приповерхностное протонно-ионное легирование медью  $\text{LiNbO}_3$ , как и объемное, сопровождается заметным ухудшением волноводных свойств сформированных слоев и часто наблюдается нарушение условий генерации мод [248, 251].

Масс-спектрометрические исследования вторичных ионов при распы-

лении ионами  $(N^{2+})^+$  и  $H^+$  дают качественную и количественную картину протонно-ионного легирования медью модифицированных слоев в  $LiNbO_3$  (табл. 3.4) [6, 248, 251]. Поток протонов с энергией 2,5 МэВ направлялся под углом  $90^\circ$  к поверхности слоев и концентрация меди при добавках 0,2 мол. %  $Cu_2O$  в расплав  $C_6H_5COOH$  составляла  $(2 \div 4) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . При исследовании полированных объемно легированных медью ( $\sim 0,3$  мол.%) кристаллов  $LiNbO_3$  z-среза такие оценки дают значение  $(0,8 \div 2) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

Таблица 3.4 - Спектры масс вторичных ионов легированного  $LiNbO_3$  x-среза

Массовое число	Ион	Нормированные интенсивности массовых чисел, отн. ед.					
		Добавки в расплаве $C_6H_5OOH$ , мол.%					
		-	$LiNO_3$ (6,0)	$NaNO_3$ (4,5)	$KNO_3$ (3,5)	$Cu_2O$ (0,1)	$TiNO_3$ (2,0)
1	$H^+$	5,1	3,2	4,8	2,1	7,1	5,5
7	$Li^+$	0,5	240	13,1	22	0,6	309
23	$Na^+$	55		122	68	25	28
39	$K^+$	44	52	24	140	100	48
40	$Ca^+$	48	64	102	40	55	82
83	$Cu^+$	0	0	0	0	54	1
93	$Nb^+$	1,0	6,4	5,2	15,2	0,9	129
109	$NbO^+$	0,1	1,8	2,8	4,2	0,4	48
125	$NbO_2^+$	2,4	2,2	2,4	0,9	0,7	3,8
131	$NbO_3^+$	2,9	6,1	12,2	8,4	100	15,5
205	$Ti^+$	0	0	0	0	0	210

Таким образом, при протонно-ионном легировании в слое до 4 мкм возможно более высокое содержание  $Cu$ , что способствует повышению эффективности голографической записи информации. Из ИК-спектроскопических исследований установлено, что ионы  $Cu^+$  и  $H^+$  замещают в кристаллах  $LiNbO_3$  и  $LiTaO_3$  равные количества ионов  $Li^+$ ; тем самым в легированных слоях снижается концентрация протонсодержащих центров и можно предположить замещение ионами  $Cu^+$  образующихся вакансий  $V_{Li^+}^-$  в литиевых ок-

таэдрах [248, 251].

Протонно-ионное легирование одновалентными ионами в присутствии водорода отмечается для широкого круга полупроводниковых материалов [256 – 258]. Наблюдается недиффузионный характер внедрения легирующих элементов на глубину до 4 мкм и формирование ступенчатой границы с объемом. В случае протонно-ионного легирования медью максимум концентрационной зависимости опускается на глубину 0,2 мкм, что связано, как и при дейтрировании, с определенным количеством микротрещин и пустот [120, 248, 251]. При обработке кристаллов p-GaAs (100) в расплавах  $C_6H_5COOH$  с добавкой до 0,2 мол. %  $Cu_2O$  в течение 20 мин при  $200^\circ C$  концентрация ионов  $Cu^+$  увеличивается в 102 раза. Сопутствующее протонно-ионное легирование GaAs ионами  $Cu^+$  наблюдается также при обработке в расплавах  $C_6H_5COOH$  с добавками солей Mn, Ni и других элементов.

### 3.8.3 Окисление ионов $Cu^+$ после протонно-ионного легирования $LiNbO_3$

Отжиг кристаллов  $LiNbO_3$  после приповерхностного протонно-ионного легирования медью в атмосфере  $D_2$  при температурах  $\geq 300^\circ C$  сопровождается изменением окраски до ярко-желтой и связан с частичным окислением ионов  $Cu^+$  до  $Cu^{2+}$  без заметных фазовых изменений [120, 165, 248]. Изучение окисления меди дает возможность определения мест локализации ионов  $Cu^+$  и  $Cu^{2+}$ , перераспределения водорода и представляет интерес при записи плоских голограмм в таких обладающих высокой фоторефрактивностью слоях [259]. Это позволяет также раскрыть характер термической фиксации при записи голограммы после протонно-ионного легирования кристаллов  $LiNbO_3:M$  ( $M = Fe, Cu, Mn$ ), которая тесно связана с перераспределением примесных ионов  $H^+$ , компенсирующих наведенный пространственный заряд, и не связана с фоторефрактивной чувствительностью центров  $Cu^{2+}$ .

Изучению состояния ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  при объемном легировании посвящено большое количество исследований и значительно меньше в протонно-модифицированных приповерхностных слоях [6, 120, 165, 248, 251]. На ЭПР-спектрах, подвергнутых протонно-ионному легированию в расплавах  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{Cu}_2\text{O}$  (0,1 мол. %), наблюдается относительно слабый бесструктурный синглет (рис. 3.23) [120, 248]. После отжига при 300 и 400°C интенсивность поглощения возрастает с появлением сверхтонкой структуры, что указывает на существенное возрастание концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Сверхтонкая структура полос ЭПР-поглощения также связана с превращением водородно-связанных подвижных ПС-центров в устойчивые [120, 248].

Отжиг протонированных и легированных оксидов при температурах  $\geq 623$  К снижает интенсивность широкой ИК полосы с максимумом при  $\sim 3300$   $\text{см}^{-1}$  и увеличивается узкая полоса  $3506$   $\text{см}^{-1}$ . Такие спектральные измерения вызваны переходом части ионов  $\text{H}^+$  с ребер октаэдров  $\text{NbO}_6$  в места  $\text{V}_{\text{Li}^+}^-$  между  $(\dots)\text{O}_6^-$  и  $\text{LiO}_6^-$ -октаэдрами и сопровождаются снижением влияния Н-связи на их подвижность в слоях. При этом на внутренней границе сформированных слоев при отжиге для компенсации избыточного положительного заряда и изменения катионного окружения иона  $\text{Cu}^{2+}$  появляется дополнительное количество  $\text{V}_{\text{Li}^+}^-$  с выходом ионов  $\text{Li}^+$  в междоузлия.

При протонно-ионном легировании реакция  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  в  $\text{LiNbO}_3$  дополняется обменом  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ , причем наиболее вероятным местом локализации ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  на этой стадии являются система  $(\dots)\text{O}_6^-$ -октаэдров. После окислительного отжига происходит перемещение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{LiO}_6^-$ -октаэдры на места  $\text{V}_{\text{Li}^+}^-$  и структура  $\text{LiNbO}_3$  в приповерхностном слое стано-

вится аналогичной объемно-легированному медью оксиду [259].

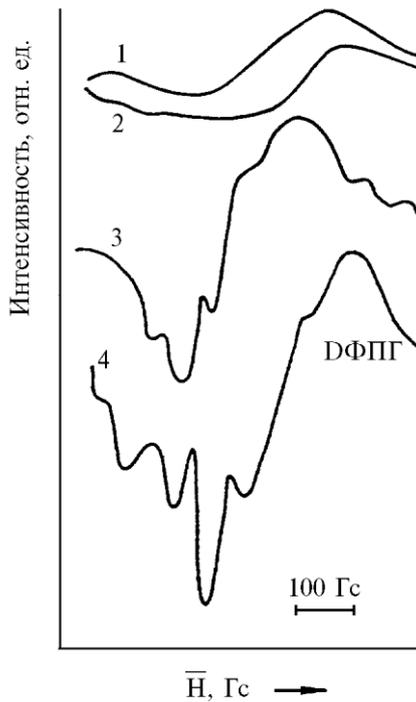


Рис. 3.23 ЭПР-спектр  $\text{LiNbO}_3$  с плоскостью (104) после модифицирования в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{Cu}_2\text{O}$  (0,1 мол. %) 2 ч (1) и дополнительного отжига: при разных температурах (К): 473 (2); 573 (3); 673 (4);  $g_1=2,1315$ ;  $g_2= 2,1458$ ;  $g_3=2,1623$ ;  $g_4=2,1756$ ; 77 К;  $\text{H} \parallel Z$

Это соответствует восстановлению структуры  $\text{Li}_{1-x-y-z}(\text{OH})_x\text{Cu}_y^+\text{Cu}_{z/2}^{2+}\text{NbO}_{3-x}$ , несмотря на значительное количество  $\text{H}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в слоях до  $\text{LiNbO}_3$ : Cu. Подтверждением изменения места локализации меди при отжиге является отсутствие сопутствующего разрушения оксидов и снижение интенсивности полосы  $\sim 118 \text{ см}^{-1}$  на КР спектрах, что связывается в [120, 248] с дополнительным упорядочением в протонно-модифицированных приповерхностных слоях.

Если деформации, вносимые подвижными ПС-центрами и ионами  $\text{Cu}^+$ , взаимно друг друга компенсируют при протонно-ионном легировании  $\text{LiNbO}_3$ , то с присутствием ионов  $\text{Cu}^{2+}$  появляется деформация, связанная с эффектом Яна – Теллера [127]. Происходит сжатие

вакантных октаэдров вдоль одного направления Cu–O и растяжение вдоль двух других. Это также способствует самопроизвольному перемещению ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в пустые литиевые октаэдры. Янтеллеровская неустойчивость ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в Cu–O- и Ba–O-плоскостях исследована в слоистых металлооксидных соединениях  $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . Ухудшение волноводных свойств легированных медью слоев  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  связано с уменьшением из-за эффекта Яна – Теллера наведенного  $\Delta n_e$ , так как ионы  $\text{Cu}^{2+}$  снижают деформацион-

ное искажение  $\text{NbO}_6$ -октаэдров.

### 3.8.4 Локальный транспорт многовалентных ионов

Для ряда материалов показана высокая динамичность наноразмерной структуры, ее влияние на изотопный обмен и протонно-ионное легирование одновалентными ионами в приповерхностных слоях. В [260] при изучении динамики ионных эффектов в дискретной однокомпонентной модели цепочки наложенных Н-связей показано, что в цепочке с мягкой водородной решеткой предпочтительными переносчиками энергии могут быть сложные состояния из разнозаряженных дефектов. В соединениях с наноразмерной структурой при переносе эти сложные состояния не так чувствительны к наличию в цепочке рельефа, вызывающего торможение простых ионных дефектов. В системах с жесткой водородной решеткой более эффективными переносчиками энергии являются простые ионные дефекты.

В [120, 144, 165, 248, 251] показан бионный механизм введения многовалентных катионов модифицированных оксидах и переноса сложных состояний из разнозаряженных дефектов. С развитием такого протонно-ионного легирования открываются новые пути более низкоактивационного направленного синтеза сложных оксидных материалов и керамики. При протонно-ионном легировании  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  в качестве переносимых сложных состояний выступают ассоциаты  $(\text{M}^{2+} - \text{V}_{\text{Li}^+}^-)^+$ . При низких температурах модифицирования они заполняют плоскости вакантных октаэдров. Для протонно-ионного легирования часто используются среды с добавками солей вводимых элементов и процесс осуществляется при модифицировании оксидов. В случае расплавов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  добавки  $\text{MCO}_3$  (M – Be, Mg, Ca, Sr, Cd, Ba и т.д.) при протонно-ионном легировании  $\text{LiNbO}_3$  не превышают 7 мол. % (табл. 3.5) [33, 120, 144, 169]. Более низкая растворимость нитратов этих эле-

ментов в расплаве  $C_6H_5COOH$  снижает концентрацию вводимых в модифицированные слои катионов и требуется повышение температуры протонно-ионного легирования с 240 до 350°C. Отсутствие в масс-спектрах вторичных молекулярных ионов  $NbLi^+$ ,  $NbLiO^+$ ,  $NbO_2^+$  и  $NbO_3^+$  при протонно-ионном легировании барием указывает на изменение в приповерхностных слоях фазового состава.

Таблица 3.5 - Спектры масс вторичных ионов при протонно-ионного легировании многовалентными катионами  $LiNbO_3$  z-среза

Ион	Нормированные интенсивности массовых чисел, отн.ед.										
	Исходный	Модифицированный	$Be(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (5)	$MgCO_3$ (7)	$CaCO_3$ (2)	$MnCO_3$ (5)	$Fe(OH)_2$ (5)	$NiCO_3$ (5)	$CoCO_3$ (5)	$SrCO_3$ (2)	$BaCO_3$
$H^+$	0,9	5,1	2,4	5,0	2,2	3,9	7,5	3,7	3,4	16,3	2,4
$Li^+$	700	0,5	13,8	3,0	2,2	4,0	8,8	2,4	2,1	4,8	1,4
$Be^+$	0,0	0,1	0,2	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0
$Na^+$	7,0	305	37,1	6,8	3,0	1,0	371	1,3	0,3	130	14
$Mg^+, NoH^+$	0,3	23,6	0,2	350	0,1	0,4	15,2	0,25	0,15	10,9	0,8
$K^+$	2,1	344	0,2	4,8	3,1	0,4	272	1,2	0,3	80	8,8
$Ca^+, KH^+$	6,2	14,6	2,6	200	2,5	0,6	100	1,8	1,1	63	10
$Mn^+$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$Fe^+$	0,8	10,6	0,7	2,1	0,6	3,2	53	0,8	0,25	12,1	2,5
$Ni^+$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	12,7	0,0	0,0	0,0
$Co^+$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	11,3	0,0	0,0
$Cu^+$	0,0	13	0,1	2,6	0,0	0,2	3,8	0,15	0,1	2,1	0,0
$Sr^+$	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,5	0,3	0,3	0,1	21,7	0,0
$Nb^+$	163	1,0	589	110	948	887	6,3	892	960	489	834
$NbLi^+$	1,5	0,1	0,01	0,8	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2	0,0
$NbO^+$	110	2,4	334,8	84	31,5	75,8	3,4	76,3	12,7	16,3	100
$NbLiO^+$	0,8	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$NbO_2^+$	3,7	0,0	7,7	2,4	0,1	0,2	0,1	0,1	0,04	5,2	0,0
$NbO_3^+$	1,0	2,9	0,8	0,2	0,3	0,0	1,2	0,0	0,0	1,4	0,0
$Ba^+$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,32	0,0	0,0	0,0	0,0	54

В табл. 3.6 представлены данные относительных выходов вторичных ионов с разных глубин при протонно-ионном легировании приповерхностных слоев  $LiNbO_3$  z-среза [120]. Выход пучка на указанные глубины осуществлялся зондирующим пучком в течение ~ 400 мин. Средняя скорость распыления образцов после протонно-ионного легирования определялась на профилографе В-1. В глубь от поверхности наблюдается резкое падение выхода вторичных ионов легирующего элемента, а также ионов  $H^+$ ,  $C^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $Ca^+$ , при этом выход ионов  $Nb^+$ ,  $NbO^+$  и  $Li^+$  возрастает. Отмеченные закономерности свидетельствуют о неравномерности распределения легирующих элементов в приповерхностных слоях  $LiNbO_3$  на глубине ~ 120 нм.

Интенсивное развитие для исследования протонно-ионного легирования оксидов получает метод энергомасс-спектрометрии вторичных ионов, позволяющий помимо элементного состава исследовать энергетические характеристики поверхности и приповерхностных слоев [120, 248]. Для этого между распыляемой анализируемым пучком мишенью и масс-спектрометром помещается энергоанализатор, позволяющий оценивать энергетику связей атомов в исследуемом образце при ионной бомбардировке. Такие исследования показали многообразие энергетических состояний лития в легированных медью слоях  $\text{LiNbO}_3$  z-среза [120, 248]. Более детальная интерпретация многопиковой структуры спектра затруднена из-за отсутствия теории распыления и ионообразования при исследовании высокоомных образцов [140, 141].

Это соответствует восстановлению структуры  $\text{Li}_{1-x-y-z}(\text{OH})_x\text{Cu}_y^+\text{Cu}_{z/2}^{2+}\text{NbO}_{3-x}$ , несмотря на значительное количество водорода и  $\text{Cu}^{2+}$  в слоях, до  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ . Подтверждением изменения места локализации меди при отжиге является отсутствие сопутствующего разрушения оксидов и снижение интенсивности полосы  $\sim 118 \text{ см}^{-1}$  на КР спектрах, что связывается в [251] с дополнительным упорядочением в наноразмерных структурах.

На рис. 3.24 показана динамика изменения энергетического спектра вторичных ионов  $\text{Li}^+$  [120]. В области от 0 до 120 эВ зависимость имеет классическую форму (кривая 2), связанную с рождением ионов на поверхности при заданном потенциале. Ионы с энергией выше 270 эВ обусловлены, по-видимому, увеличением потенциала мишени в локальных точках нахождения заряда, приносимого положительными ионами анализируемого пучка. В начальный период распыления образцов ( $\leq 200$  мин) наблюдаются лишь ионы с энергиями от 0 до 180 эВ и с повышением длительности ( $\sim 500$  мин) спектр становится пологим (кривая 4). Общая толщина снятого при этом зондирующим пучком слоя составляет  $\sim 150$  нм. Отсутствие в спектрах пика в области  $0 \div 90$  эВ и преобладание его в областях от 180 до 360 эВ свидетель-

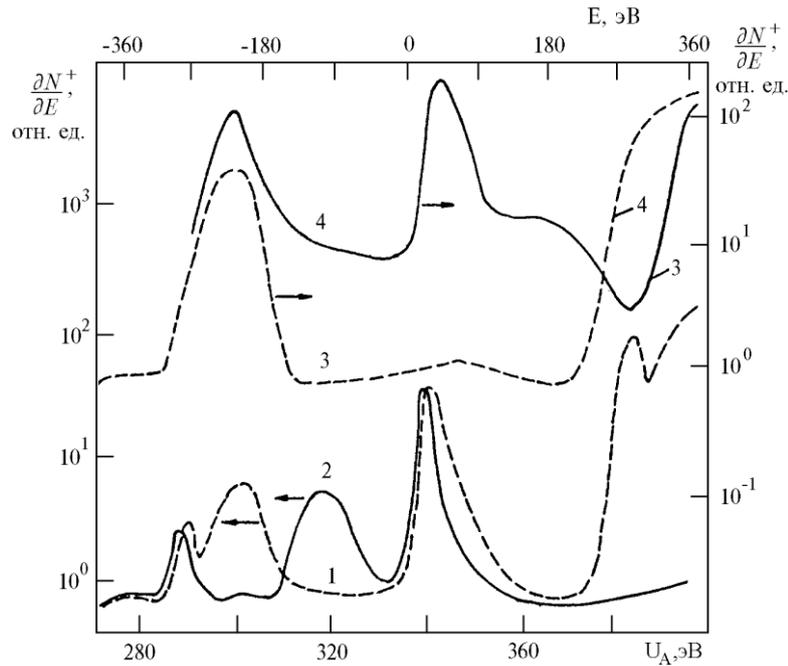


Рис.3.24 Энергетический спектр вторичных ионов  $\text{Li}^+$  модифицированного  $\text{LiNbO}_3$  z-среза при глубинах кратера, нм: 74,0 (1); 108,0 (2); 132,0 (3); 159,0 (4)

ствует, что по мере распыления создаются условия для зарядки поверхности [32, 120]. По мере стравливания легированных слоев проводящий характер поверхности меняется на диэлектрический.

Изменения ИК-спектров в области  $450 \div 900 \text{ см}^{-1}$  связываются с присутствием нарушенных слоев и деформационными колебаниями в них ПС-центров. Модифицирование снижает интенсивность полосы отражения в этой области, а последующий отжиг восстанавливает левую часть спектра и уменьшает коротковолновое смещение (рис. 3.25). Аналогичная картина наблюдается также после протонно-ионного гирования как одновалентными, так и многовалентными ионами. При этом легирование не приводит к существенным изменениям спектра в области  $200 \div 450 \text{ см}^{-1}$ . Ранее установлено, что при отжиге и протонно-ионном легировании ионами  $\text{Cu}^+$  снижаются упруго-напряженные деформации, вызванные смещением расстояний  $\text{O}\dots\text{O}$

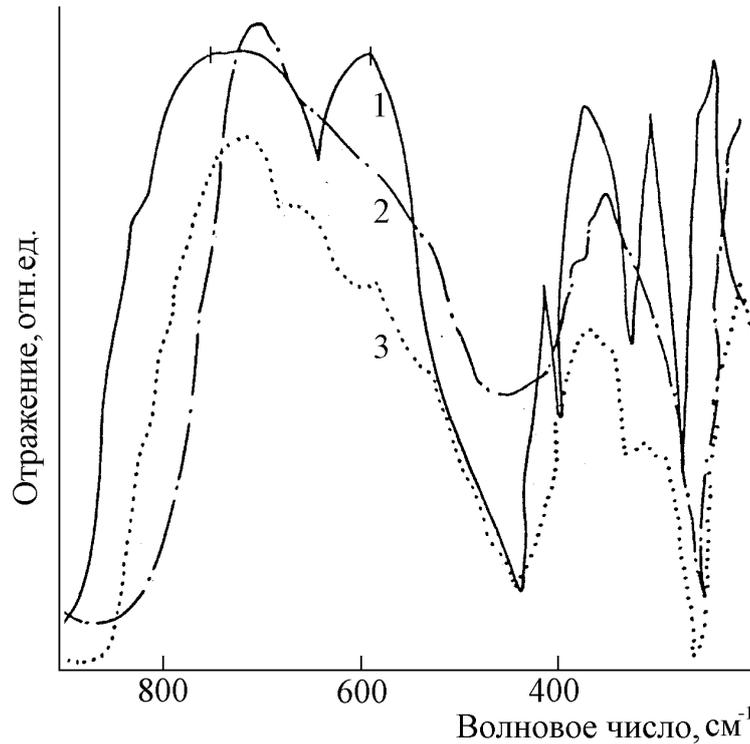


Рис. 3.25 ИК-отражение легированного Fe (0,3 мас %)  $\text{LiNbO}_3$  z-среза (1), протонированного в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  (2) и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{TiNO}_3$  (2,0 мол %) 3ч (3).

(< 0,27 нм) в водородно-связанных ПС-центрах. Последующий высокотемпературный отжиг (<400°C) приводит к еще большей релаксации упругих напряжений, неупругим деформациям и разрушению оксидов. Обработка кристаллов в атмосфере  $\text{H}_2$  при температурах  $\leq 550^\circ\text{C}$  к подобным изменениям вида спектров ИК-отражения не приводит.

КР-спектроскопические исследования при протонно-ионном легировании Fe (0,2 масс. %) и обработанных в расплавах  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  с добавками  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2 мол. %) z-среза кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  показали существенное отличие как в частотах, так и в интенсивностях соответствующих линий [33, 120, 165, 169]. Аналогичные результаты получены при объемном и протонно-ионном легировании медью (рис. 3.26), причем последующее после протонного модифицирования легирование характеризуется промежуточным видом изменений спектра, что коррелирует с результатами метода нарушенного полного внут-

ренного отражения [120, 165, 169]. Это подтверждает сложный характер структурных трансформаций в слоях и высокую чувствительность к ним спектроскопии КР.

Исходя из детального анализа современных представлений о структуре нестехиометрических оксидов, протонно-ионное легирование можно связать с изменением положения ионов  $H^+$  при замещении (...)  $O_6$ -октаэдров в плотноупакованных кислородных слоях ионами примеси. Подавление эффекта фоторефракции в модифицированном  $LiNbO_3$  также связано с уменьшением количества октаэдрических пустот, играющих роль центров захвата в фотозвужденных кристаллах [56, 259, 261]. Аналогичный механизм влияния протонно-ионного легирования и избытка  $Li^+$  на оптическое повреждение оксидов наблюдается при действии мощного лазерного излучения. Поляриза-

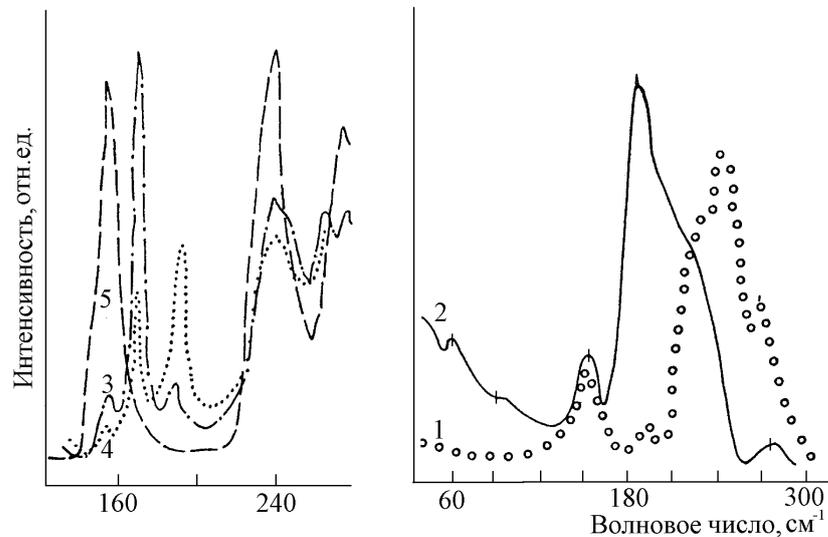


Рис. 3.26 КР-отражения  $z$ -среза  $LiNbO_3:Cu$  (1, 2) и с плоскостью (104) (3-5), протонированного в  $C_6H_5COOH$  (2) и  $C_6H_5COOH+Cu_2O$  (0,1 мол %) (3-5) и и дополнительного отжига (К):573 (1); 773(2)

ционные исследования  $LiNbO_3$  (104) привели к заключению о локализации подвижных ПС-центров, ответственных за протонно-ионный перенос по наклонным к  $Z$ -оси боковым ребрам октаэдров  $NbO_6$  с межкислородными

расстояниями  $\sim 0,28$  нм.

Таблица 3.6 - Распределение легирующих элементов по глубине в  $\text{LiNbO}_3$  z-среза

Ион	Легирующий элемент							
	Барий			Никель			Марганец	
	Глубина анализа, нм							
	30	54	90	17	38	63	24	120
$\text{H}^+$	24,4	19,4	19,9	651,7	37,6	26,0	39,0	32,7
$\text{Li}^+$	4,3	12,4	8,8	15,9	24,4	24,0	40,0	185,3
$\text{C}^+$	5,7	3,7	2,8	86,9	4,6	2,6	15,2	3,3
$\text{CH}^+$	1,8	2,0	1,8	0,0	3,1	2,6	3,2	1,9
$\text{N}^+$	4,1	2,7	3,6	48,3	4,1	3,5	3,2	1,9
$\text{NH}^+$	2,4	3,3	2,4	-	3,6	1,3	4,3	1,9
$\text{O}^+$	20,4	16,5	20,0	96,5	28,0	21,7	58,7	33,8
$\text{OH}^+$	1,8	2,4	2,4	24,1	3,6	2,6	9,7	2,5
$\text{Na}^+$	16,3	16,1	11,3	62,8	12,7	8,7	10,8	1,9
$\text{Mg}^+$	2,9	1,6	1,6	19,3	2,5	1,7	4,3	0,3
$\text{K}^+$	24,4	19,4	5,0	57,9	11,7	6,9	4,3	1,1
$\text{Ca}^+$	19,6	13,5	3,4	115,9	17,8	11,3	6,5	1,9
$\text{Cr}^+$	2,0	1,6	1,6	2,4	2,5	2,2	6,5	2,5
$\text{Mn}^+$	-	-	-	-	-	-	77,9	25,1
$\text{Fe}^+$	2,2	6,5	5,8	29,0	7,6	5,2	32,5	12,0
$\text{Ni}^+$	-	-	-	337,9	127,1	104,1	-	-
$\text{Nb}^+$	9085	8749	8969	8606	8925	8977	8076	9071
$\text{Ba}^+$	264,8	215,8	140,8	-	-	-	-	-

Таким образом, в литийсодержащих оксидах обменной реакцией  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  достигается регулируемый уровень наноразмерного строения кристаллов. Введение легирующих добавок связано с образованием непосредственно в наноразмерных структурах плотной сетки водородсвязанных цепочек  $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ . Изотопный эффект  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{D}^+$  в модифицированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  наблюдается уже при  $20^\circ\text{C}$  при обработке в парах  $\text{D}_2\text{O}$  с близким к теоретическому значению  $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$ .

При обработке таких кристаллов среза (104), близкого к плоскости спайности, наблюдается замена  $\text{O}-\text{H}$  на  $\text{O}-\text{D}$ -связи не только в устойчивых, но и подвижных ПС-центрах. Масс-спектрометрией вторичных ионов исследованы уровни протонно-ионного легирования кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  из расплавов солей  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Tl}$  и  $\text{Ba}$ . Показана возможность введения

многовалентных катионов в оксидах путем механизма переноса сложных состояний из разнозаряженных дефектов. С развитием такого протонно-ионного легирования открываются новые пути низкоактивационного направленного синтеза сложных оксидных соединений и керамики. При протонно-ионном легировании  $\text{LiNbO}_3$  из расплавов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  добавки  $\text{MCO}_3$  (M – Be, Mg, Ca, Sr, Cd и др.) не превышали 7 мол. %. Более низкая растворимость нитратов этих элементов в расплаве  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  снижает концентрацию вводимых в модифицированные слои катионов, и требуется повышение температуры протонно-ионного легирования с 240 до 350°C. Отсутствие в масс-спектрах вторичных молекулярных ионов  $\text{NbLi}^+$ ,  $\text{NbLiO}^+$ ,  $\text{NbO}_2^+$  и  $\text{NbO}_3^+$  при протонно-ионном легировании барием указывает на изменение в слоях фазового состава. На примере окислительной реакции  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  показана возможность низкоактивационного дозированного протонно-ионного легирования объема кристалла, что не достигается термодиффузией.

### ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Взаимодействие монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  и  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  с водными и безводными протонсодержащими средами сопровождается образованием на определенной глубине от поверхности до глубины 10 мкм однородных протонированных слоев с концентрацией  $\text{H}^+$  до  $1,49 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  и отличными от объёмных физическими и химическими свойствами.
2. Протонирование  $\text{LiNbO}_3$  и других литийсодержащих оксидов вне зависимости от химической природы используемых кислот связано с увеличением концентрации  $\text{H}^+$ , а их равномерное распределение по глубине – с устойчивостью обедненной по кислороду гексагональной решётки вида  $-\text{NbO}_6-\text{LiO}_6-(\dots)\text{O}_6-\text{NbO}_6-$ .

3. Природа анионов, используемых при модифицировании органических и неорганических кислот, не играет при протонировании определяющей роли. Переход ионов  $H^+$  в материал способствует выравниванию химических потенциалов контактирующих фаз и практически не зависит от химической природы образующихся на границе раздела адсорбированных комплексов.
4. В отличие от ионного обмена и диффузии из ограниченного источника при протонировании объёмная граница раздела формируемых слоев часто существенно отличается от гауссова распределения. Диффузионный характер модифицирования кристаллов  $LiNbO_3$  и  $LiTaO_3$  не согласуется со ступенчатым концентрационным распределением  $H^+$  в глубину от поверхности. На это указывают, несмотря на различие в подходе и оценке залегания границы, данные волноводного распространения свекта, интерференция, рентгенодифракционный и элементный анализ по глубине, что даёт основание говорить об особом реконструирующем характере протонирования. Общая конфигурация концентрационных профилей  $^1H$  после обработки в протонирующих средах близка по форме к прямоугольной трапеции с приповерхностным максимумом, который связывается с влиянием механической обработки на химический состав в этой области.
5. Образование метастабильных протонсодержащих фаз в приповерхностном слое  $LiNbO_3$  и других литийсодержащих оксидов является химическим процессом, осложненным механическими явлениями, которые имеют более или менее выраженный характер в зависимости от ориентации оксидов и условий проведения протонирования.
6. В литийсодержащих оксидах обменной реакцией  $Li^+ \leftrightarrow H^+$  достигается регулируемый уровень неравновесности кристаллов и областей с квантово-размерной структурой. Введение микролегирующих добавок свя-

зано с образованием непосредственно в наноразмерных структурах плотной сетки водородосвязанных фрагментов O–H...O. Изотопный эффект  $H^+ \leftrightarrow D^+$  в протонированных кристаллах  $LiNbO_3$  наблюдается уже при  $20^\circ C$  при обработке в парах  $D_2O$  с близким к теоретическому значением  $v_{OH}/v_{OD}$ . При обработке таких кристаллов среза (104), близкого к плоскости спайности, наблюдается замена O–H на O–D-связи не только в устойчивых, но и подвижных ПС-центрах. Масс-спектрометрией вторичных ионов исследованы уровни микролегирования кристаллов  $LiNbO_3$  и  $LiTaO_3$  из расплавов солей Li, Na, K, Cs, Tl и Ba. Впервые показана возможность введения многовалентных катионов в оксидах путем механизма переноса сложных состояний из разнозаряженных дефектов. С развитием такого протонно-ионного легирования открываются новые пути низкоактивационного направленного синтеза сложных оксидных соединений и керамики. При протонно-ионном легировании  $LiNbO_3$  из расплавов  $C_6H_5COOH$  добавки  $MSO_3$  (M – Be, Mg, Ca, Sr, Cd и др.) не превышали 7 мол. %. Более низкая растворимость нитратов этих элементов в расплаве  $C_6H_5COOH$  снижает концентрацию вводимых в протонированные слои катионов, и требуется повышение температуры протонно-ионного легирования с  $240$  до  $350^\circ C$ . Отсутствие в масс-спектрах вторичных молекулярных ионов  $NbLi^+$ ,  $NbLiO^+$ ,  $NbO^{2+}$  и  $NbO^{3+}$  при протонно-ионном легировании барием указывает на изменение в слоях фазового состава. На примере окислительной реакции  $Cu^+ \leftrightarrow Cu^{2+}$  показана возможность низкоактивационного дозированного протонно-ионного легирования объема кристалла, что не достигается термодиффузией.

## ГЛАВА 4 ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОВ

### 4.1 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ НАРУШЕННЫХ СЛОЕВ

Как известно, поверхность является самым существенным дефектом кристаллических оксидов, с которым могут ассоциироваться различной природы дефекты [262]. Их природа связана с условиями образования поверхности кристалла. Прежде всего необходимо изучить формирование оксидной поверхности при ее механической обработке, включающей в себя резку алмазным диском в условиях водяного охлаждения, шлифовку с помощью порошков и полирование алмазной пастой.

В механически обработанных кристаллах  $\text{LiTaO}_3$  [2] отмечалось существование приповерхностных слоев с отличающимися от объемных оптическими свойствами глубиной до 1,0 мкм. Изменения необычного и обычного показателей преломления достигали 2,476 и 2,368 отн. ед. с  $\Delta n_e = 0,296$  и  $\Delta n_o = 0,193$  отн. ед. соответственно. Высокие значения изменений связаны с эллипсометрическими измерениями в используемой модели анизотропной однородной пленки на анизотропной одноосной подложке. Последующий отжиг при  $500^\circ\text{C}$  существенно утончал приповерхностные слои и сопровождался уменьшением  $\Delta n_e$  и  $\Delta n_o$ . После 43 ч отжига толщина слоев не превышала 0,3 мкм с  $\Delta n_e = + 0,13$  и  $\Delta n_o = 0$ . В работе [2] также сообщается о волноводных свойствах этих слоев.

Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  аналогичных исследований не проводилось, однако в работе [262] отмечается в электронографической картине поверхности аморфное гало, связанное с ее разупорядоченностью на некоторой глубине. Отжиг при  $430^\circ\text{C}$  вызывает на электронографической картине появление концентрических дуг и лауэ-пятен. При  $900^\circ\text{C}$  появляются

кикучи-линии, соответствующие совершенной структуре поверхности кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . Это связывается с рекристаллизацией нарушенных приповерхностных слоев и образованием при последующем отжиге более совершенной структуры в глубь от поверхности, что представляется не вполне доказанным. В работе [169], кроме того, отмечается влияние нарушенного приповерхностного слоя на его модифицирование и получение волноводов различной глубины. Последующий отжиг в атмосфере  $\text{O}_2$  препятствует протеканию таких процессов.

Свойства нарушенных приповерхностных слоев и природа образования в них дефектов на кристаллах  $\text{NaCl}$  и  $\text{MgO}$  были предметом исследований в работе [50]. К повышению приповерхностной концентрации  $V^+ O^{2-}$  и  $V_{\text{Mg}}^{2+}$  в  $\text{MgO}$  приводит дробление в шаровой мельнице. В  $\text{NaCl}$  к вакантному приповерхностному пересыщению приводит легирование ионами  $\text{Ca}^{2+}$  [50]. Возникающий избыточный электрический заряд способствует релаксации и перераспределению вакансионного пересыщения между слоем и объемом. Повышенная приповерхностная концентрация  $V^+ O^{2-}$  обеспечивает захват на поверхности молекул воды и диффузию продуктов диссоциации в глубь кристаллов. В работе [263] рассчитана энергия активации таких процессов и показана принципиальная возможность как выделения водорода, так и его проникновения в глубь приповерхностных слоев.

В работе [6] отмечается аналогичная картина осцилляций на интерференционных картинах механически обработанных  $\text{LiTaO}_3$  (после выдержки в течение 4 ч) и модифицированных  $\text{LiNbO}_3$ . Через 100 и 1200 ч выдержки при  $20^\circ\text{C}$  снижается амплитуда модуляций с одновременным ростом их числа, приходящихся на единичный интервал шкалы длин волн. Это повторяется при отжиге модифицированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , а увеличение числа осцилляций свидетельствует об утолщении нарушенных приповерхностных слоев на  $\text{LiNbO}_3$ .

Глубина модифицированных и нарушенных слоев на  $\text{LiTaO}_3$  определяется из выражения [33]

$$h = \frac{\lambda_m \cdot \lambda_{m+1}}{2(\lambda_m - \lambda_{m+1})n_e}, \quad (4.1)$$

где  $\lambda_m$  и  $\lambda_{m+1}$  - длины волн, соответствующие двум соседним максимумам на спектральных зависимостях в видимом диапазоне. Частота осцилляций увеличивается при утолщении приповерхностных слоев с резкой внутренней границей в объеме оксидов. Амплитуда осцилляций для модифицированного  $\text{LiNbO}_3$  колеблется от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $2 \cdot 10^{-2}$  единиц оптической плотности и убывает с увеличением времени обработки, что связывается с утолщением градиентного участка сформированных протонообменных слоев [169]. Вычисления по формуле (4.1) [11, 144] проводились для четырех соседних максимумов в диапазоне 500÷800 нм и найденные три значения толщин усреднялись. Сопоставление значений толщин, полученных с использованием волноводного распространения света и из выражения (4.1), показано на рис. 4.1, а. Для каждой экспериментальной точки отложены стандартные отклонения, обусловленные применением выражения (4.1). Доверительный интервал резко возрастает с утолщением слоев, что связано с уменьшением величины  $(\lambda_m - \lambda_{m+1})$ . Как видно из рис. 4.1, для модифицированного  $\text{LiNbO}_3$  наблюдается хорошее соответствие толщин, полученных этими двумя методами.

Количественному анализу интерференционных картин, как правило, препятствует наличие слоев с двух сторон пластин и градиентный участок на внутренней границе с объемом [11]. Маскирование одной из сторон, например при жидкофазном модифицировании, затруднено. Толщина переходного слоя на внутренней границе достигает 10÷15 % формируемого слоя. Следует также принимать во внимание двулучепреломление, так как в

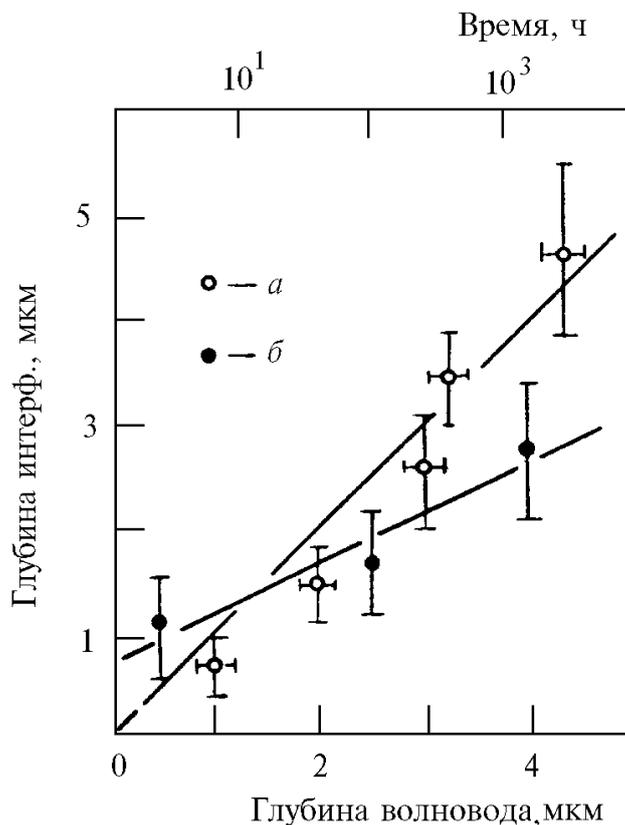


Рис. 4.1 Корреляционная зависимость глубин модифицирования  $\text{LiNbO}_3$ , определенных из интерференции и волноводного распространения света (а) и после механической обработки и выдержки в воздухе (б)  $z$ -срез  $\text{LiTaO}_3$

отрицательных кристаллах ( $n_o > n_e$ ) растет оптически положительный слой с  $n_e > n_o$ .

Важным вопросом является установление лимитирующей толщины нарушенных слоев стадии обработки поверхности оксидов. Так, переполіровка и перешлифовка со съемом 20 мкм на кристаллах  $\text{LiTaO}_3$  с последующей полировкой не обеспечивают появление в спектрах характерных осцилляций. Шлифование проводилось на смоляном полировальнике алмазной пастой АСМ-1 с использованием в качестве охлаждающей жидкости воды, этиленгликоля и смеси из них [11]. Алмазная резка в условиях водяного охлаждения способствует формированию оптически отличающихся от объема приповерхностных слоев. Приведенные

в работе [262] данные с использованием методики кривых качания показали, что толщина нарушенных слоев на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  после резки алмазным диском достигает 25 мкм и в несколько раз превосходит глубину заметной дефектности от операций шлифования и полирования.

Модифицирование свежеработанных оксидных кристаллов должно вызывать отжиг приповерхностных нарушенных слоев и образование новых слоев, так как отжиг при температуре  $\leq 240^\circ\text{C}$  в течение 10–15 ч сопровождается незначительными изменениями градиентной части подслоев и при этом возможно образование в приповерхностной области не менее двух слоев, на границах которых будет наблюдаться отражение света.

На рис. 4.2 показаны спектры пропускания пластин  $\text{LiTaO}_3$  z-среза через 72 ч после механической обработки, включающей в себя резку алмазным диском, и обработки при  $240^\circ\text{C}$  в течение 15 ч в расплаве бензойной кислоты [169]. Из рисунка видно, что количество осцилляций в спектрах, приходящихся на единичный интервал длин волн, после модифицирования уменьшается. Толщина слоев с отличающимися от объема оптическими характеристиками также уменьшается. Кроме того, "волны" осцилляций приобретают значительно менее симметричный характер и несколько искажены. Такое поведение спектральной кривой 2 на рис. 4.2 можно интерпретировать биениями двух осцилляций из-за наличия в приповерхностной области  $\text{LiTaO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$  после таких обработок двух слоев с достаточно малыми градиентными подслоями, причем модифицированный слой имеет меньшую толщину, чем нарушенный в результате механической обработки.

Схожее поведение нарушенных слоев в  $\text{LiTaO}_3$  и в модифицированных  $\text{LiNbO}_3$ , а также анализ условий их формирования (высокие локальные температуры при резании, водяное охлаждение) приводят к заключению об их тождественности. Оба являются в различной степени

модифицированными слоями, образовавшимися в результате ионного обмена  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  между приповерхностной областью оксида и внешней средой, содержащей модифицирующий агент.

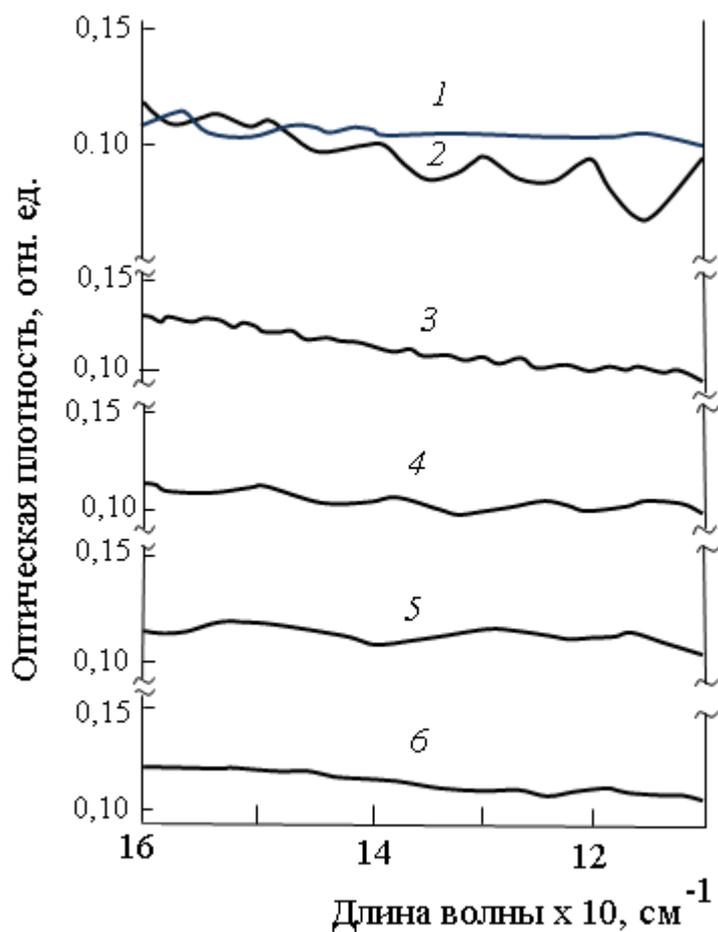


Рис. 4.2 Зависимость оптической плотности  $\text{LiTaO}_3$  – (1, 2) и  $\text{LiNbO}_3$  – (3–6) после механической обработки (2, 6) и различного времени модифицирования в расплаве бензойной кислоты при  $240^\circ\text{C}$  (ч): 2 – 15; 3 – 18,5; 4 – 2,0; 5 – 0,7

Проведенная масс-спектрометрия вторичных ионов модифицированного и различно обработанного  $\text{LiTaO}_3$  показала, что увеличение скорости съема оксида сопровождается уменьшением интенсивности линий  ${}^7\text{Li}^+$  и увеличением  ${}^1\text{H}^+$ , указывающих на протекание частичной обменной реакции  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  (табл. 4.1) [120, 170, 251]. Как и в случае модифицирования, наблюдаются интенсивные массовые линии от примесных щелочных ионов  ${}^{23}\text{Na}^+$ ,  ${}^{39}\text{K}^+$ ,  ${}^{40}\text{Ca}^+$  и некоторых других элементов. Схематическое строение таких слоев после механической обработки и протонирования представлено на рис.

4.3. Считается, что концентрации протонсодержащих центров в модифицированных слоях и объеме  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  при степени ионного обмена  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  70 % равны соответственно  $10^{22}$  и  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Схема предусматривает три отражающих границы: поверхность и два переходных градиентных подслоя между модифицированным и нарушенным слоями и объемом. Предлагаемая схема имеет универсальный характер и достаточно хорошо учитывает влияние механической обработки на параметры модифицированных и нарушенных слоев в  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$ .

При механической обработке и модифицировании  $\text{LiNbO}_3$  наблюдается увеличение концентрации и глубины локализации ядер  $^1\text{H}$  (см. рис. 2.2) [120, 169, 170]. В отличие от ранее приведенных С. Canali [15] ядерных исследований, отмечается повышенное содержание на глубине 0,2 мкм, связанное с образованием в модифицированных слоях локальных включений  $\text{HNbO}_3$  при полном замещении  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  и их концентрации до  $1,49 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-1}$  (без учета изменения удельного объема в слое). Высокое приповерхностное содержание  $^1\text{H}$  в свежесколотом  $\text{LiNbO}_3$  связанос частичной диссоциацией  $\text{H}_2\text{O}$  при инструментальном воздействии в процессе измерений и миграции протонов в глубь оксидов.

Таблица 4.1 - Спектры масс вторичных ионов  $\text{LiTaO}_3$  после различных обработок

Массовое число	Ион	Нормирование интенсивности масс. линий, отн. ед.			
		Скол	Съем 20 мкм	Съем 100 мкм	Протонир.
1	$\text{H}^+$	0,8	4,8	5,4	7,8
7	$\text{Li}^+$	800	600	640	120
23	$\text{Na}^+$	14,2	64	52	140
24	$\text{Mg}^+$ , $\text{NaH}^+$	8,1	14	20	25
39	$\text{K}^+$	28	22	60	80
40	$\text{Ca}^+$ , $\text{KH}^+$	1,4	5,2	40	48
181	$\text{Ta}^+$	120	64	80	15
197	$\text{TaO}^+$	89	40	29	4,2

Параметры нарушенных слоев и поведение оксидообразующих октаэдров часто оцениваются, исходя из положения частот и силы связи ИК-активных мод. После механической обработки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$  наблюдается заметное снижение интенсивностей полос отражения в области  $780$  и  $600\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о разупорядоченности нарушенных слоев без изменения полос других ИК-активных мод [44, 169]. Близкое сходство частот в колебательных спектрах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$  является следствием подобия структур и сходства кинематических факторов [264]. После отжига при  $1473\text{ К}$  выделяется чувствительная к структуре решетки полоса  $600\text{ см}^{-1}$ , связанная с интенсивными полосами в спектрах ИК-отражения различных модификаций гидроокиси Al. Это дает основание говорить о небольших слоях  $\alpha\text{-AlOOH}$  на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ромбический  $\alpha\text{-AlOOH}$  с меньшей плотностью ( $3,4\text{ г/см}^3$ ), чем  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $3,95\text{ г/см}^3$ ), выше  $823\text{ К}$  переходит в корунд и легирование нарушенного слоя не препятствует переходу  $\alpha\text{-AlOOH} \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В  $\alpha\text{-AlOOH}$  атомы кислорода имеют гексагональную плотнейшую упаковку, и это соединение дегидратируется непосредственно до  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в структуре которого атомы кислорода размещены таким же образом.

Смещение края полосы отражения  $596\text{ см}^{-1}$  в коротковолновую область на  $80\text{ см}^{-1}$  для  $\text{LiNbO}_3$  у-среза аналогично смещению в протонированных кристаллах. Для таких образцов характерно уширение полос отражения  $245$  и  $318\text{ см}^{-1}$ , а полоса  $398\text{ см}^{-1}$  расщепляется на полосы  $425$  и  $350\text{ см}^{-1}$ . Для  $x$ - и  $z$ -срезов  $\text{LiNbO}_3$  и плоскостью (104), обработанных при  $873\text{ К}$  в атмосфере  $\text{H}_2$ , изменений полос ИК-отражения не наблюдается [144, 169]. В области ниже  $600\text{ см}^{-1}$  практически все деформационные колебания смешаны с колебаниями решетки, для которых можно приблизительно разделить интервалы частот, в большей мере определяемых изменениями  $r_{\text{Li}\dots\text{O}}$  и  $r_{\text{O}\dots\text{O}}$ . Для  $\text{LiNbO}_3$  у-среза механическая обработка сопровождается в приповерхностном слое

сильными изменениями  $r_{\text{Li}\dots\text{O}}$  и снижением полосы  $425\text{ см}^{-1}$  из-за наличия, по-видимому, деформации и наложекния колебаний от разных  $r_{\text{O}\dots\text{O}}$ . Заметные изменения в ИК-спектрах отражения  $\text{LiNbO}_3$  различных ориентаций от  $400$  до  $700\text{ см}^{-1}$  также связаны с присутствием водородносвязанных протонсодержащих дефектных центров, что подтверждается дейтерированием [169]. Интенсивное протонирование нарушенных слоев часто приводит к наблюдаемому вспучиванию и формированию фрагментов  $\text{HNbO}_3$ .

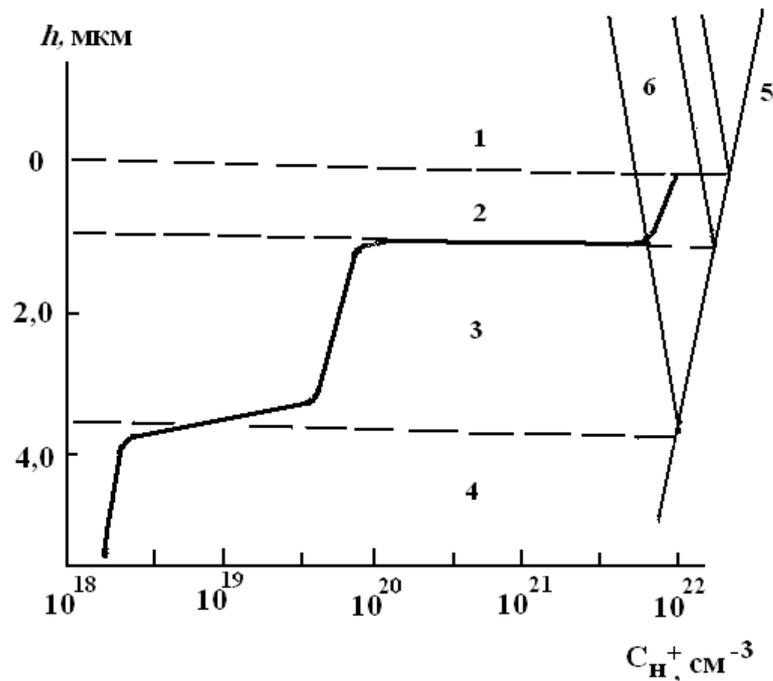


Рис. 4.3 Распределение  $\text{H}^+$  в  $\text{LiTaO}_3$  после механической обработки: 1 — поверхность; 2 — рельефный слой; 3 — нарушенный слой; 4 — объем; 5,6 — падающий и отраженный лучи

## 4.2 ГИДРАТАЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОВ

При модифицировании кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  и выщелачивании оксидных стекол концентрирование ионов  $\text{H}^+$  в твердой фазе сопровождается образованием примесных  $\text{O-H}$ -связей и скорость роста модифицированных слоев слабо зависит от кислотности протонирующего агента. При контакте с сильными кислотами возникают  $\text{HNbO}_3$  и  $\text{HTaO}_3$ . Скорость выщелачивания

стекло также практически не зависит от pH раствора и их контакт с сильными кислотами или щелочами, образующие комплексы с Si, приводит к разрушению кристаллов. В работах [265, 266] показано влияние гидратации при формировании приповерхностных слоев в силикатных стеклах. Движущей химической силой кроме диффузии ионов  $H^+$  в обоих случаях является образование соответствующих слабых кислот.

Малые значения энтальпии образования соединений типа  $(H_2O)_m$   $(SiO_2)_n$  и её изменений в таких реакциях приводят к легкой обратимости выщелачивания стекол при незначительном варьировании условий обмена и способствуют в объеме вторичным реакциям с образованием воды [14, 266]. Если освобождающиеся катионы могут выходить в раствор или задерживаться в жидкой микрофазе и порах кислородного соединения, то образующиеся O–H-связи приводят к реакциям деполимеризации кремнекислородной сетки.

Для  $HNbO_3$  и высших поликислот пятивалентного ниобия нет соответствующих термодинамических данных, однако образование паров воды при отжиге модифицированных оксидов ( $\sim 500^\circ C$ ) идет с формированием соответствующих микрополостей аналогично процессу конденсации воды в толще стекол. В обоих случаях образование воды приводит к обеднению модифицированного субстрата как по водороду, так и по кислороду и к полимеризации кремнекислородного каркаса, а в случае  $Li_{1-x}H_xNbO_3$  слоев – к бедному по кислороду  $LiNb_3O_8$ . Близкие по природе коррозионные процессы проявляются и в кислородных соединениях с более устойчивой решеткой.

Травление кристаллов  $LiNbO_3$  и  $LiTaO_3$  происходит под влиянием различных реагентов, например растворов кислот ( $HF$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ), аммиака,  $H_2O_2$ , расплавов щелочей и многих солей и связывается с их доменной структурой [254, 267]. Часто образование протонно-модифицированных слоев и сопутствующее разрушение наблюдаются при взаимодействии оксидных кристаллов с формально не содержащими ионов  $H^+$  реагентами, напри-

мер расплавами  $\text{ZnCl}_2 + \text{KCl}$  [254],  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [115] и. т. д. Травление в растворе  $\text{HF}$  приводит к образованию ямок в виде трехгранных пирамид, причем при отклонении оси  $Z$  от нормали к поверхности их фигура приобретает асимметричную форму с вытягиванием в этом направлении. Формы ямок травления тесно связаны с тремя плоскостями несовершенной спайности, каждая из которых составляет угол  $32.75^\circ$  с  $Z$ -осью и проходит через (...)  $\text{O}_6$  октаэдрические ряды [126]. Плоскости пирамид травления  $\text{LiNbO}_3$  совпадают с одной из плоскостей спайности, а появление ямок вызвано пересечением этих плоскостей с поверхностью кристаллов.

Совместное рассмотрение сопутствующей гидратации при модифицировании кристаллов и выщелачивании силикатных стекол способствует моделированию механики разрушения и вклада возникающих в слоях напряжений в интенсификацию процессов в вершинах растущих трещин. В результате гидратации возникают растягивающие напряжения в стенках трещин.

#### 4.3 МЕХАНИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ ПО ПЛОСКОСТЯМ СПАЙНОСТИ

Увеличение содержания ионов  $\text{H}^+$  ( $C_{\text{H}^+} \geq 10^{19} \text{см}^{-3}$ ) сопровождается нарушением механической прочности наноразмерных материалов. При одинаковой симметрии взаимная разориентация матричной и протонной подрешеток обуславливает несоответствие структур электростатических полей, стремящихся одинаково сориентировать подрешетки. Уплотнение ионов  $\text{H}^+$ , сопровождающееся взаимодействием их наиболее активных зон электростатических полей, приводит к двум разнородно ориентированным в общей матрице структурам, каждая из которых обладает собственной устойчивостью. Нарастающая устойчивость протонной подрешетки по отношению к сохраняющейся матричной сопровождается возникающими между ними нарушениями, реализуемыми разрушением последней. Механическая проч-

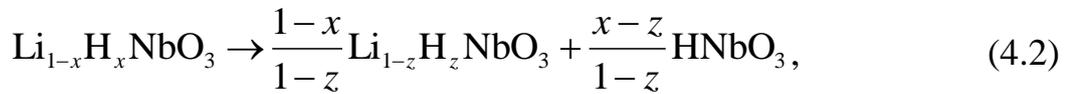
ность матричной подрешетки, как отмечалось в [14, 246,], зависит также от места в ряду неравновесной кристаллохимической активности составляющих её элементов. Вытесняются элементы с более высоким номером и первой разрушается их подрешетка, что оказывает негативное влияние на общую механическую прочность матричной структуры.

C.Canali [15, 148, 268] впервые показал, что повреждение у-среза  $\text{LiNbO}_3$  становится заметным с первых минут модифицирования и образующийся слой достигает глубины 0,2 мкм. Совокупность физико-химических процессов может способствовать концентрированию механических напряжений на внутренней границе раздела, релаксирующих с образованием микротрещин. Симметрия кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  предполагает наличие плоскостей несовершенной спайности (0112), (1012), (1102) с наименьшей энергией связи, проходящей через вакантные октаэдры  $(\dots)\text{O}_6$ - и пересекающихся на оси Z [269]. Близость ориентации модифицированной поверхности к какой-либо из таких плоскостей спайности облегчает разрушение оксидов.

Разрушение  $\text{LiNbO}_3$  различных кристаллографических ориентаций после 18 ч модифицирования исследовалось в [120, 169, 177] на шарообразных образцах  $D = 19 \pm 0,5$  мм и имело сложный вид (рис. 4.4). Зоны со сплошной и прерывистой штриховкой соответствуют поврежденным участкам на прямой и обратной стороне кристаллов. Граница между поврежденными и неповрежденными областями на обратной стороне шаров показана штриховой линией. Симметрия полученной картины соответствует пространственной группе  $R3c$   $\text{LiNbO}_3$  в парафазе. Максимальному повреждению подвергаются близкие по ориентации к одной из плоскостей спайности области. Механическое разрушение образцов происходит посредством выкалывания фрагментов вдоль двух других плоскостей спайности с углом между ними  $\sim 93,5^\circ$ . При этом глубина поврежденных участков значительно превышает среднюю толщину модифицированных слоев. Повреждения в модифицированном  $\text{LiNbO}_3$  у-

среза наблюдается в виде параллельных  $X$ -оси штрихов, представляющих собой отклонения с углом  $25 \div 35^\circ$  от поверхности [7, 270]. Травление монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$   $z$ -среза в смесях кислот и расплавах щелочей с окислителями приводит, как правило, к образованию треугольных ямок и при отклонении от  $Z$ -оси их фигура приобретает асимметричную форму, связанную с доменной структурой [4].

Детальное изучение разрушения модифицированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  часто проводится на близкой к нормали плоскости спайности поверхности (104), где повреждения носят ориентированный характер. На поверхности исходных пластин наблюдаются штрихи от полировки и окаймленные образованиями области до 0,3 мкм. Такие образования могут появляться после механической обработки [2] и разложения модифицированного материала с наноразмерной структурой [28, 120, 144, 169]. В случае модифицированного  $\text{LiNbO}_3$  реакцию разложения можно записать



где  $x > z$ .

Фрагменты  $\text{HNbO}_3$  образуются в местах инородных включений, концентрирования механических напряжений, перераспределения протонов и наглядно проявляются по низкому содержанию у поверхности дейтерия при проведении реакции  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{D}^+$  (см. рис. 2.2, глава 2) [120, 169]. При модифицировании  $\text{LiNbO}_3$  в течение 6 ч наблюдается увеличение на поверхности кристаллов столбчатых образований и по местам разломов приповерхностных слоев системы штрихов, связанных с локализацией  $\text{HNbO}_3$ . Направление разломов, расстояние между которыми колеблется от 20 до 50 мкм, совпадает с направлением пересечения плоскости спайности с поверхностью образцов.

Штрихи могут фиксироваться при пропускании коллимированного луча света через торец в перпендикулярном этой системе разломов направлении. Отжиг модифицированных  $\text{LiNbO}_3$  кристаллов при  $500^\circ\text{C}$  в течение 2 ч приводит в [6, 120, 169, 271] к увеличению как количества разломов, так и уменьшению расстояний между ними до 0,3 мкм. Подбор направления оттенения образцов позволяет выявить ступенчатую структуру поверхности; появляются аналогичные, менее выраженные разломы в перпендикулярном первоначальной системе штрихов направлении, совпадающем с выходом на поверх-

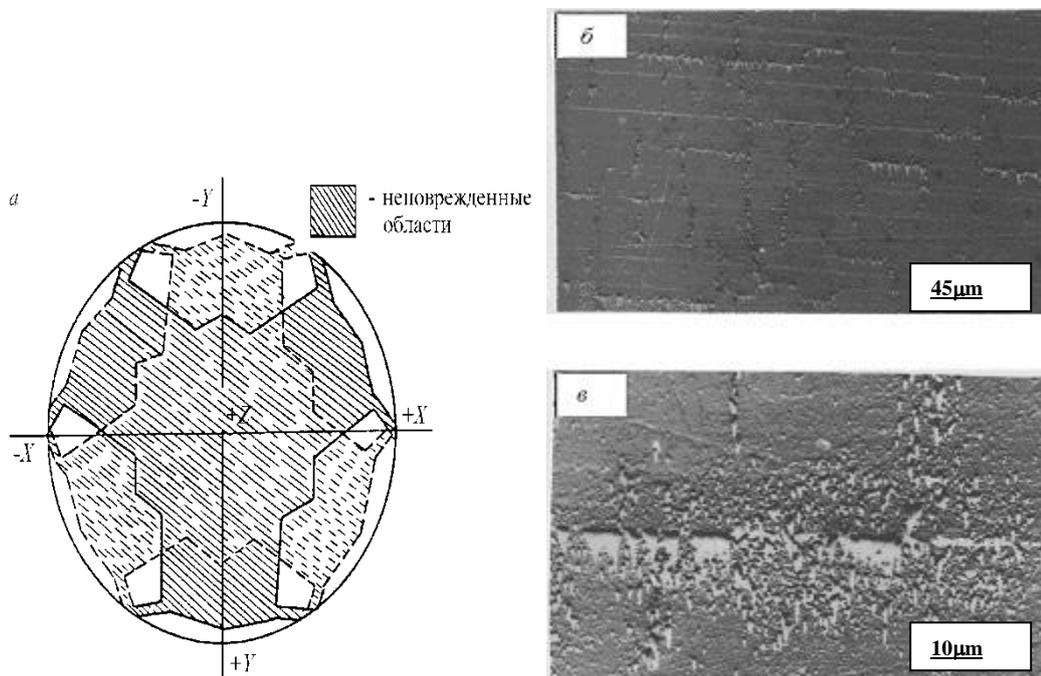


Рис. 4.4 Картина травления  $\text{LiNbO}_3$  после протонирования (а) и микрофотография поверхностей среза (104) при увеличении  $\times 4500$  (б) и  $\times 20000$  (в)

ность другой плоскости спайности. Ступенчатый рельеф поверхности можно связать с проявлением наноразмерной структуры модифицированных слоев и разориентацией фазы  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  относительно объема.

Формирование упруго напряженного слоя вызывает релаксацию напряжений путем растрескивания кристалла по спайности и поворот блоков вещества вокруг оси, лежащей в его плоскости (параллельно направлению спайности) (рис. 4.4 б). Такой вид деформации подтвержден дифракционными и рентгеновскими исследованиями исходных и модифицированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  среза (104), где наблюдается расщепление рефлекса и появление интенсивных сателлитов, связанных с разориентацией решетки в приповерхностном слое на глубину не менее 100 мкм [120, 169]. Можно сделать заключение об углубленной неупругой приповерхностной деформации, способствующей при высокой концентрации ионов  $\text{H}^+$  и сильных Н-связях вдоль плоскостей спайности интенсивному разрушению по нормали расположенных к ним участков кристаллов.

#### ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. При концентрации протонов  $\geq 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  заметному повреждению подвергаются близкие по ориентации к одной из плоскостей спайности области. Развитая модель механического разрушения образцов посредством выкалывания фрагментов вдоль плоскостей спайности позволяет объяснить значительное превышение глубины поврежденных участков по отношению к средней толщине протонированных слоев. Близость ориентации протонированной поверхности к какой-либо из таких плоскостей спайности облегчает разрушение оксидов.
2. Разрушение поверхности  $\text{LiNbO}_3$  у-среза становится заметным с первых минут модифицирования в расплаве бензойной кислоты. Протонообменный слой достигает толщины не более 0,2 мкм, при этом в результате совокупности физико-химических процессов на внутренней границе раздела происходит концентрирование механических напря-

жений, которые релаксируют с образованием трещин. Симметрия кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  предполагает наличие плоскостей несовершенной спайности (0112), (1012), (1102) с наименьшей энергией связи, проходящих через вакантные октаэдры –  $-(\dots)\text{O}_6-$  и пересекающихся на оси Z. Близость ориентации модифицируемой поверхности с какой-либо из таких плоскостей спайности облегчает разрушение приповерхностного слоя. Травление оксидных кристаллов может протекать различным образом в зависимости от лимитирующей стадии. Для  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  такой стадией является образование протонообменного слоя.

3. Формирование упруго напряженного слоя вызывает в результате протонообменного модифицирования релаксацию напряжений путем растрескивания кристалла по спайности и поворот блоков вещества вокруг оси, лежащей в его плоскости (параллельно направлению спайности). Такой вид деформации подтвержден дифракционными рентгеновскими исследованиями исходных и протонированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  среза (104), где наблюдается расщепление рефлекса и появление интенсивных сателлитов, связанных с разориентацией решетки в приповерхностном слое на глубину не менее 100 мкм. Можно сделать заключение об углубленной неупругой приповерхностной деформации, способствующей при высокой концентрации ионов  $\text{H}^+$  и сильных H-связях вдоль плоскостей спайности интенсивному разрушению по нормали расположенных к ним участков кристаллов.

## ГЛАВА 5 УПОРЯДОЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ В ПРОТОНИРОВАННЫХ СЛОЯХ

### 5.1 СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОЯХ

На дифракционных картинах модифицированного  $\text{LiNbO}_3$  наблюдаются рефлексы, индицируемые в гексагональной установке, соответствующие фазе с пространственной группой  $R3c$ , и новые, с ромбической сингонией (табл. 5.1) [120, 144, 237]. Новые рефлексы отмечаются как около линий фазы  $\text{LiNbO}_3$ , так и вблизи малых углов рассеяния. Наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки при скачкообразном увеличении параметров решетки в  $z$ -плоскости, а угол ромбоэдричности изменяется до  $55,93^\circ$ . Резкое изменение отношения параметров решетки слоя при неизменной симметрии матрицы и слоя говорит о существовании между ними межфазной границы раздела, сглаживающей упруго-напряженные области.

Таблица 5.1 - Параметры решеток модифицированного  $\text{LiNbO}_3$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Оксид	Фаза	Параметр				
		$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c/a$	объем эл.яч, $\text{Å}^3$
$\text{LiNbO}_3$	ромбоэдр.	5,147	13,854	-	2,689	317,844
$\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$	ромбоэдр.	5,159	13,874	-	2,692	319,789
$\text{HNbO}_3$	кубич.	7,645	-	-	-	446,820
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	ромбоэдр.	4,758	12,991	-	2,73	-
$\alpha\text{-AlOOH}$	ромбич.	4,409	9,399	2,836	-	-
$\gamma\text{-AlOOH}$	ромбич.	2,859	12,24	3,691	-	-

Подобная картина наблюдается в лазерно-облученных порошкообразных образцах [14, 174]. При лазерном облучении резкий рост брегговских рефлексов вызван разориентацией кристаллитов на  $\sim 5^\circ$ . Можно говорить об образовании в модифицированных слоях новой фазы [120, 144, 237]. Это со-

проводится понижением симметрии и скачкообразным увеличением объе-

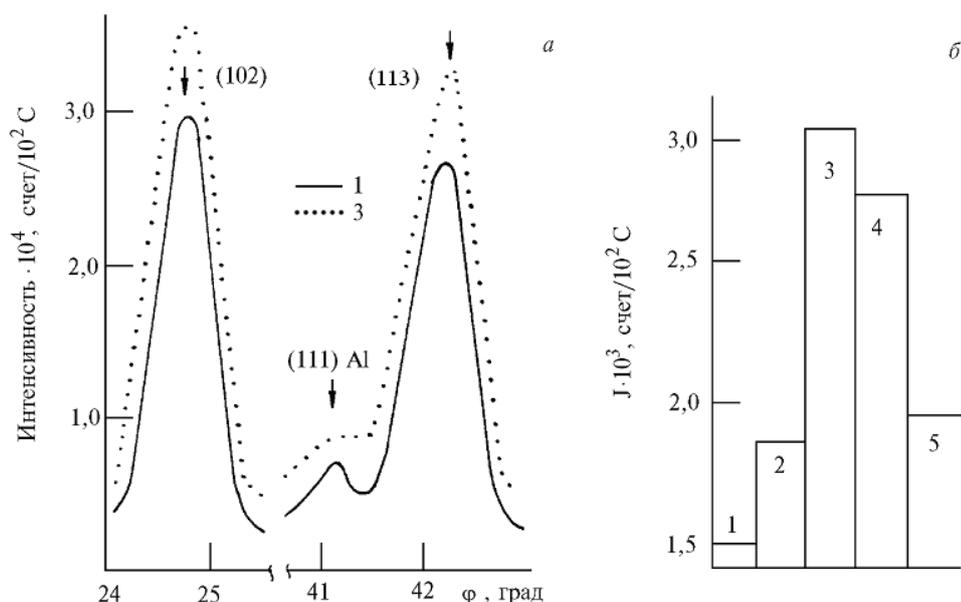


Рис. 5.1 Нейтронограмма порошкообразного  $\text{LiNbO}_3$  ( $d = 5$  мкм) (а) и изменение амплитуд некогерентного рассеяния (б) исходного (1), обработанного в среде  $\text{H}_2$  при 823 К в течение 1 ч (2), расплаве  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  (3), с добавками  $\text{Cu}_2\text{O}$  (0,1) мол. % (4) и дополнительном отжиге при 773 К в течение 0,5 ч (5)

ма элементарной ячейки. Система наноблоков выделяется в трех направлениях межкислородными расстояниями, обеспечивая тем самым формирование наноразмерной модулированной структуры. На нейтронограммах модифицированного  $\text{LiNbO}_3$  наблюдается увеличение ширины структурных брэгговских рефлексов, хорошо проявляющееся на отражениях (102), (113) и связанное с появившимися механическими напряжениями в тонком слое зерна (рис.5.1). Возрастание интегральной интенсивности рефлексов (102), (113), (116) связано с упорядочением протонов по междоузлиям кристаллической решетки исходной фазы [120, 144, 237].

При этом период статистической возникшей волны совпадает с периодом исходной гексагональной фазы. Вклад протонной подрешетки в интенсивность структурных рефлексов  $\text{LiNbO}_3$  наблюдается лишь для отдельных

кристаллографических плоскостей. Это говорит о том, что симметрия протонной подрешетки выше симметрии структуры  $\text{LiNbO}_3$ . Отмечается также существенное возрастание фона после модифицирования порошкообразного  $\text{LiNbO}_3$  в расплаве  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  при  $240^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, обусловленное некогерентным рассеянием тепловых нейтронов на ядрах  $^1\text{H}$  (рис. 5.1, б). Формирование протонной гексагональной подрешетки в модифицированных слоях способствует выделению наноблоков [120, 237].

### 5.1.1 Динамическая модель ромбоэдрических перестроек

При рассмотрении структурных приповерхностных перестроек, как и во всей кристаллографии имеются противоречия между бесконечной организацией идеальных решетчатых структур и конечностью соответствующих им реальных кристаллов. Любые структурные изменения оцениваются исходя из принятой кристаллографической модели идеальных решетчатых структур. Физические и структурные проблемы кристаллографии в настоящее время начинают решаться с геометрических позиций на основе новой геометрии Е.С. Федорова и последующих работ В.И. Михеева, Р.В. Галиулина, К.И. Чепижного, С.В. Руднева [272 – 275].

Федоровская гомологическая теория заполнения эвклидова пространства кристаллов основывается на существовании четырех идеальных решеток: примитивной, объемноцентрированной, центрогранной кубических и гексагональной. Все остальные 215 точечных групп гомологии выводятся путем операций деформационных растяжений и сдвигов из этих четырех идеальных решеток. Это наглядно проявляется в динамической модели К.И. Чепижного [273], где любой кристалл состоит из системы блоков различной величины и определенной формы.

Предлагается квантование структуры по различным уровням иерархии и каждый из таких блоков способен к особым типам преобразований. Причем, эти преобразования в системе блоков могут протекать одновременно.

Геометрическое описание блочных структур в отличие от равномерных (атомных), изучаемых на основе рентгеноструктурного анализа может проводиться от крупных к мелкоблочным, введением нормирования золотого сечения и связанных с ним чисел ряда Фибоначчи. Вид блоков и связь их размеров между собой регулируется рядом чисел Фибоначчи (0, 1, 1, 2, 3, 5, 8...).

При изучении структурных изменений в  $\text{LiNbO}_3$  за минимальный блок можно взять ромбоэдр К.И. Чепижного [273]. Этому соответствует форма фигуры травления на сфере из  $\text{LiNbO}_3$  симметрии тригонального ромбоэдра. Допускаемые преобразования таким ромбоэдром сводятся к вращениям и инверсии. На (рис. 5.2) приведены последовательно этапы преобразования ромбоэдра при неподвижной оси гомологии  $L'_3$ . система соприкасающихся ребрами и гранями ромбоэдров занимает объем без зазоров между ними с созданием общей определенной формы кристалла. такая система не является статической и допускает одновременное преобразование всех иерархически подчиненных блоков без нарушения целостности структуры в целом. При деформирующем воздействии на кристаллы из таких ромбоэдров структурные перестройки осуществляются внутри решетки.

Из рис. 5.2 видно, что согласно принятой динамической модели Чепижного один атом располагается внутри тетраэдра  $A'A_2EC$ , а другие в соответствии с симметрией и при деформации начинают смещаться путем сближения (или удаления) и погружения (или выталкивания) относительно поверхности кристалла. Это будет соответствовать поворотам вокруг определенных осей визуально наблюдаемых минимальных, составленных из атомов или группы атомов конфигураций, например, ромбоэдров, являясь для кри-

сталла естественными и строго определенными. Эти преобразования приводят к аналогичным (строго определенным) перестройкам в решетке. В рамках такой структурной модели становится возможным прогнозирование поведения исследуемого кристалла в определенных условиях и под действием известных деформирующих факторов.

Обратимость преобразований полиэдров Чепижного является их естественным свойством, которое осуществляется на всех уровнях деления структуры на блоки разных размеров. При этом имеется в виду не только способность структуры возвращаться в исходное состояние путем «закрытия» ромбоэдра через позиции  $d \rightarrow c \rightarrow b \rightarrow a$  (см. рис. 5.2), но восстановление своих первоначальных характеристик при завершении цикла. Последнее зависит от симметрии первичного структурного элемента, выбранного для описания данной структуры, и в частных случаях (в процессе деформации структуры) могут совмещаться прямое и обратное преобразования. Это определяется стадиями раскрытия усложненных полиэдрических фигур во времени и на разных участках структуры, причем прямые и обратные преобразования представляются последовательными этапами одного и того же цикла.

Связь между участками структуры с различными стадиями протекания ромбоэдрических преобразований определяется упругими свойствами решетки и её способностью к релаксации. Способность к обратимому смещению, как истинному, так и кажущемуся за счет этапности преобразования усложненных фигур является необходимым свойством блочных структур и подтверждается экспериментальными и теоретическими исследованиями. На нейтронограммах прототонированного  $\text{LiNbO}_3$  наблюдается увеличение ширины структурных брэгговских рефлексов, которое наиболее хорошо проявляется на отражениях от плоскостей (204) и (116) и связано с появившимися

механическими напряжениями в тонком приповерхностном слое, вызванными ромбоэдрическими перестройками.

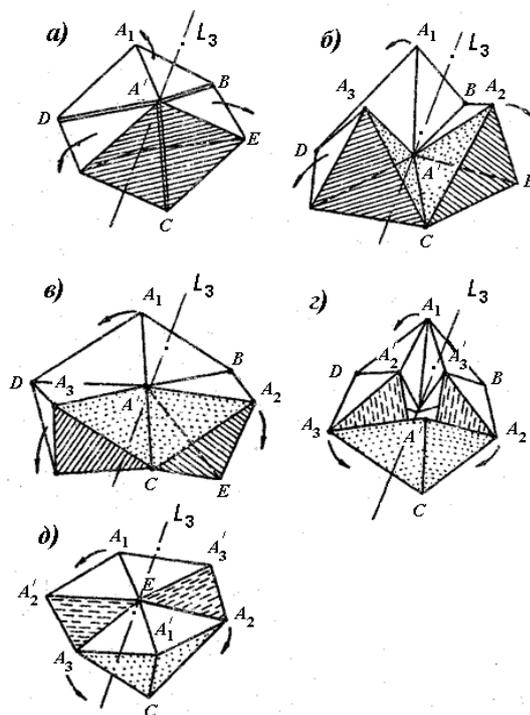


Рис. 5.2 Схема реверсивного разворота ромбоэдров Чепижного на 6 тетраэдрических блоков с разными углами 0 (а); 90 (б); 180 (в); 270 (г); 360 (е)

### 5.1.2 Структурное расслаивание в модифицированном $\text{LiNbO}_3$

При изучении условий концентрирования протонов в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  показано, что эффективное межпримесное взаимодействие приводит к изменению межкислородных расстояний с последующим расслаиванием структуры в трех направлениях. В [120, 169, 205] показан механизм последовательного заполнения решетки  $\text{LiNbO}_3$  протонами и вызываемое тем самым естественное формирование наноразмерной модулированной структуры в нескольких кристаллографических направлениях. При расположении ионов  $\text{H}^+$  в точках  $A_1$  и  $A_2$  возникает угловое несоответствие между матричной и протонной подрешетками с углом  $\alpha$  между сторонами  $A_1A_2$  и  $f_e$  (рис. 5.3).

При распределении протонов в точках  $A_1$  и  $A_3$ , а также  $A_1$  и  $A_4$  появляются несоответствия с углами  $\beta$  ( $\alpha < \beta$ ) и  $\gamma$  ( $\gamma < \beta < \alpha$ ) соответственно. Угол

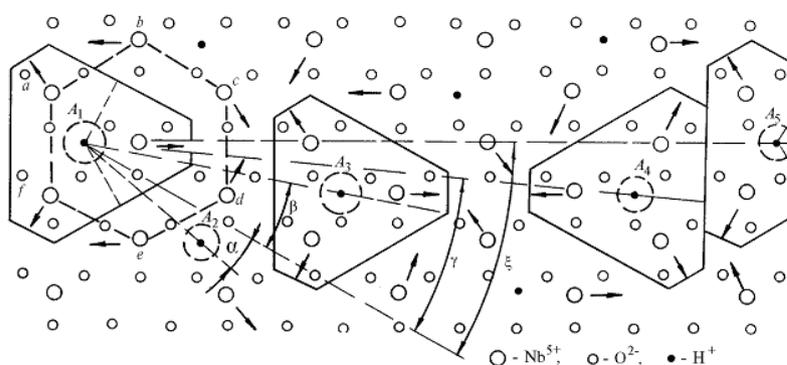


Рис.5.3 Схема углов несоответствия между наномерной и матричной решетками в точках  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  и  $A_5$

несоответствия  $\xi$  между сторонами  $A_1A_5$  и  $f_e$  равен  $60^\circ$ , и подрешетки оказываются с одинаковой ориентацией. Следовательно, между этими подрешетками при попадании протонов в точки  $A_1$  и  $A_5$  структурное несоответствие и механические напряжения исчезают, что наиболее приемлемо для матрицы [120, 169, 205, 278].

В случае локализации ионов  $H^+$  в устойчивых ПС-центрах (рис. 5.3, точки  $A_1$  и  $A_5$ ) происходит деформация ромбоэдров, окружающих нулевой ромбоэдр [274]. Между двумя областями изменений структуры сохраняется прослойка исходной матрицы. При следующем распространении влияния центров  $A_1$  и  $A_5$  преобразование структуры идет в три этапа без структурного несоответствия матричной и протонной подрешеток. Когда расстояние между соседними протонами становится равным  $A_1A_2(nA_1A_2)$ , где  $n = 1, 2, \dots$ , сохраняется угловое несоответствие между подрешетками, связанное с появлением упругих механических напряжений [274, 255].

В [169, 170] показано, что локализация ионов  $H^+$  в двух различных по

природе местах в  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  вызывает поглощение с отличными валентными колебаниями O–H-связей, причем полоса водородно-связанных подвижных центров наиболее сильно проявляется для ориентаций, близких по нормали к плоскостям спайности. Для  $\text{LiNbO}_3$  (104), обработанного в течение 6 ч в расплаве  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  и отожженного при  $240^\circ\text{C}$  в течение 6 ч, широкая полоса с максимумом при  $\sim 3280 \text{ см}^{-1}$  имеет значительную интенсивность и ее правое крыло простирается до  $2500 \text{ см}^{-1}$  [28, 169]. Это связано с пространственной ориентацией водородно-связанных фрагментов O–H...O вдоль плоскостей спайности. Отжиг модифицированного  $\text{LiNbO}_3$  при температурах выше  $290 \pm 5^\circ\text{C}$  вызывает поглощение с максимумом  $3506 \text{ см}^{-1}$ , связанное с локализацией протонов в точках  $A_1$  и  $A_5$  (см. рис. 5.3). Синхронно с уменьшением количества водородно-связанных фрагментов исчезают полосы в спектрах КР при  $165$  и  $600 \text{ см}^{-1}$  оксидов после отжига ( $T > 380^\circ\text{C}$ ).

Наблюдаемая в  $\text{LiNbO}_3$  относительная неизменность кислородно-ниобиевого ковалентного остова подтверждается незначительными изменениями параметров элементарной ячейки после модифицирования и дополнительного отжига. Изменения касаются в основном подсистемы  $(\text{Li}^+ - \text{H}^+)$ , и поэтому характер решетчатых колебаний в протонно-модифицированных слоях существенно не изменяется, несмотря на большую степень замещения ионов  $\text{Li}^+$  на  $\text{H}^+$ . Снижение количества водородно-связанных фрагментов тесно связано с трансформацией профилей распределения  $\Delta n_e = f(x)$  из ступенчатого в градиентный.

Помимо линий слоя и матрицы на дифракционных картинах модифицированного  $\text{LiNbO}_3$  наблюдаются небольшие линии новой фазы (рис. 5.5), что приводит к тому, что возникают взаимодействующие между собой слоистые сверхструктуры, каждая из которых сама по себе устойчива. Эти сверхструктуры обладают разными пространственными периодами. На основании

показанных на рис. 5.4 геометрических построений сделано предположение о

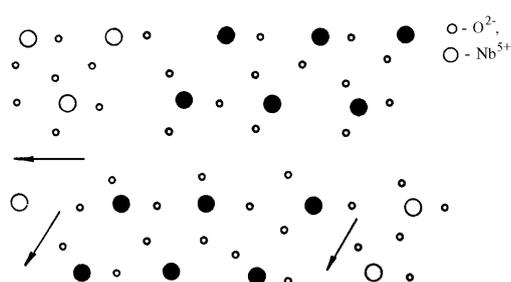


Рис. 5.4 Схема образования микроблоков в протонированном  $\text{LiNbO}_3$   $z$ -среза;  $\bullet$  -  $\text{Nb}^{5+}$  в составе наноблока

существовании на базе исходной ромбоэдрической решетки модулированной наноструктуры [120, 205, 237]. В модели синусоидальной модуляции электронной плотности каждый рефлекс-спутник связан с основным рефлексом за-

висимостью  $\Delta K = l/\Lambda$ , где  $\Delta K$  – разность волновых векторов спутника и основного рефлекса, а  $\Lambda$  – длина волны модуляции. Модуляция такой сверхрешетки проявляется в перераспределении электронной плотности и соответственно интенсивности дифрагированного излучения (табл. 5.2).

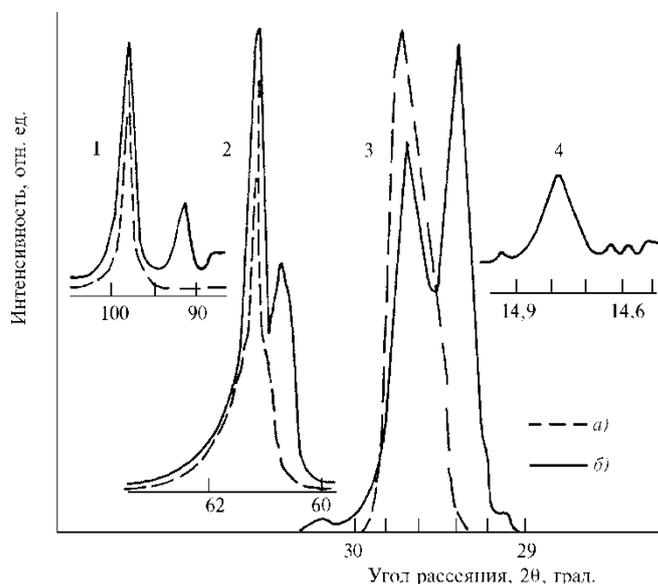


Рис. 5.5 Вид малоугловых рефлексов от исходного (а) и модифицированного  $\text{LiNbO}_3$  (104) по различным направлениям (б): (300) (1); (006) (2); (104) (3) и сверхрешетки (4)

Таблица 5.2 - Параметры расслаивания и наноструктурного упорядочения в модифицированном  $\text{LiNbO}_3$

Параметр	Направление $hkl$		
	(104)	(006)	(300)
Период модуляции $\Lambda$ , нм	22,3	2,9	17,0
Размер областей когерентного рассеивания $D$ , нм	19,9	2,7	10,0
Размер напряженных областей $L$ , нм	439,7	161,3	114,0
Микронапряжения $\sigma$ , кг/см <sup>2</sup>	2,1	12,7	11,5

Размеры наблюдаемых наноблоков определялись из соотношения интенсивностей линий старой и новой фаз (считая исходную фазу за эталон идеального мозаичного кристалла)  $I/I_{gt}=th(nq_{отр})/nq_{отр}$ . Отражательная способность атомной плоскости находилась из выражения

$$q_{отр} = P_n \frac{1 + \cos^2 2\nu}{\cos \nu \sin \nu} / F_{hkl}^2 N^2 \lambda^3, \quad (5.1)$$

где  $P_n$  – множитель повторяемости,  $F_{hkl}$  – структурный фактор.

Величина наноблоков вдоль направления  $hkl$  определяется как  $L = d_{hkl} \cdot n$  ( $n$  – число плоскостей в блоке). Вдоль направлений (006), (300) и (104) расчеты дают значения областей когерентности, согласующиеся с величинами периодов модуляции сверхструктуры, что хорошо коррелирует с расчетами длин волн модуляции наноструктуры (табл. 5.2). Геометрическими построениями в модифицированном  $\text{LiNbO}_3$  выделена система наноразмерных блоков размерами  $\sim 0,5 \times 1,0 \times 1,3$  нм, разреженными в трех направлениях измененными межкислородными расстояниями (рис. 5.4.) [120, 182, 237]. Геометрическое квантование всей структуры в зависимости от природы протонсодержащих центров включает кратное количество наноблоков и обеспечивает квантово-размерные эффекты [279, 280]. Протонная подрешетка способствует формированию устойчивых разреженных межкислородных расстояний и, следовательно, геометрическому квантованию структуры в при-

поверхностном слое матрицы. Система наноблоков допускает одновременное совокупное вращение по тору со взаимопроникновением их друг в друга и образованием сверхрешетки, специфической для данного кристаллографического типа.

Ранее было показано, что легирование в приповерхностном слое кристаллов и стекол ионами  $Tl^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  сопровождается концентрированием ионов  $H^+$  до высоких значений ( $C_{H^+} \geq 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) с заметно выраженной межфазной границей раздела по отношению к нелегированному объему [33, 120, 281, 282]. Для силикатных стекол с высоким содержанием щелочных оксидов ( $\geq 30$  мол. %) приращение показателя преломления для мод ТЕ-поляризации достигает 0,2 отн. ед. на глубину до 10 мкм. Обработка стекол в расплаве  $TlNO_3$ , с добавлением  $NaNO_3$  (1:1) приводит к потере волноводных свойств формируемых слоев. Это объясняется инициированием объемной реакцией  $Tl^+ \leftrightarrow Na^+$  внедрения ионов  $Tl^+$  в силикатный каркас и построения соорганизованной надатомной структуры гексагональных упаковок и их модифицированием. Значительно меньше волноводные свойства приповерхностных слоев проявляются при обработке силикатных стекол в расплавах  $RbNO_3$  и  $CsNO_3$  [33].

### 5.1.3 Деформация водородно-связанных полиэдров

Формирование протонно-модифицированных слоев сопровождается на определенной глубине со ступенчатой внутренней границей раздела с объемом. Наглядно это проявляется в гексагональных кристаллах литийсодержащих оксидов, где концентрирование протонов регламентируется скоростью ионного обмена  $H^+ \leftrightarrow Li^+$  и формированием устойчивых ПС-центров. В модифицированных материалах важное место отводится охваченным H-связью подвижным ПС-центрам. При концентрациях протонов  $\geq 10^{19} \text{ см}^{-3}$  расширя-

ется диапазон управления их деформациями.

Наибольшие реконструирующие перестройки под действием Н-связи наблюдаются в соединениях вида  $H_nXA_n$ , где степень связанности системы соединенных между собой центров  $XA_n$  равна удвоенному отношению  $H:XA_n$ . Каждая Н-связь соединяет два аниона различных центров  $XA_n$ , в качестве которых в кристаллах часто выступают структурные элементы различных конфигураций. С увеличением концентрации ионов  $H^+$  помимо димеров и тримеров появляются цепочки, например в  $HJO_3$  [127]. Если не принимать во внимание коротких А–А-расстояний, соответствующим ребрам искаженных октаэдров  $JO_6$ , то каждый центр  $JO_6$  присоединен к соседним за счет связей О–Н с образованием бесконечных цепей.

Создание трех Н-связей у каждого центра  $XA_n$  делает возможной реализацию разнообразных трехсвязных систем, что наблюдается во многих сложных оксидах, некубических перовскитах, дигидрофосфатах и других кристаллах. При соединении центров  $XA_n$  посредством четырех Н-связей появляется возможность реализации водородносвязанных комплексов от островных до трехмерных. Дальнейшее увеличение концентрации ионов  $H^+$  обеспечивает восьмимерное водородное связывание центров  $XA_n$ . В каждой локальной области кристалла реализуется связывание центров различным количеством А–Н...А-цепочек. В зависимости от природы входящего в центры  $XA_n$  катиона часть ионов  $H^+$  может локализоваться в решетке без Н-связей. Так, в кристаллах  $MHSeO_3$  ( $M - Li, K, Rb, Cs$ ) с различной разупорядоченностью ионы  $H^+$  локализованы около одного из атомов О в составе Н-связей, а в  $NaHSeO_3$  они находятся в упорядоченной структуре [283].

Высокая концентрация ионов  $H^+$  в протонно-модифицированной области кристаллов с мягкой протонной решеткой дает возможность образования не только плотной сетки Н-связей, но и обратимых деформационных смещений центров  $XA_n$  относительно друг друга [120, 169, 204, 205, 237]. Это

нашло экспериментальное подтверждение в оксидных ромбоэдрических плотноупакованных структурах, тетраэдрических полупроводниковых соединениях и сопровождается образованием упруго-напряженных состояний протонообменных слоев, появлением новых низкочастотных фононных линий и изменением условий брэгговского отражения при рентгенодифракционных исследованиях [120, 237]. При развороте октаэдров  $\text{NbO}_6$  на угол  $1,2^\circ$  упругие смещения в модифицированном  $\text{LiNbO}_3$  носят обратимый характер [284].

В [120, 237] методом аппроксимаций рассчитаны размеры напряженных наноблоков новой фазы в модифицированных слоях по отношению к фазе подложки (см. табл. 5.2). По парам линий вдоль разных направлений и их полуширине рассчитаны размеры областей напряженного состояния и представлены значения микронапряжений, возникающих вдоль исследуемых направлений. Вдоль направлений (006), (300) микронапряжения больше, чем в направлении (104), и достигают значений  $12,7 \text{ кг/мм}^2$ . На увеличение деформаций от плоскостей (030) и (36) модифицированного  $\text{LiNbO}_3$  указано в [255]. Установлена корреляция между упругими напряжениями на пластинах z- и y-срезов и значением  $\Delta n_e$ .

На нейтронограммах модифицированного  $\text{LiNbO}_3$  наблюдается значительное возрастание фона, связанного с некогерентным рассеянием нейтронов на ядрах водорода, амплитуда которого достигает  $2,5 \cdot 10^{-12}$  (табл. 5.3) [120, 237]. Обработка в расплавах  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  с добавкой  $\text{Cu}_2\text{O}$  при  $240^\circ\text{C}$  и восстановительных условиях при  $550^\circ\text{C}$  порошкообразного  $\text{LiNbO}_3$  приводят к различным уровням фона, обусловленного меньшей, чем при модифицировании, амплитудой некогерентного рассеяния тепловых нейтронов протонами [33, 120, 251, 248]. При этом в легированных ионами  $\text{Cu}^+$  образцах не наблюдалось расширения структурных брэгговских комплексов, что, по-видимому, можно связать с уменьшением уровня упругих механических напряжений. Из

приведенных в табл. 5.3 данных можно сделать вывод об определяющем вкладе в амплитуду некогерентного рассеяния нейтронов на подвижных протонах водородно-связанных дефектных центров.

Одним из эффективных путей изучения модифицированных оксидов является спектроскопия ИК- и КР-отражения [285 – 288]. Дополняя друг друга эти методы показывают степень деформации оксидной решетки в слое и объеме. Так, модифицирование  $\text{LiNbO}_3$  приводит к смещению в спектрах ИК-отражения группы полос с краем поглощения  $\sim 900 \text{ см}^{-1}$  на  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$  в коротковолновую область и появлению трех новых с максимумами при 970, 920 и  $890 \text{ см}^{-1}$  (рис. 5.5, а).

Таблица 5.3 - Некогерентное рассеяние нейтронов в  $\text{LiNbO}_3$

Вид обработки	Амплитуда рассеяния $10^3$ , счет/ $10^2$ с			
	Температура дополнительного отжига, °С, (время, ч)			
	-	250	300	400
В расплаве $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (2 ч)	2,95	2,98 (10)	2,97 (1,0)	1,98 (0,5)
	-	-	1,66 (10)	1,52 (2)
В расплаве $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{Cu}_2\text{O}$ (0,1 мол.%), (2 ч)	2,75	2,71 (10)	2,61 (1,0)	1,53
	-	-	2,14 (10)	-
В среде $\text{H}_2$ при $550^\circ\text{C}$ (1ч)	1,84	1,92 (10)	1,83 (10)	1,48 (3)

Характерное значительное уменьшение интенсивности отражения в области частот  $900 \div 500 \text{ см}^{-1}$  (рис. 5.6, а), связывается с механическим повреждением поверхности оксидов и появлением в приповерхностной области какого-либо "нарушенного" слоя. Эти спектральные изменения имеют непосредственную связь с деформационными колебаниями кислородных октаэдров [61, 288] и с возрастанием механических напряжений в слое [289]. Появление новых частот колебаний кислородных октаэдров однозначно указывает на присутствие в слое протонсодержащей подрешетки. Причем такая регу-

лярная подрешетка появляется при диффузии  $H^+$  в глубь кристаллов и сопряжена с сильными искажениями октаэдров –  $NbO_6$  [61].

Спектры КР решеточных колебаний от приповерхностных слоев снимаются, как правило, на легированных Fe (~ 0,3 ат.%) кристаллах  $LiNbO_3$  и  $LiTaO_3$  в области  $800 \div 30 \text{ см}^{-1}$ . Такое содержание Fe обеспечивает практически полное поглощение в объеме кристаллов лазерного излучения с  $\lambda = 0,44$  мкм при работе в режиме отражения и к существенным изменениям спектров КР не приводит [285, 286, 290]. Из рис. 5.6, б видно, что в спектрах КР появляются новые линии с максимумами при  $57, 88$  и  $181 \text{ см}^{-1}$ , лежащие в области трансляционных колебаний кристаллической решетки. Это свидетельствует о формировании в существенно искаженной структуре приповерхностного слоя протонсодержащей подрешетки.

Искажения решетки в  $H^+:LiNbO_3$  в значительной мере связаны с локализацией  $H^+$  (в виде OH-групп) на  $V_{Li}^+$  и наклонных к Z-оси ребрах октаэдров  $NbO_6$ . Из данных влияния отжига ( $< 400^\circ\text{C}$ ) на волноводные свойства слоев следует, что основную роль в искажении кристаллической решетки играют компенсирующие  $V_{Li}^+$  протоны. Упорядоченность  $V_{Li}^+$  способствует образованию регулярной структуры протонсодержащей подрешетки твердого раствора  $Li_{1-x}H_xNbO_3$ . Данные КР- и ИК-отражения  $H^+:LiTaO_3$  приводят к тем же выводам. Люминесцентными исследованиями также установлено, что с увеличением радиуса щелочного металла в  $MNbO_3$  (M–Li, K, Na) возрастает электронная делокализация [291, 292].

В спектрах КР (рис. 5.7) кристаллов  $LiNbO_3$  при комнатных температурах выделяются: двухфононный максимум ( $117,5 \text{ см}^{-1}$ );  $1E(TO)$  ( $153,5 \text{ см}^{-1}$ );  $2E(TO)$  ( $238 \text{ см}^{-1}$ );  $1A_1$  ( $262,5 \text{ см}^{-1}$ );  $3E(TO)$  ( $273,0 \text{ см}^{-1}$ );  $4E(TO)$  ( $322,5 \text{ см}^{-1}$ );  $2A_1(LO)$  ( $332,5 \text{ см}^{-1}$ );  $4E(LO)$  ( $368,0 \text{ см}^{-1}$ ) [120, 169]. После модифицирования соотношение интенсивности линий изменяется и возникают дополнительные полосы при  $172$  и  $600 \text{ см}^{-1}$ , исчезающие при отжиге ( $300^\circ\text{C}$ ) [120, 169]. При

температурах отжига 450°C наблюдается разрушение модифицированных оксидов. Протонное модифицирование легированных  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  (0,3 мол. %), а также обработка  $\text{LiNbO}_3$  в расплавах  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{Cu}_2\text{O}$  (0,1 мол.%) приводит к существенным изменениям вида КР-спектров. В [169] установлено, что трансформация спектральных КР- и ИК-характеристик происходит при температурах 290°C.

Изменение симметрии исходной кристаллической решетки при модифицировании проявляется в нарушении правил отбора и появлении новых линий в ИК-спектрах отражения. Наибольшие изменения наблюдаются в области  $1000 - 400 \text{ см}^{-1}$  и связаны с искажениями водородно-связанных полиэдров. В модифицированных  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  октаэдры  $\text{NbO}_6$  и  $\text{TaO}_6$  в некоторой степени теряют свою обособленность и в спектре появляются линии в промежуточном диапазоне частот ( $500 - 400 \text{ см}^{-1}$ ). В [127, 283] отмечаются близкие по характеру спектральные изменения в модифицированных  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  с  $\alpha\text{-AlOOH}$ , имеющим также ромбическую решетку и переходящим при 450°C в гидротермальных условиях в ромбоэдрический  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В структуре  $\alpha\text{-AlOOH}$  значительное количество O–H-связей имеют водородно-связанный характер в гексагональной плотнейшей шаровой кислородной упаковке. Длинноволновое смещение в ИК-спектрах отражения значительно снижается в бемите и обусловлено ионным легированием на глубину модифицирования.

После модифицирования в  $\text{LiNbO}_3$  (104), группа полос с краем при  $900 \text{ см}^{-1}$ , как и в  $\alpha\text{-AlOOH}$ , смещается в длинноволновую область на  $100 \text{ см}^{-1}$  [28, 169]. Деформация спектров происходит из-за уменьшения коэффициента отражения и появления трех новых полос  $970$ ,  $920$  и  $890 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемое изменение можно приписать преобразованию деформационных колебаний октаэдров  $\text{NbO}_6$  и присутствию в слоях протонной подрешетки. Аналогичное

уменьшение коэффициентов отражения в области от 500 до 900  $\text{см}^{-1}$  наблюдается при механическом повреждении оксидов и достигает в  $\text{LiTaO}_3$   $\sim 150 \text{ см}^{-1}$  [28, 169]. Обработка  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  в атмосфере  $\text{H}_2$  при  $550^\circ\text{C}$  существенными изменениями ИК-спектров отражения не сопровождается. Дейтерирование в расплаве  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOD}$  не восстанавливало полосу  $\sim 788 \text{ см}^{-1}$ , что, по-видимому, связано с низким уровнем изотопного обмена  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{D}^+$  в сильно нарушенных слоях.

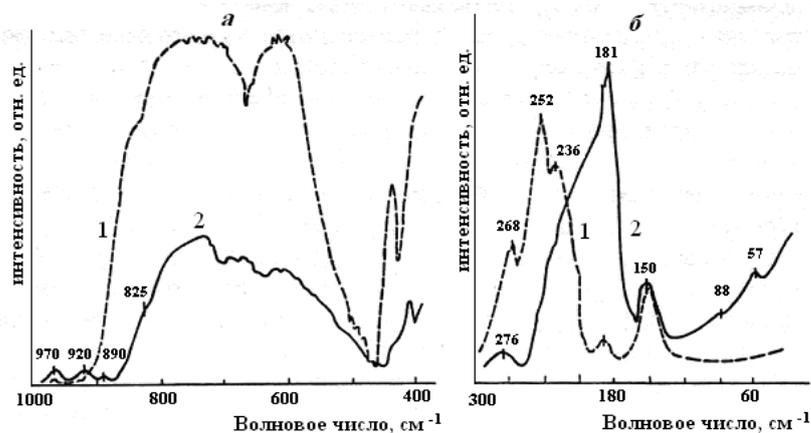


Рис. 5.6 Спектры ИК- (а) и КР- (б) отражения:  $\text{LiNbO}_3$  (1) и  $\text{H}^+:\text{LiNbO}_3$  (2); z-срез,  $d=0,21 \text{ мм}$ .

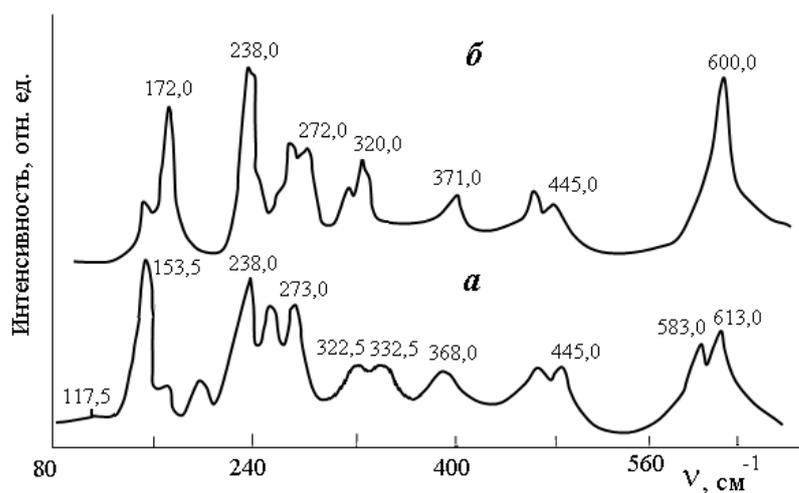


Рис. 5.7 КРС-отражения  $\text{LiNbO}_3$  плоскость (104) – (а); модифицированного в расплаве бензойной кислоты при  $240^\circ\text{C}$  (б) с последующими отжигом при  $200^\circ\text{C}$  – (в)

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

В приповерхностных модифицированных слоях, обладающих неравновесными свойствами и обменивающимися массой и энергией с окружающей средой, наблюдаются различные типы самоорганизации и упорядоченного поведения структурных фрагментов, что указывает на то, что в случае кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  в процессе поэтапного протонирования в модифицированных слоях формируются модулированные наноструктуры, связанные с формированием резкой межфазной границы модифицированного слоя с объемом кристалла. На существенные структурные перестройки в протонированных оксидных кристаллах указывают аномальное распространение волноводных мод в протонированных слоях, не характерное для ионного обмена  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  распределением ионов  $\text{H}^+$  по толщине, резко выраженных интерференционных оптических явлениях спектроскопия ИК- и КР-отражения. Структурными методами исследования показано, что локализация протонов в протонированном слое сопровождается изменением межкислородных расстояний, увеличением параметров решетки и объема элементарной ячейки. Обладая максимальной кристаллохимической активностью протоны в соответствии с особенностями эквипотенциальных картин своих неравновесных электростатических полей создают гексагональную решетку. Наблюдаемое на нейтронограммах протонированного  $\text{LiNbO}_3$  возрастание интегральной интенсивности рефлексов (102), (113), (116) связано с упорядочением протонов по междоузлиям кристаллической решетки исходной фазы. Однако вклад протонной подрешетки в интенсивности структурных рефлексов  $\text{LiNbO}_3$  наблюдается лишь для отдельных кристаллографических плоскостей. Это говорит о том, что симметрия протонной подрешетки выше симметрии структуры  $\text{LiNbO}_3$ .

Использование новых геометрических средств исследования позволяет по-новому рассматривать организацию заполнения атомами кристаллического пространства, динамическое моделирование микрополиэдрических перестроек и влияние межпримесного взаимодействия на образование несоразмерных и модулированных структур в модифицированных слоях.

## **ГЛАВА 6 ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ С НАНОРАЗМЕРНОЙ СТРУКТУРОЙ**

### **6.1 ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ В ТОНКОМ СЛОЕ ИЗ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-РАСТВОРОВ**

Современная интегральная оптоэлектроника, лазерная и другие области техники предъявляют всевозрастающие требования к технологии получения конденсированных пленок оксидных систем, обладающих определенной совокупностью физико-химических, электрофизических и оптических свойств.

Наиболее распространенным методом их получения на поверхности твердых тел является осаждение из коллоидных растворов золь-гель-методом.

Осаждение гелей из коллоидных растворов представляет собой сложный коллоидно-химический процесс, идущий при участии протонно-гидратационных процессов и, следовательно, без знания его механизма и закономерностей протекания невозможно решать задачи по синтезу оксидных систем с заданными свойствами золь-гель-методом и повышать надежность функциональных устройств на их основе, поскольку самым важным технологическим параметром является воспроизводимость результатов, которая обеспечивается подбором условий, дающих требуемый уровень качества осажденных материалов, а именно:

- однородность материала по его толщине, отсутствие структурных изменений и, прежде всего, микрочастиц той или иной природы, встроенных в матрицу и являющихся причиной образования дефектных слоев;
- гидратационная устойчивость при контакте с окружающей средой.

### 6.1.1 Исследование пленкообразующих свойств коллоидных растворов алкоксидов элементов III–V групп

Получение на поверхности стекол тонких прозрачных пленок из растворов гидрализующихся соединений было впервые осуществлено по предложению академика И.В. Гребенщикова [293].

Первыми химическими соединениями, из растворов которых удалось получить практически ценные тонкие прозрачные пленки, оказались соединения кремния. Из исследованных соединений, получивших широкое практическое применение в промышленности, наибольшим преимуществом обладают алкоксисоединения (или эфиры ортокислот) элементов IV группы и некоторых элементов III и V групп периодической таблицы.

В растворах пленкообразующих веществ как было отмечено в [293, 294, 295] должно осуществляться оптимальное соотношение исходного основного пленкообразующего вещества, растворителя и катализатора. Это должно одновременно обеспечить, с одной стороны, быстрый частичный или полный гидролиз в растворе с сохранением образующихся продуктов гидролиза соответствующих кислотили гидроокисей элементов в виде золя и, с другой стороны, – мгновенный окончательный гидролиз в тонком слое на обрабатываемой поверхности с выделением прозрачной пленки соответствующей гидроокиси. Кроме того, только при оптимальных соотношениях компонентов в растворе образующиеся пленки сцепляются достаточно прочно с поверхностью обрабатываемого материала.

Для исследований готовились пленкообразующие растворы двухкомпонентных оксидных систем:  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{--Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$  и трехкомпонентной системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MgO}$ , приготовленные в спирто-водных растворах [160, 169 170, 293, 296, 297, 298, 293]. Пригодность пленкообразующих растворов для нанесения тонкослой-

ных оксидных слоев определялась возможностью получения однородных полимерных пленок методом вытягивания из растворов.

Растворы пленкообразующих веществ, наносимые на поверхность вращающихся деталей или путем вытягивания, обладали динамической вязкостью, не превышающей 1 – 6 сП. При большей вязкости затруднялось растекание раствора, что приводило к образованию неоднородных по толщине пленок.

Исследование условий приготовления пленкообразующих растворов, пригодных для нанесения однородных оксидных покрытий, велось на спирто-водных растворах эфиров ортокремниевой и ортитановой кислот. При растворении  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  в спирто-водной смеси раствор еще не является пленкообразующим. Свежеприготовленный раствор, свободный от следов кислоты, при нанесении его на поверхность стекла испаряется без всякого осадка. Только после созревания растворы  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  становятся годными для образования пленок. Процесс созревания этих растворов может длиться от нескольких часов до нескольких месяцев в зависимости от содержания в растворе воды, а при содержании  $\text{H}_2\text{O} < 0,5$  моль/моль  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  раствор не созревает даже через год. По мере увеличения  $\text{H}_2\text{O}$  до 4 и более молей на 1 моль  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  раствор созревает значительно быстрее.

Время созревания растворов может быть сокращено введением в растворы катализаторов – незначительных добавок кислот. На рис.6.1 показано изменение времени созревания спиртовых растворов  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  от содержания в них  $\text{H}_2\text{O}$  при соотношении 0,02 моль и 0,04 моль  $\text{HCl}$  / моль  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ .

Наличие кислоты в растворе определяет не только скорость процесса созревания, но и качество получаемых пленок. В табл. 6.1 показано влияние содержания концентрированной  $\text{HCl}$  в 10 %-м растворе  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  в 98 %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  на качество получаемых пленок.

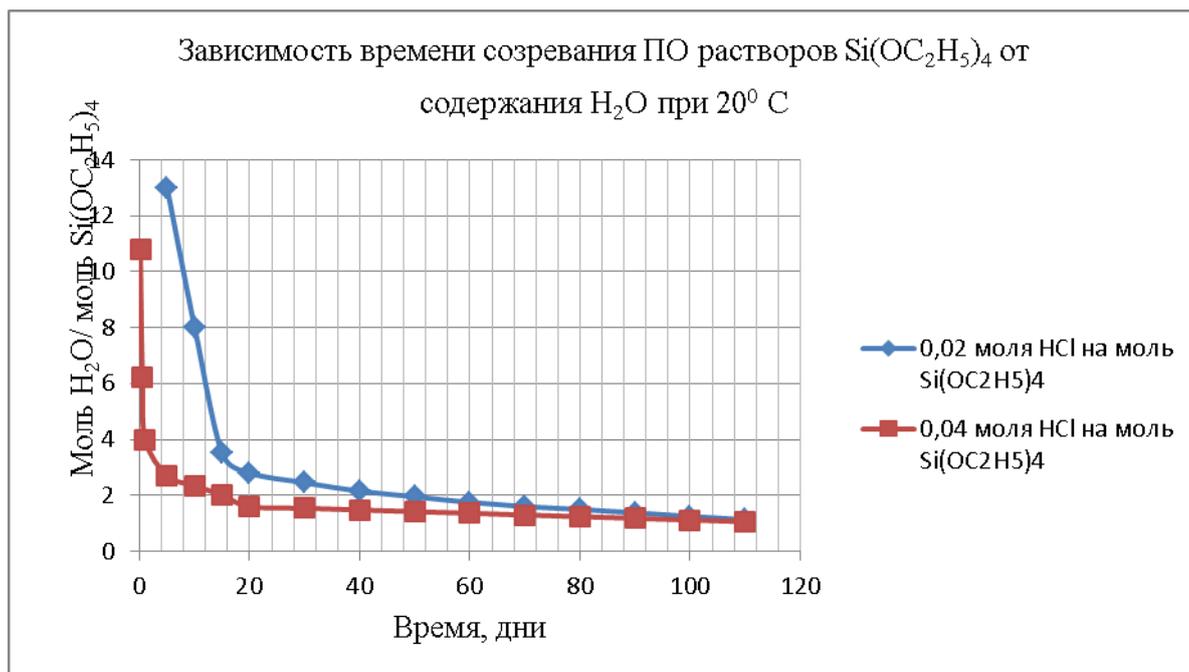


Рис. 6.1 Зависимость времени созревания ПО растворов  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  от содержания  $\text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$

Таблица 6.1 - Зависимость качества полученных пленок  $\text{SiO}_2$  от концентрации соляной кислоты

Содержание HCl ( $d = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) мл/100 мл раствора	Цвет и качество пленок через 24 часа созревания раствора
0,01	Коричневая, неравномерная
0,05	Фиолетовая, неравномерная
0,10	Фиолетовая, равномерная
0,20	Фиолетовая, равномерная
0,50	Фиолетовая, равномерная
0,80	Фиолетовая, неравномерная
1,00	Отдельные включения

Кроме того, наличие соляной кислоты в спирто-водных растворах  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  делает их значительно более стабильными. Таким образом соляная кислота в пленкообразующих растворах играет роль и катализатора, приводящего к образованию промежуточных соединений, ускоряющих гидролиз и процесс созревания, и пептизатора.

Растворы  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  созревают быстро – через 2 – 3 ч после растворения в этиловом спирте в присутствии незначительных количеств  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$ . Однако они менее стабильны, чем растворы  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Их качество уменьшается через несколько дней или недель. При длительном хранении растворов  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  повышается их вязкость и появляется опалесценция, что препятствует получению прозрачных однородных пленок.

Гидролиз алкоксисоединений титана может протекать в растворах в присутствии незначительных количеств воды. Содержание воды в растворах  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  можно изменять лишь в пределах 0,1 – 2,5 % в зависимости от концентрации  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , а также от температуры и влажности помещения, в котором идет процесс получения пленок.

В почти абсолютном спирте легко образуется 8 – 10 %-й раствор  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . В процессе получения более концентрированных растворов выделяются блестящие кристаллы, которые представляют собой соединение  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . В спиртоводных растворах  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , содержащих более 2% воды, возможно выпадение геля титановой кислоты. При добавлении незначительных количеств концентрированной  $\text{HCl}$  кристаллы растворяются, после чего растворы могут сохраняться прозрачными в течение длительного времени. Введение в растворы  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  соляной кислоты предупреждает выпадение геля титановой кислоты и определяет также процесс формирования пленок  $\text{TiO}_2$ . Осаждение титановой кислоты и формирование пленки из раствора может произойти только при определенном значении pH. Оптимальные количества добавляемой соляной кислоты должны обеспечить более длительное время сохранения раствора прозрачным и вместе с тем возможность быстрого выпадения геля титановой кислоты. Это осуществляется в присутствии незначительных количеств воды и предельно минимальных количеств кислоты. Таким образом, были эмпирически подобраны необходимые соотношения  $\text{H}_2\text{O}$ , кислоты и пленкообразующих соединений.

Замечено, что свойства ПО-растворов особенно резко изменяются в первые моменты после растворения. Например, в растворах  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  изменяются объем, плотность, электропроводность и показатель преломления [293, 295, 297, 299, 300]. Степень и продолжительность этого изменения зависят от содержания  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , воды и соляной кислоты в растворе. Прекращение изменения объема раствора и его электропроводности совпадает со временем приобретения раствором способности образовывать пленку. Ранее Н.В. Суйковской [293] экспериментально было установлено и в данной работе подтверждено, что после растворения  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  в спирто-водной смеси удельная электропроводность в течение сравнительно длительного времени практически не меняется, до тех пор, пока в раствор не будет введена соляная кислота. После этого электропроводность резко увеличивается и через некоторое время (различное для растворов разной концентрации) достигает постоянного значения.

Полученные результаты на рис. 6.2 показывают, что удельная электропроводность только что приготовленных и не содержащих кислоты спирто-водных растворов  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  почти не зависит от концентрации  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . В разбавленных растворах (< 10 %) изменение электропроводности после введения соляной кислоты заканчивается через 5 – 10 мин, а концентрированных (15 – 30) % – через 10 – 15 мин. Исследования пленкообразующей способности растворов показали, что через такой короткий срок образовавшаяся пленка неоднородна и не обладает еще достаточной адгезией и прочностью. Таким образом, установлено, что процесс созревания еще не заканчивается. Ход кривых удельная электропроводность – время (рис. 6.2) не зависит от концентрации  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Это хорошо видно из данных по удельной электропроводности (в сим/м) растворов:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ..... $1,45 \cdot 10^{-5}$

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0,15\% \text{ конц. HCl}$ ..... $1,1 \cdot 10^{-2}$

$C_2H_5OH + 0,15\%$  конц.  $HCl +$   
 $+ 15\%$  раствор  $Si(OC_2H_5)_4 \dots \dots \dots 5,1 \cdot 10^{-3}$   
 $C_2H_5OH + 0,15\%$  конц.  $HCl +$   
 $+ 20\%$  раствор  $Si(OC_2H_5)_4 \dots \dots \dots 4,7 \cdot 10^{-3}$

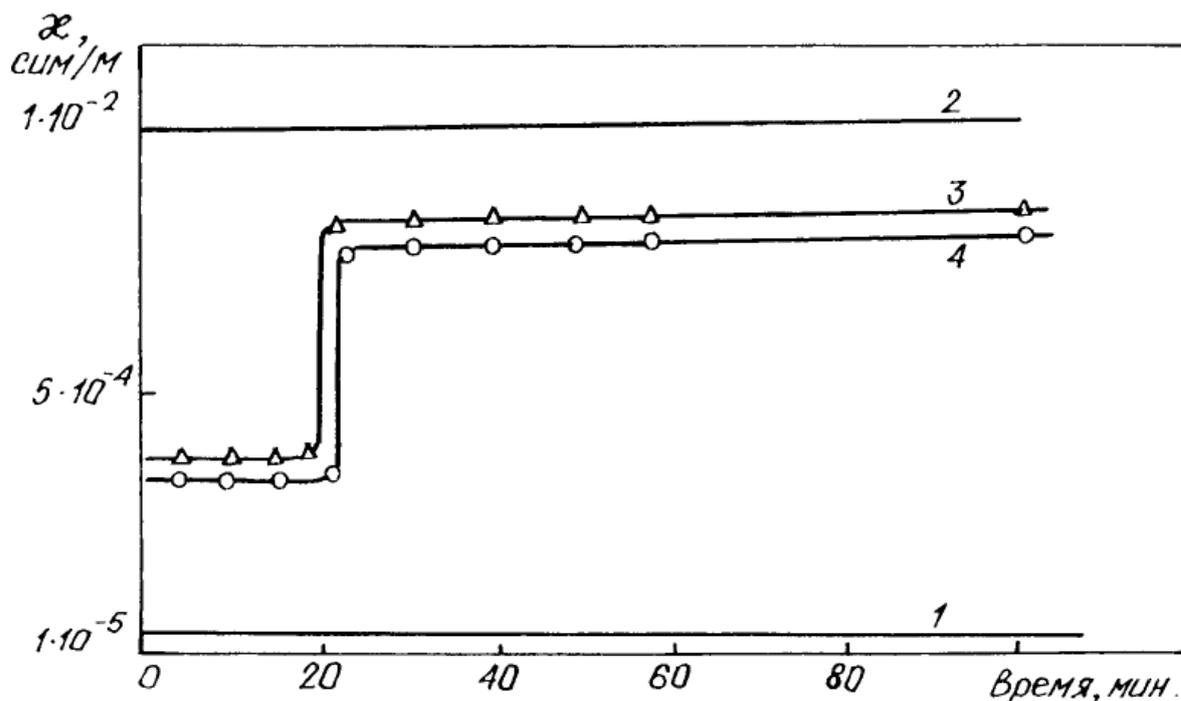


Рис. 6.2 Зависимость удельной электропроводности спирто-водных растворов  $Si(OC_2H_5)_4$  от времени созревания:  $C_2H_5OH$  – 1; 25%  $Si(OC_2H_5)_4$  – 2; 6%  $Si(OC_2H_5)_4$  – 3;  $C_2H_5OH + 0,15\%$   $HCl$  – 4

Электропроводность спирто-водных растворов  $Si(OC_2H_5)_4$  обусловлена главным образом наличием в них соляной кислоты. Сопоставление электропроводности растворов  $Si(OC_2H_5)_4$  с электропроводностью спирто-водных растворов  $HCl$  тех же концентраций показывает, что в последних она значительно выше  $1,1 \cdot 10^{-2}$  (против  $4,7 \cdot 10^{-3}$  сим/м). Это различие вероятно связано с тем, что в растворах  $Si(OC_2H_5)_4$  соляная кислота частично находится в свя-

занном состоянии, образуя соединение  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 \cdot \text{HCl}$  и подвижность  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в присутствии  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  уменьшается.

В результате экспериментальных исследований пленкообразующих растворов  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , в [293, 297] показаны сложные протонно-гидратационные процессы, приводящие их к пленкообразующему состоянию. Вязкость и удельную электропроводность растворов определяли в процессе созревания и при различных соотношениях компонентов  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , спирта воды и соляной кислоты.

Измерения показали, что у 3,5 – 5 %  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  в 99,0 %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  даже в отсутствие соляной кислоты в первые 60 – 90 мин после приготовления электропроводность повышается. Через 80 – 90 мин электропроводность приобретает постоянное значение. Это объясняется, по-видимому, образованием сольвокислот  $\text{HTi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  и гидролизом  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Электропроводность более концентрированных, только что приготовленных растворов  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  близка к электропроводности абсолютного спирта.

Введение в раствор соляной кислоты резко увеличивает проводимость растворов  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Результаты измерений удельной электропроводности (в сим/м) используемого этилового спирта, спиртовых растворов  $\text{HCl}$  и спиртокислотных растворов  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ :

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .....	$31 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0,4 \text{ \% конц. HCl}$ .....	$7,1 \cdot 10^{-2}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0,4 \text{ \% конц. HCl} +$ $+ 10\% \text{ раствор } \text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ .....	$1,13 \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0,8 \text{ \% конц. HCl}$ .....	$1,62 \cdot 10^{-2}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0,8 \text{ конц. HCl} +$ $+ 20 \text{ \% раствор } \text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ .....	$1,43 \cdot 10^{-3}$

Электропроводность растворов  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , хотя и обусловлена главным образом наличием соляной кислоты, все же несколько отлична от элект-

тропроводности соответствующего спиртового раствора кислоты. Дополнительное введение некоторого количества воды в растворы  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , содержащие соляную кислоту, в большинстве случаев приводит к уменьшению электропроводности. Это свидетельствует об усилении процессов гидролиза и конденсации, в результате которых в растворе образуются более высокомолекулярные соединения титана, затрудняющие подвижность  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$ .

Протонно-гидратационные процессы, протекающие в растворах  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  и  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , и образование из них пленок  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  наиболее четко характеризуются значениями вязкости.

В [293, 297] экспериментально показано, что появление пленкообразующих свойств спиртовых растворов  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  и  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  связано с возникновением в них структурной вязкости и предельного напряжения сдвига. Причем, если у растворов  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  это наблюдалось лишь спустя длительное время после растворения, то у растворов  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  – почти сразу после их приготовления. Так, в работе [297] показано изменение вязкости спиртовых растворов  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  в присутствии  $\text{HCl}$ . При соотношении 2 моля  $\text{H}_2\text{O}$  на моль  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  вязкость раствора остается постоянной в течение многих месяцев. Она начинает увеличиваться лишь при введении 4 молей  $\text{H}_2\text{O}$  и особенно повышается при соотношении 8 молей  $\text{H}_2\text{O}$  на моль  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ .

Еще более сложные протонно-гидратационные процессы наблюдаются в смесях растворов различных алкоксисоединений, например  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  и  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Практически имеются неограниченные возможности составления растворов, содержащих оксидные системы двух и более металлов, что оказалось важным при получении пленок с постепенно изменяющимися показателями преломления.

### 6.1.2 Исследование структурообразования при протекании гидролитической поликонденсации алкоксидов в спирто - водных растворах

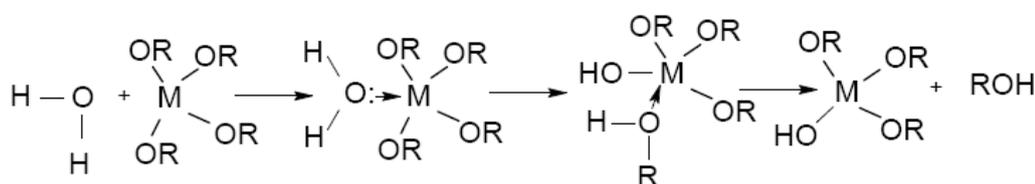
Получение большинства коллоидных растворов для нанесения тонко-слоиных покрытий оксидных систем элементов III–V групп основано на реакции гидролитической поликонденсации соответствующих алкоксисоединений в протонсодержащих спиртовых растворах [293, 297, 299, 301]. Количество введенной в раствор воды и регулированием рН среды можно добиться получения полимолекул различного строения от линейных до циклических или циклолинейных полимеров [301].

Гидролиз растворов  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  изучен достаточно подробно.

Получение стабильного золя возможно при проведении процесса в кислой среде при рН 2,0 – 3,0 в виде сольватированных комплексов, образованных в результате реакции частичного гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС). Область рН 2,0 – 3,0, отвечающая минимальной скорости поликонденсации, совпадает с изоэлектрическим интервалом рН.

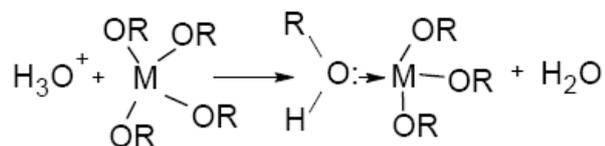
На первой стадии процесса образования пленкообразующего раствора при введении незначительного количества воды до 4 молей  $\text{H}_2\text{O}$ /моль  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  происходит в основном образование линейных силоксанов (ди-, три-, тетра- и пентаметров).

Гидролиз алкоколятов происходит в результате реакции нуклеофильного замещения  $\text{S}_{\text{N}}2$ :



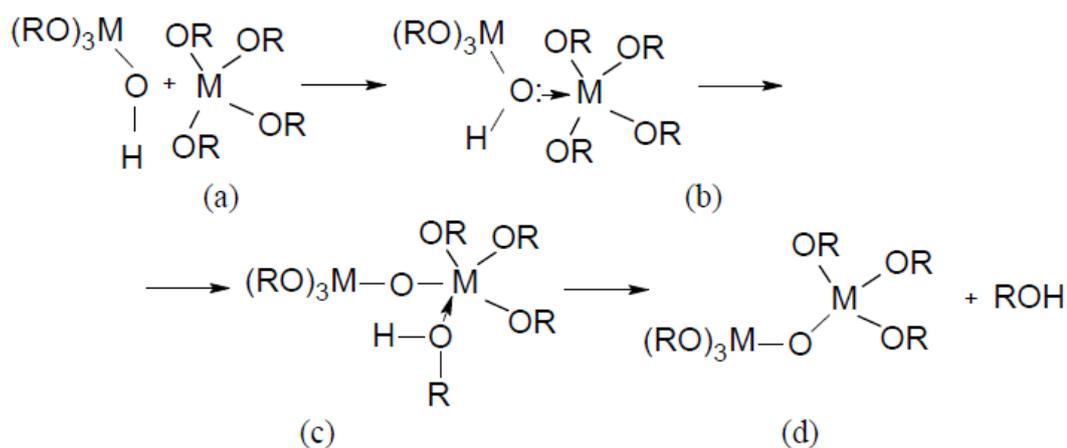
Скорость данного процесса зависит от координационной ненасыщенности атома металла: чем она выше, тем меньше величина активационного барьера для образования промежуточного соединения. Обычно лимитирую-

щим фактором является возможность миграции протона. При кислотном гидролизе отрицательно заряженные OR-группы протонируются и стадия миграции протона уже не является лимитирующей, при этом скорость гидролиза значительно увеличивается.

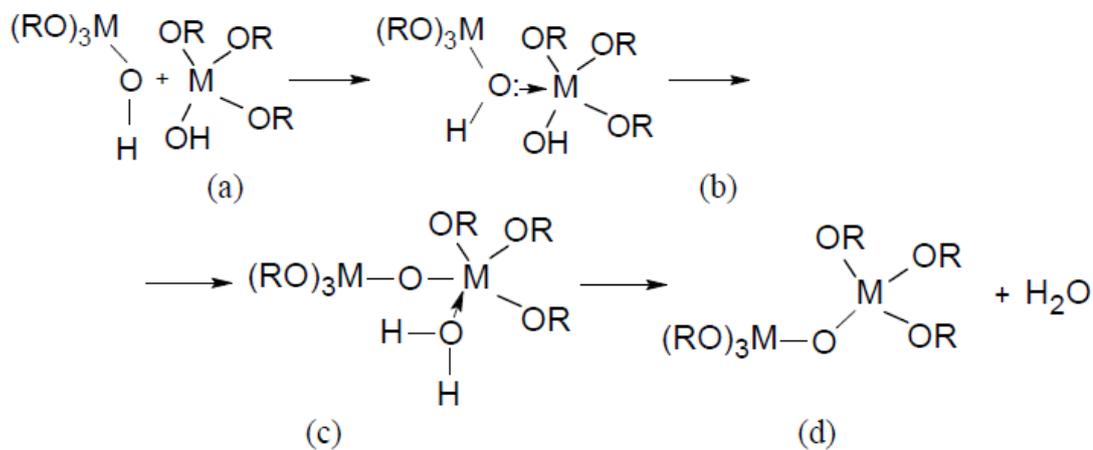


Сополиконденсация молекул алколюлятов может происходить по трем возможным механизмам: алкосоляции, оксоляции и оляции.

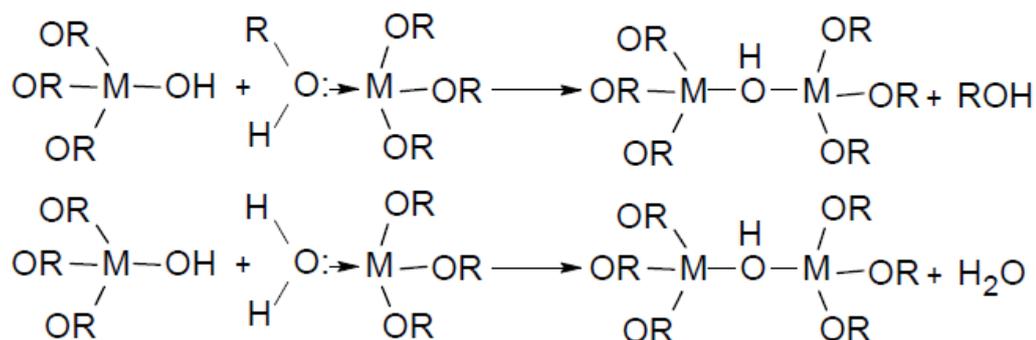
#### Алкосоляция



#### Оксоляция



## Оляция



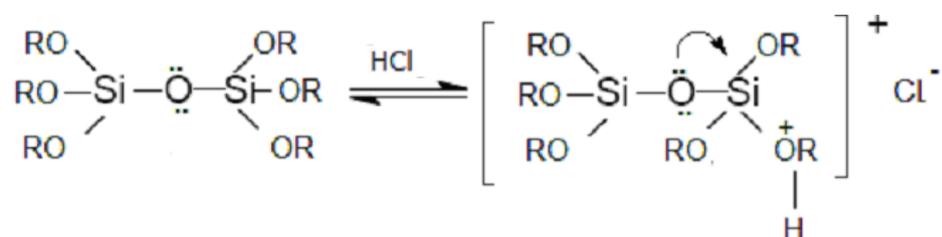
В результате частичного гидролиза и поликонденсации образовавшихся мономеров в ПОР образуются преимущественно линейные олигомерные оксоалкоголяты  $\text{MO}_m(\text{OR})_n$  – растворимые соединения, как правило, склонные к кристаллизации.

Структурная вязкость и предельное напряжение сдвига пленкообразующих растворов указывают на определенную степень упорядочения в расположении коллоидных частиц. Она обусловлена существованием сольватных оболочек между частицами. Если в системе распределение минимумов потенциальной (свободной) энергии будет регулярным, то из монодисперсных коллоидных частиц, находящихся в этих минимумах и разделенных барьером отталкивания, образуется периодическая коллоидная структура, обладающая квазикристаллической решеткой с присущими ей различными дефектами, как в реальных кристаллах [302].

В случае гидролитической поликонденсации  $\text{Si}(\text{OR})_4$  образование силоксановых связей многие авторы рассматривают с учетом донорно-акцепторных свойств кремниевой кислоты и физико-химических особенностей связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  и  $\text{Si}-\text{OH}$  [303, 304]. Во всех соединениях четырехвалентного кремния связь  $\text{Si}-\text{O}$  обеспечивается  $\sigma$ -связыванием гибридизированных  $s$ - и  $p$ -электронов атома кремния с  $p$ -электронами кислорода и дополнительным  $\pi$ -взаимодействием неподеленных  $p$ -электронов кислорода с  $3d$ -

орбиталями кремния –  $[(p \rightarrow d)\pi]$ -сопряжение. Наличие дополнительной связи подтверждается тем фактом, что межатомное расстояние в связи Si–O равно  $\sim 0,163$  нм, что значительно меньше величины, рассчитанной из условий аддитивности атомных радиусов  $\sim 0,183$  нм (у кремния  $\sim 0,117$  нм и кислорода  $\sim 0,066$  нм). Такое распределение электронной плотности в связи Si–O приводит к сильному смещению электронов в силоксановой группе – от атома кислорода к атому кремния, а в случае силанольной группы – от атома водорода к атому кислорода, т.е. к проявлению кислотного характера гидроксильной группы. Так, силанольные группы кремниевой кислоты имеют кислотность, отвечающую  $pK_1$  9,8–10,0 [304]. С ростом полимерной цепи ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ) эффект  $[(p \rightarrow d)\pi]$ -сопряжения усиливается, в соответствии с чем увеличивается кислотная диссоциация силанольной группы. В результате константа диссоциации поверхностных силанольных групп растет, достигая величины  $pK_1 = 6,5$ .

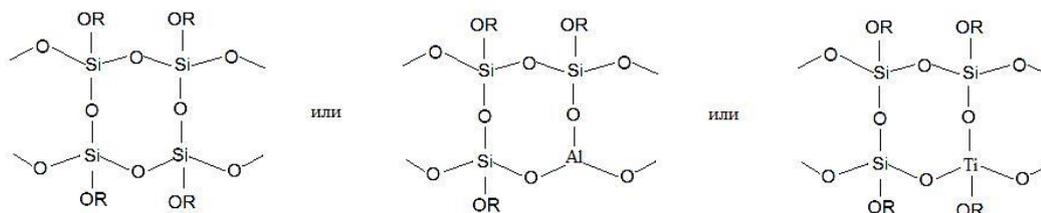
Образование силоксановых связей сильно замедляет скорость кислотного гидролиза полисилоксанов и стабилизирует золь, так как за счет  $[(p \rightarrow d)\pi]$ -сопряжения понижается положительный заряд на атоме кремния по сравнению с мономером, что уменьшает вероятность нуклеофильных атак его со стороны молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом стабилизация ПО-раствора происходит за счет комплексного соединения с хлористым водородом в виде ионных пар:



С образованием указанных комплексов падает электропроводность ПО растворов по сравнению с электропроводностью спирто-водных растворов HCl тех же концентраций.

Для исследований готовились пленкообразующие растворы двухкомпонентных оксидных систем:  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  и трехкомпонентной системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ , приготовленные в спирто-водных растворах.

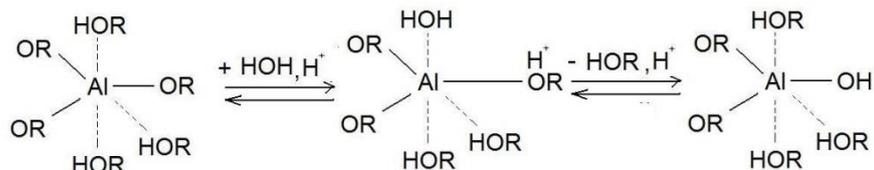
При гидролитической поликонденсации элементоорганических соединений III-V групп при кислотном катализе имеют место две конкурирующие реакции: реакция образования линейных или разветвленных полимеров и реакция образования циклов. Синтез полимеров с неорганическими цепями молекул, осуществляемый с помощью реакции гидролитической поликонденсации при использовании мономеров или прекурсоров с функциональностью больше 2 приводит преимущественно к циклическим и циклоразветвленным молекулам:



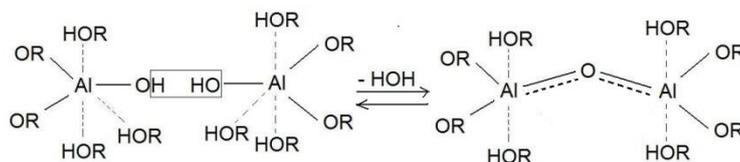
Элементы III-V групп, характеризующиеся наличием вакантных *nd*-орбиталей, способны акцептировать электроны от более электроотрицательного атома. При этом могут реализоваться два механизма такого взаимодействия при осуществлении золь-гель синтеза при частичном гидролизе алкоксидов и последующей их поликонденсации:

- увеличение координационного числа атома за счет образования донорно-акцепторных  $\sigma$ -связей  $p$ -орбиталей лигандов с  $d$ -орбиталями атома,
- повышение кратности связи  $\text{Э} \leftrightarrow \text{O}$ .

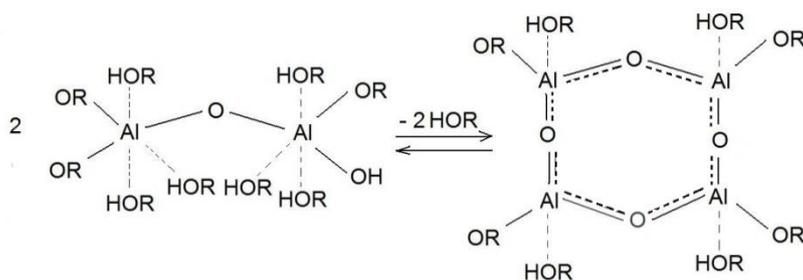
Первый механизм взаимодействия реализуется на начальной стадии частичного гидролиза и образуются мономеры с одной или двумя функциональными OH-группами по  $S_N2$  – механизму



При образовании линейных димеров, тримеров и т. д. в результате гидролитической поликонденсации элементоорганических соединений III-V групп за счет  $d$ -орбиталей оксидообразующего элемента и делокализованных электронов неподеленных  $2p$ - и  $2s$ - пар кислорода возникает донорно-акцепторная связь ( $d_\pi - p_\pi$ ), повышающая кратность связи и уменьшающая длину связи  $\text{Э}-\text{O}$ .



Поэтому образование ( $d_\pi - p_\pi$ )-связей между оксидообразующим элементом и кислородом в группах  $\text{Э}-\text{O}-\text{Э}$  и  $\text{Э}-\text{O}-\text{H}$  значительно уменьшает возможность образовывать комплексы атомов оксидообразующих элементов с молекулами спирта, воды и т. д. Дальнейшая циклизация димеров, тримеров усиливает эту тенденцию и делает пленкообразующие растворы устойчивыми довольно продолжительное время.



Если создавать условия, при которых в результате частичного гидролиза алкооксидов металлов в кислой среде и дальнейшей поликонденсации продуктов их частичного гидролиза в системе будет поддерживаться функциональность  $\geq 2$ , то можно получить стабильные пленкообразующие коллоидные растворы, сохраняют пленкообразующие свойства от нескольких недель до нескольких месяцев. Указанная функциональность  $\geq 2$  легко достигается регулированием соотношения  $f = \text{H}_2\text{O}/\Sigma(\text{OR})_z$ , концентрациями раствора и кислоты. При этом должно выполняться условие  $1 < f < z$ . Образование  $(d_\pi - p_\pi)$ -связей изменяет механизм гидролиза OR-групп циклических полимеров с  $S_N2$  на  $S_N1$ , скорость которого пропорциональна концентрации циклов в зольном растворе.

В связи с тем, что связь Э–О полярная, то циклы могут объединяться в мицеллы при помощи электростатических сил взаимодействия и образовывать блочно-иерархические структуры. Дисперсность мицелл также регулируется указанными параметрами.

Более качественные покрытия получают из разбавленных растворов. Но из-за маленькой толщины однослойных покрытий наносятся многослойные покрытия. В разбавленных пленкообразующих растворах, когда мицеллы окружены большим слоем дисперсионной среды, равновесие смещено в сторону алкоолиза. При испарении растворителя на поверхности подложки равновесие реакции смещается в сторону гидролиза и происходит агрегация дисперсной фазы золя в гель за счет образования водородных и оксосвязей.

На стадии предварительной сушки происходит окончательный гидролиз при взаимодействии с парами воды, содержащимися в воздухе. Дальнейшая сушка нанесенных покрытий с последующей термообработкой ведет к образованию оксидной пленки.

После нанесения пленкообразующего раствора на подложку происходит испарение растворителя и конденсация продуктов гидролиза в виде однородного прозрачного слоя полимерного геля. Окончательный полный гидролиз протекает в тонком слое на поверхности подложки под влиянием водяных паров окружающей среды. Так как полимерный гель не растворим в воде, то процесс гидролиза будет протекать на межфазной границе  $H_2O_{\text{пар}}$ : полимерный гель с последующим переходом его в гидроксид-оксид в результате ионного обмена  $OR \leftrightarrow OH$ . Последующая термическая обработка приводит к завершению реакций разложения промежуточных продуктов гидролиза и полному удалению растворителя и органических остатков. И, наконец, после дегидратации остаются прозрачные пленки нерастворимых окислов элементов, имеющие кристаллическую структуру высокотемпературной модификации кремнезема – структуру  $\alpha$ -тридимита, показанную на рис. 6.3. При получении силикофосфатных материалов из пленкообразующих растворов тридимитоподобная форма присутствует при температурах 200–400°C, структура тридимита и кварца при 400 – 600°C [305]. В природных минералах и искусственно выращенных минералах, содержащих кремнезем, фаза тридимита устойчива, начиная с 870°C [306].

Таким образом, в общем виде, сущность образования оксидных соединений золь-гель-методом состоит в том, что химический состав исходных пленкообразующих соединений представляет ряд изменений: сначала в растворе, затем, в момент формирования, на поверхности подложки и, наконец, при термической обработке.

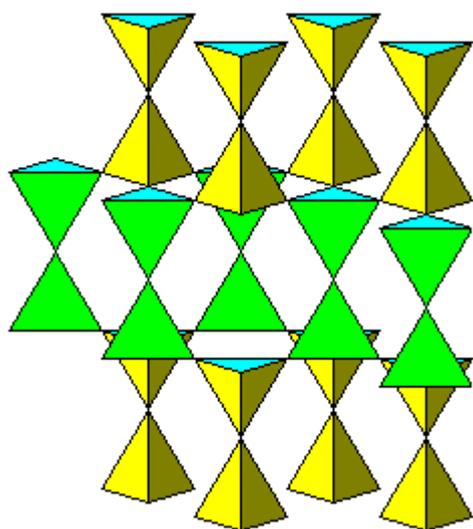


Рис. 6.3 Структура  $\alpha$ -тридимита, высокотемпературной формы кремнезема

### 6.1.3 Исследование переходных состояний от золь к надатомной кристаллической структуре оксидного соединения

При изучении влияния состава пленкообразующих растворов и условий образования гелей на свойства оксидных материалов в пленочном и массивном исполнении в [120, 160, 200–206] сделано предположение, что формирование определенной структуры геля и переход ее в твердое оксидное соединение в процессе термообработки обусловлено типом полимерного кластера, образовавшегося на стадии частичного гидролиза в спирто-водном растворе.

Необходимо отметить, что если рассматривать пленкообразующий раствор как систему с точки зрения образования оксосвязей, то полимеризация представляет собой обратимый процесс, который определяется концентрацией ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{H}^+$ , промотирующих в равной степени как ионизацию и конденсацию, так и гидролиз и деполимеризацию.

Таким образом, каждая из полимерных форм находится в системе в равновесном состоянии с определенной концентрацией предшественников в растворе. В случае частичного гидролиза  $\text{Al}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3$  начинают преобладать циклические гексагональные структурные элементы. Мономеры, димеры и

т.д. уже предпочтительнее вступают в реакцию с этими более высокоионизированными структурными элементами, увеличивая их молекулярную массу. В то же время близко расположенные соседние группы Al–OH на полимерных фрагментах конденсируются, образуют при последующих замыканиях циклы и приводят к формированию более компактных трехмерных циклических структур. Такие полимерные агрегаты испытывают дальнейшую внутреннюю конденсацию и перестройку до более уплотненного состояния.

Анализ экспериментальных ДТА-кривых и рентгеновской дифракции (рис. 6.4) показал, что гель, полученный из пленкообразующего раствора  $Al(i-OC_3H_7)_3$ , имеет более упорядоченную структуру, чем коагулят, полученный в результате обменной реакции из истинного раствора [120, 201, 202, 203, 206, 220]. Объясняется это тем, что коллоидные частицы, образовавшиеся в ПО-растворе, переходя в гель объединяются в структурные элементы, подобные структурным элементам кристаллической структуры. Чем старше гель, тем резче выражена кристалличность коллоидных частиц.

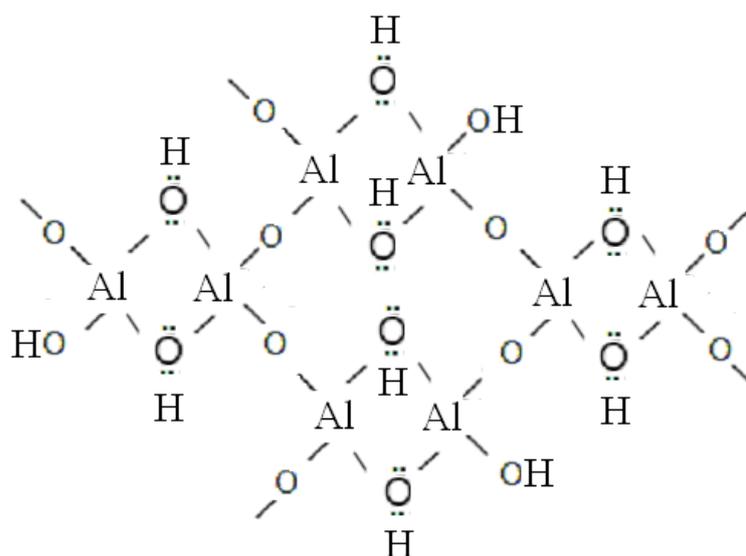
Золь-гель-синтез  $Al_2O_3$  проводился в протонно-гидратационном режиме, не допускающем осаждения гидратных осадков. Это обеспечивалось структурированием золь-гель-растворов и контролем размеров блоков на основе структурных элементов октаэдрической формы с размером ребра  $a_{c3} = 0,613$  нм при переходе гель – твердое состояние.

При растворении  $Al(i-OC_3H_7)_3$  в спиртово-водном растворе  $i-C_3H_7OH$ , содержащем эквимолярное количество  $H_2O$  с  $pH=7,5$ , наблюдается образование одноядерных сольватированных комплексов. Происходит гидратация по катиону с сопутствующим гидролизом органических OR-лигандов и отщепление молекул HOR. Обеспечивается формирование устойчивых золь с дальнейшей поликонденсацией одноядерных комплексов и образованием полимерных цепей. Наличие их в кислых спиртово-водных растворах также подтверждается в работах [307, 308]. При полном гидролизе и конденсации

двухъядерных комплексов происходит формирование гексагональных циклических аморфных структур.

Термодинамически выгодными становятся взаимодействия, приводящие к образованию трехмерных каркасных структур, состоящих из двойных рутилоподобных цепей, соединенных через вершины. Во всех этих структурах каждая вершина является общей для трех октаэдров, что дает формулу  $AX_2$  [309].

В результате золь-гель-перехода образуется структура диаспора  $\alpha$ - $AlO(OH)$  с трехкоординированным окружением кислорода и октаэдрическим окружением алюминия:



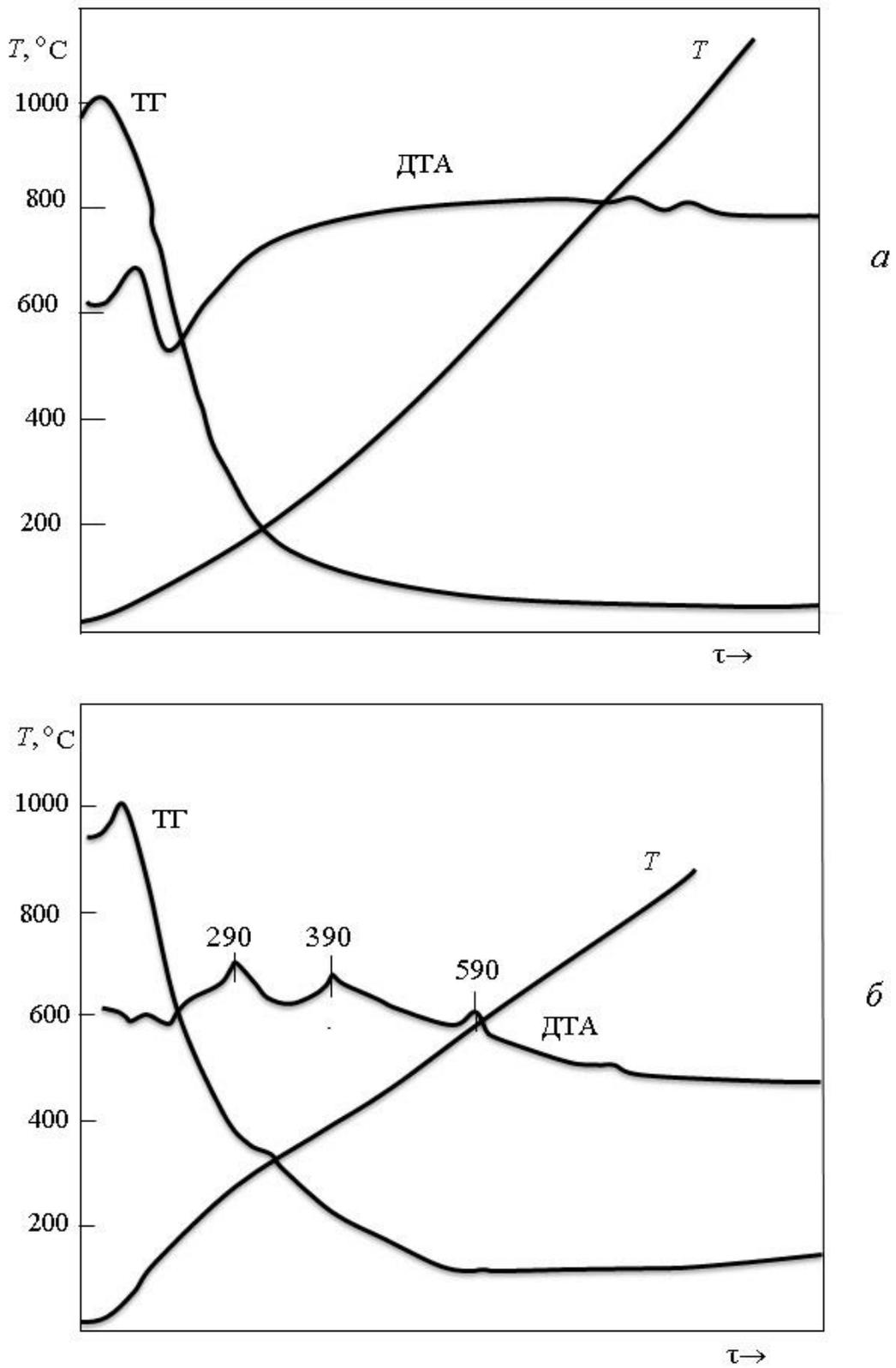


Рис. 6.4 Термограммы продуктов гидролиза  $\text{Al}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3$ , полученных обменным взаимодействием с  $\text{H}_2\text{O}$  (а) и через гидролитическую поликонденсацию при  $\text{pH} = 7,5$  (б)

Сегодня достижения в рентгенодифракционных исследованиях направлены на более тонкую интерпретацию дифракционной картины основной атомной структуры. При изучении надатомной структуры вещества необходимо иметь расшифровку линий электронной плотности соответствующих структурных элементов и блоков из них. Поэтому использована методика, где образец смещался к источнику рентгеновского излучения (режим расфокусировки). Получалась дифракционная картина с многими пиками (у рефлекса появляются субрефлексы), ответственными за полиэдры различных размеров. Для обсчета результатов рентенографических исследований использована модифицированная формула кинематического рассеяния рентгеновских лучей [310]. В качестве модельного соединения для исследования протонно-гидратационного механизма превращения геля в оксид был взят  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Это хорошо изученное и широко распространенное соединение, в котором ионы кислорода образуют гексагональную плотнейшую упаковку, что способствует концентрированию протонов вокруг структурных элементов с образованием собственной гексагональной подрешетки [120, 160, 200–206, 311]. Проведенный анализ лауэграмм позволил установить образование

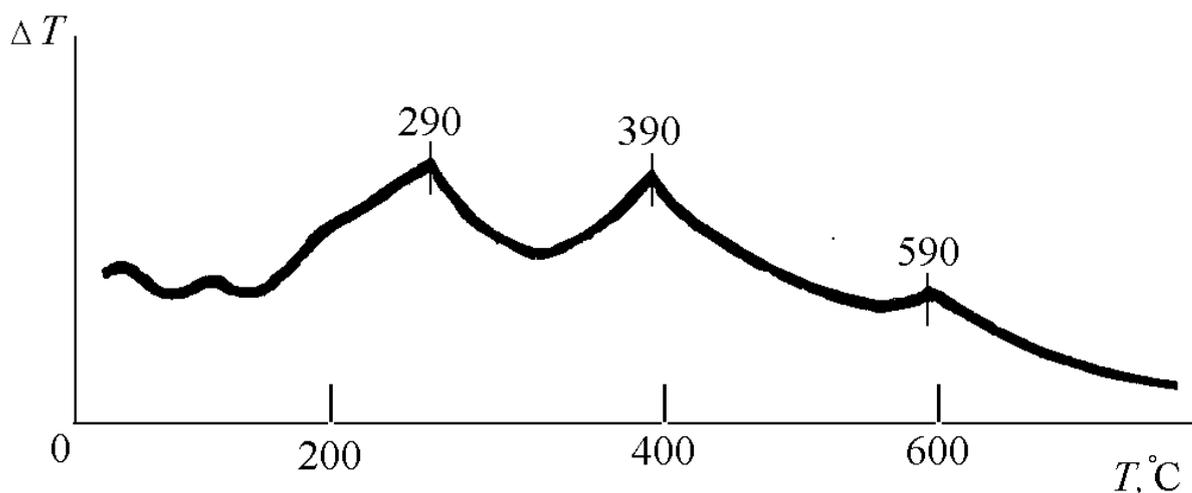


Рис. 6.5 Кривая DTA продуктов гидролитической поликонденсации  $\text{Al}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3$  при  $\text{pH}=7,5$  блочной структуры  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из пленкообразующего раствора путем медленного

испарения растворителя при температуре 40 – 50<sup>0</sup>С с последующим отжигом при температурах, соответствующих экзотермическим пикам на ДТА-кривой (рис. 6.5).

При температуре  $T=390^{\circ}\text{C}$  образуется связь O–O с расстоянием  $R_{\text{O-O}}=1,57$  нм (табл. 6.2) между вершинами гексагональных колец, образовавшихся на основе циклолинейных полимеров в зольном растворе. Она совпадает с теоретически рассчитанным, исходя из первичного октаэдра  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при масштабировании его ребра по правилу золотого сечения и ряда чисел Фибоначчи на 4-м шаге. При  $T = 450^{\circ}\text{C}$  экспериментально рентгенографически определены размеры  $a_n = 1,89$  нм, что соответствует  $R_{\text{O-O}}= 0,945$  нм. Для пленочных образцов формирование наноразмерной структуры заканчивается при температуре 390<sup>0</sup>С (рис. 6.6), что соответствует структурному элементу массивного образца при  $T = 450^{\circ}\text{C}$  и при повышении температуры для пленочных образцов наблюдается исчезновение рефлексов на рентгенограммах, вызванное доминирующим влиянием структуры подложки на формирование структуры пленки. При исследовании массивных образцов  $T = 590^{\circ}\text{C}$  соответствует переходу псевдодиаспора  $\alpha\text{-AlOOH}$  в корунд  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 6.5). При этом размер  $a_n= 1,2599$  нм, что соответствует  $R_{\text{O-O}} = 0,629$  нм.

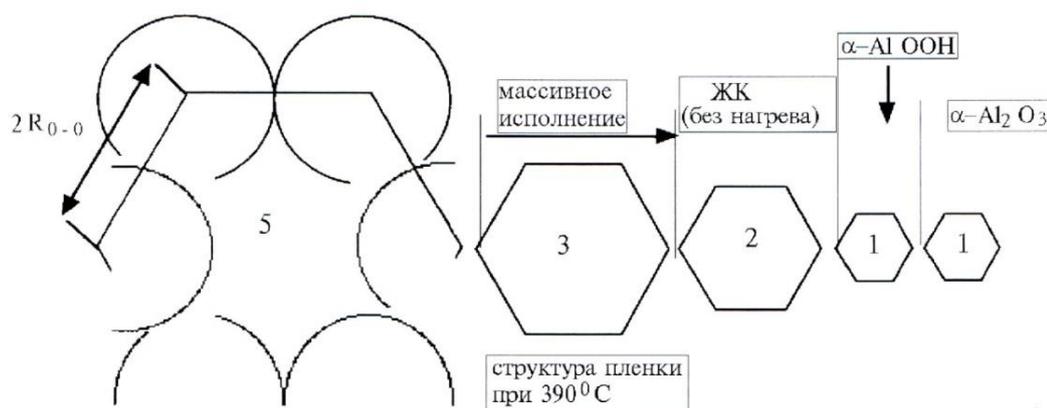


Рис. 6.6 Протонно-гидратационное формирование  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из золь-гель-растворов

Наблюдается существенное отличие структур массивных  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученных протонно-гидратационным путем и твердофазным синтезом при высоких температурах. В первом случае, параметры решетки больше, чем во втором (рис. 6.7), когда формируется наноразмерная структура  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с иерархическим соподчинением СЭ.

Механические испытания на сжатие полученных образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проводились на установке INSTRON-1185. На рис. 6.8 представлены временные зависимости нагружения (сжатия) образцов из природного рубина и полученных золь-гель-способом.

Высокие прочностные свойства полученного из золь-гель-растворов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обеспечиваются многочисленными площадками текучести. Такие площадки тесно связаны с поведением блоков ПВСЭ, их низкоактивными смещениями и поворотами. На каждом уровне деформации происходят повороты определенных по размерам блоков ПВСЭ. В свою очередь, высокая подвижность блоков ПВСЭ приводит к снижению температуры перехода гель –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Таблица 6.2 - Размеры структурных элементов при переходе гель – оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного по протонно-гидратационному механизму

Число ряда Фибоначи	5	3	2	1	1
Межплоскостное расстояние $d$ , нм			0,5196	0,2317	0,2085
Длина ребра структурного элемента, $a_n$ , нм	3,15	1,89	1,2599	0,630	0,630
$R_{\text{O-O}}$ , нм (20°C)	1,57	0,945	0,629	0,314	0,314
ДТА, $T$ , °C	390	450	590	590	590

Такой характер релаксации деформации вытекает из блочно-иерархического строения корунда и тем самым экспериментально подтверждается возможность управления ростом структуры на стадии коллоидного раствора.

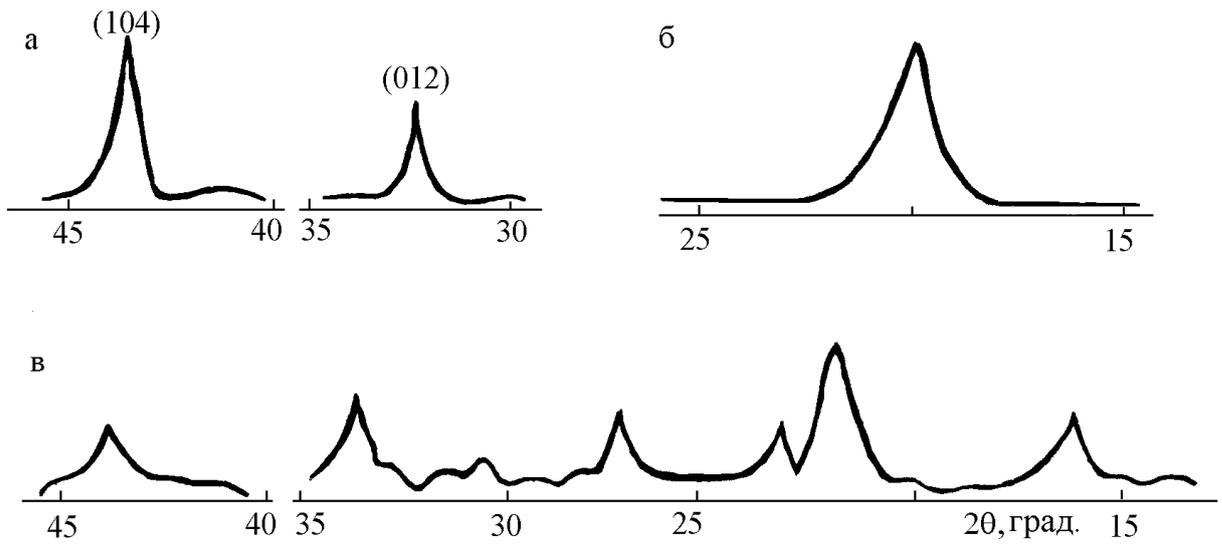


Рис. 6.7 Дифрактограммы продуктов гидролитической поликонденсации  $Al(i-OC_3H_7)_3$ , отожженных при температурах ( $^{\circ}C$ ): 100 (б), 590 (в) в течение (ч): 1(б), 3(в); кристаллического  $\alpha-Al_2O_3$  (а)

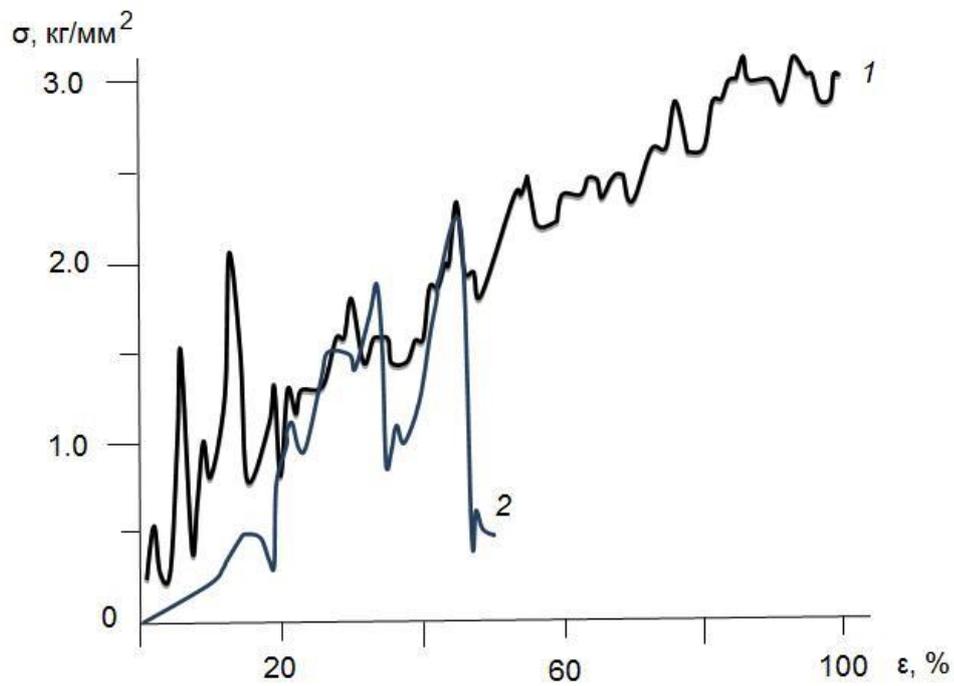


Рис. 6.8 Кривые нагружения полученного золь-гель-методом  $Al_2O_3$  (1) и природного рубина (2)

Такой же характер поведения кривой нагружения можно наблюдать для стали, что свидетельствует о том, что в результате реализации протонно-гидратационного механизма получен материал с новыми свойствами – наличием пластической деформации.

Полученный из золь-гель-растворов  $Al_2O_3$  обладает всеми свойствами, присущими наноразмерным структурам, и может быть использован в качестве материала матрицы для микрокомпозиционной керамики, а также защитных и диэлектрических покрытий с регулируемой толщиной.

## **6.2 ПОЛУЧЕНИЕ ОДНОРОДНЫХ ПО СОСТАВУ ВОЛНОВОДНЫХ ПЛЕНОК ОКСИДНЫХ СИСТЕМ**

Среди многообразия используемых в пленочной технологии материалов следует выделить оксиды элементов III–V групп периодической таблицы, где высокие лазерная и химическая стойкость сочетаются с возможностью варьирования в широких пределах показателя преломления (1,46–2,24 отн. ед) [21]. Воспроизводимое получение необходимого распределения показателя преломления достигается в пленках систем на основе  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  и других оксидов. При этом сохраняются достаточно низкие потери на рассеивание распространяющегося волноводного света ( $<1$  дБ/см).

Исследованы тонкослойные покрытия на основе оксидных систем:  $Al_2O_3$ – $TiO_2$ ;  $Al_2O_3$ – $TiO_2$ – $MgO$ ;  $SiO_2$ – $TiO_2$  ( $ZrO_2$ ,  $Ta_2O_5$ );  $TiO_2$ – $ZrO_2$  ( $Nb_2O_5$ ), полученные по протонно-гидратационному механизму из спирто-водных пленкообразующих растворов [160, 169 170, 197, 293 296 – 298].

После нанесения вытягиванием на подложку или центрифугированием жидкие пленки сушили при температурах до  $100$  °С и затем отжигали при  $200$  –  $400$  °С. На рис. 6.9 представлены данные дифференциально-термического анализа исходных растворов. Формирование пленочного покрытия происходило в условиях медленного испарения растворителя на воз-

духе с последующим отжигом при различных температурах и времени, обеспечивающих получение прозрачных однородных пленок оксидных систем (рис. 6.10).

Для прогнозирования и объяснения результатов пленочной технологии полимеризующихся многокомпонентных соединений необходимо анализировать диаграммы состояния как жидкофазных пленкообразующих растворов, так и твердофазных систем с широкой областью гомогенности. Это выполняется в оксидных соединениях с полимеризующейся (склонной к стеклообразованию) структурой. В связи с разработкой и исследованием плотных и оптически однородных пленок проявляется повышенный интерес к оксидным соединениям на основе неорганических полимеров оксидов Si, Ti, Zr, Al и ряду других элементов III–V групп периодической таблицы [120, 160, 170, 201, 206, 296–298, 293]. Особый интерес представляют соединения на основе неорганических полимеров кремнезема с цепями связей Si–O–M, где M – атом легирующей добавки. Пленочная технология таких соединений достигается либо из мономерного соединения уже содержащего в своей основе связи Si–O–M с последующим усложнением молекулы, либо связь Si–O–M формируется одновременно с образованием цепочки полимера [296, 297, 298, 301, 303, 304].

Введение TiO<sub>2</sub> и особенно ZrO<sub>2</sub> в пленки SiO<sub>2</sub> повышало их щелочестойчивость и устойчивость к протонированию. В пленках систем SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>; SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> с увеличением добавок и температурой отжига до 500 °C наблюдается как правило, линейный рост показателя преломления  $n_0$  (рис. 6.11) в широком концентрационном интервале изменения состава, при этом сохраняется условие аддитивного вклада каждого из компонентов [296–160].

При добавлении TiO<sub>2</sub> интенсивность полосы поглощения валентных колебаний Ti–O при 920 см<sup>-1</sup> (рис. 6.11), после действия раствора NaOH

уменьшалась более медленно чем интенсивность полос, соответствующих связям Si–O–Si. В пленках, содержащих  $ZrO_2$ , такой полосы не наблюдалось. Это связано с тем, что ионы  $Zr^{4+}$  заполняют междоузлия, а ионы  $Ti^{4+}$  изоморфно замещают ионы  $Si^{4+}$  в тетраэдрах  $SiO_4$ .

С помощью волноводного распространения света установлено, что в пленках  $SiO_2$ – $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ – $TiO_2$  сохраняется условие аддитивности рефрактивных вкладов каждого из компонент в значение показателя преломления (рис. 6.12, 6.13) и наблюдается распределение показателя преломления от ступенчатого при преобладании одного из оксидов до параболического при равном их соотношении со скачкообразным переходом на границе с подложкой [160, 297]. Это вытекает из приближения спектра мод к линейной аппроксимации в координатах  $n_m^{*2} = f(m^2)$  при ступенчатом и  $n_m^{*2} = f(m)$  при параболическом распределении показателя преломления, что указывает на неоднородность пленок по толщине, причем значение показателя преломления снижается в сторону подложки. Лишь в пленках системы  $Al_2O_3$ – $TiO_2$  в широком концентрационном интервале изменения состава компонент показатель преломления не зависит от толщины (рис. 6.13, 6.14, 6.15) [160, 220].

Однородные по толщине тонкопленочные покрытия  $Al_2O_3$ – $TiO_2$  образуются при концентрации иона  $Al^{3+}$  до 10 моль. %. При этом наблюдается ступенчатый профиль распределения показателя преломления по толщине (рис. 6.14).

Изучены условия формирования и волноводные свойства пленок системы  $Al_2O_3$ – $MgO$ – $TiO_2$  толщиной 0,25 – 1,0 мкм [160, 297]. Реакцию гидролиза проводили в тех же условиях и температурах от 50 до 450°C. Концентрация  $Al_2O_3$  изменяли в пределах от 10 до 90 мол.%, а  $MgO$  в пределах 5 – 40 мол.%.

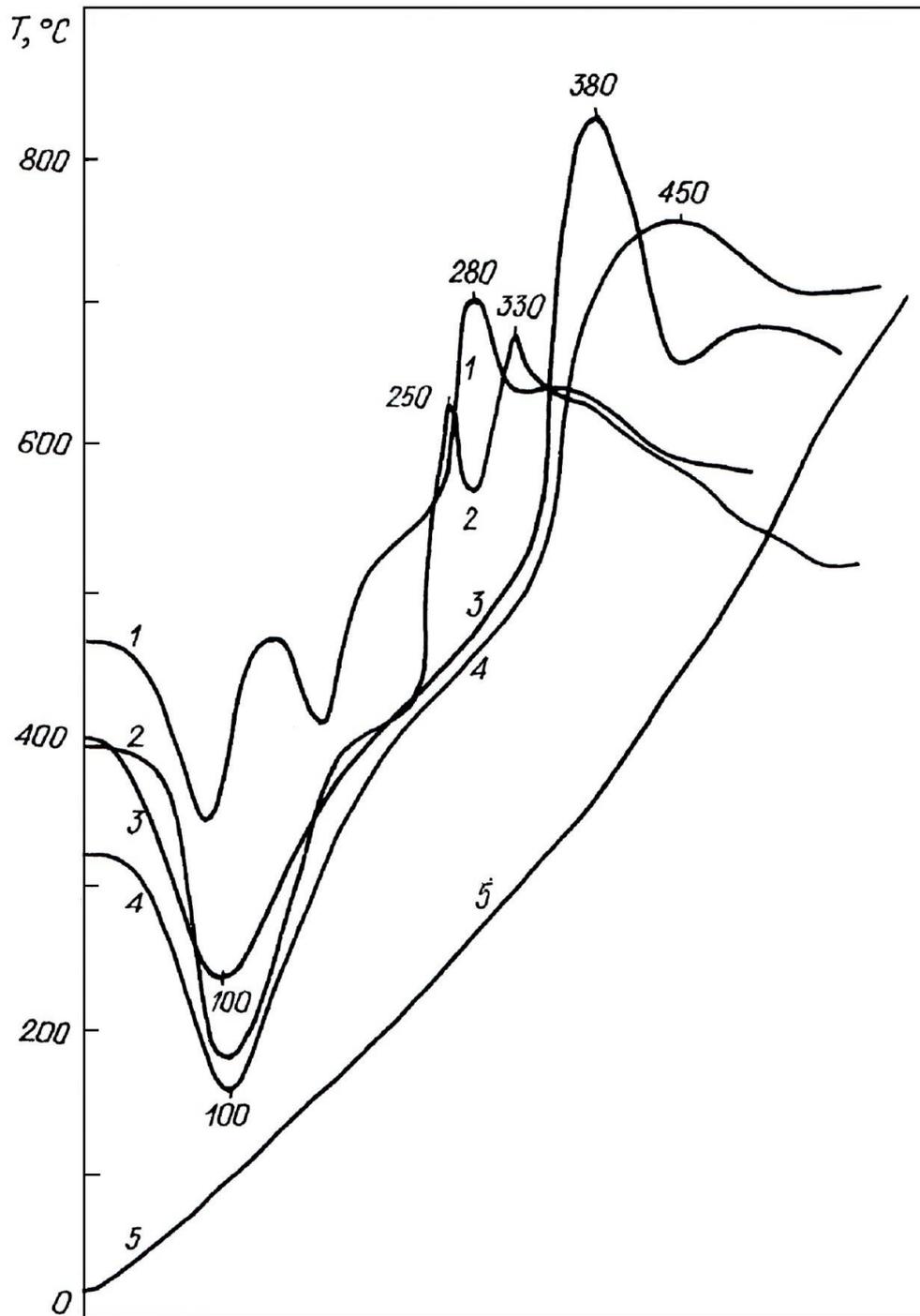
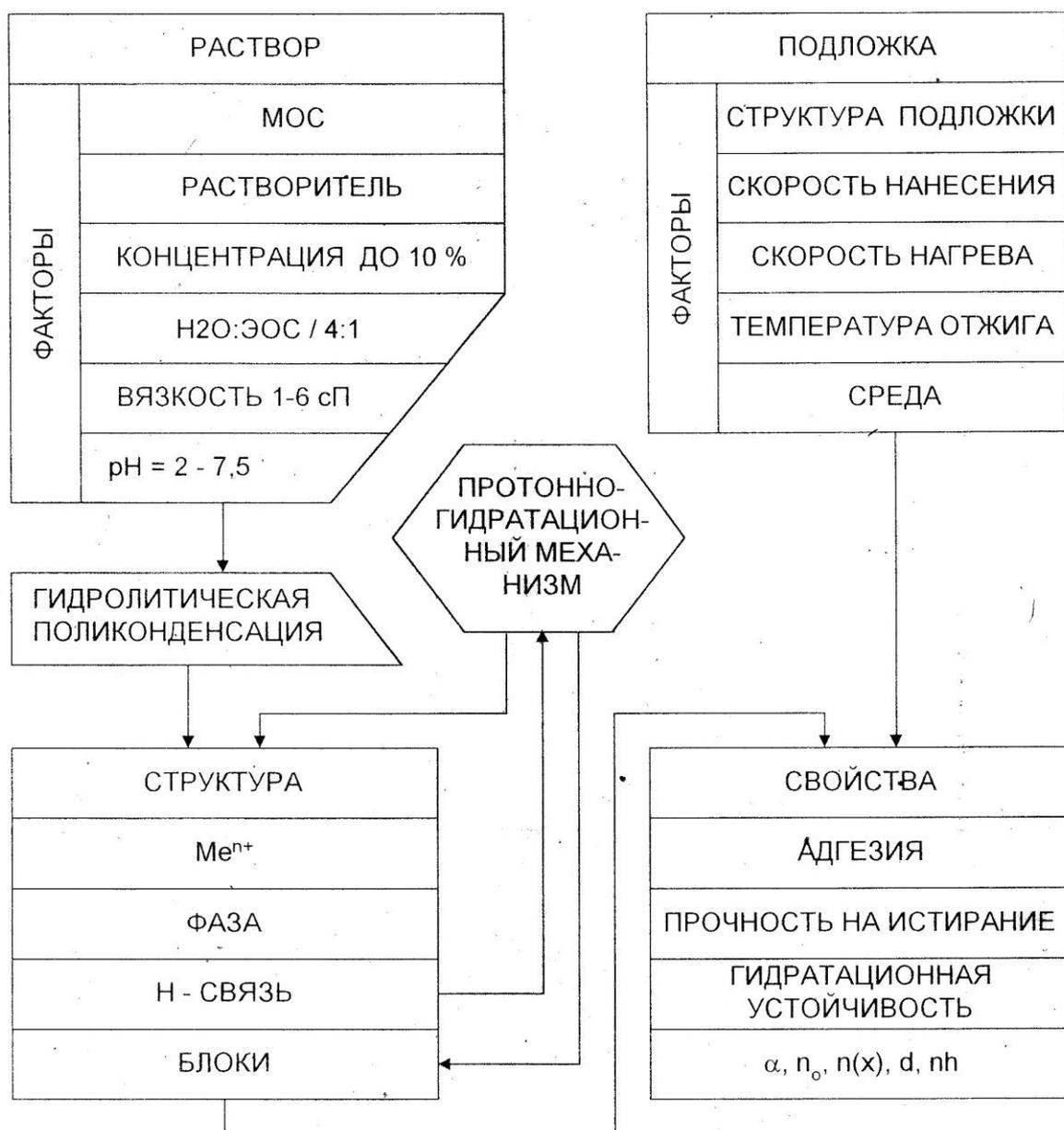


Рис 6.9 ДТА продуктов гидролитической поликонденсации  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (1), смесей его с  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (2),  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (3),  $\text{Al}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3$  (4) и кривая нагрева (5)



$$K_p = \frac{[H_4SiO_4] \cdot [C_2H_5OH]^4}{[(C_2H_5O)_4Si] \cdot [H_2O]^4}$$

Рис. 6.10 Формирование оксидных соединений III–V групп золь-гель-методом

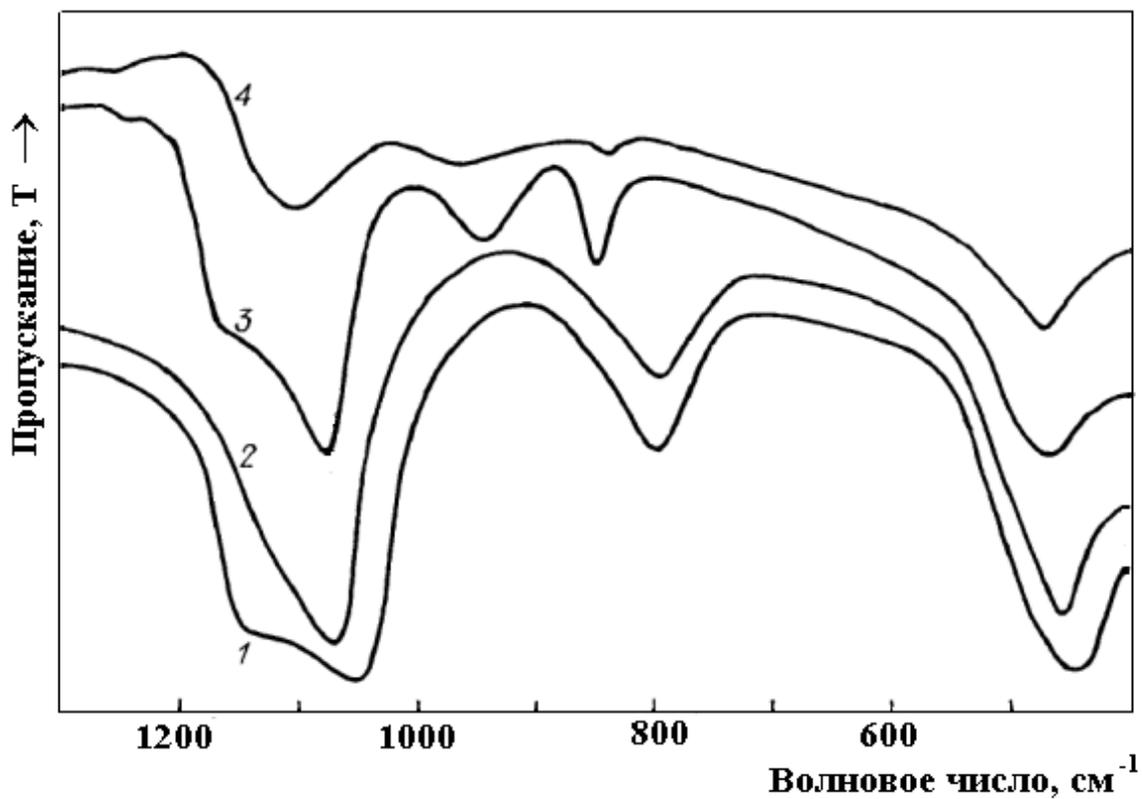


Рис. 6.11 ИК-пропускание в пленках системы SiO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub>: 1 – T = 40°C (эталон); 2 – T = 300°C (эталон); 3 – T = 300°C (30 % моль. TiO<sub>2</sub>); 4 – 300°C (60 % моль. TiO<sub>2</sub>)

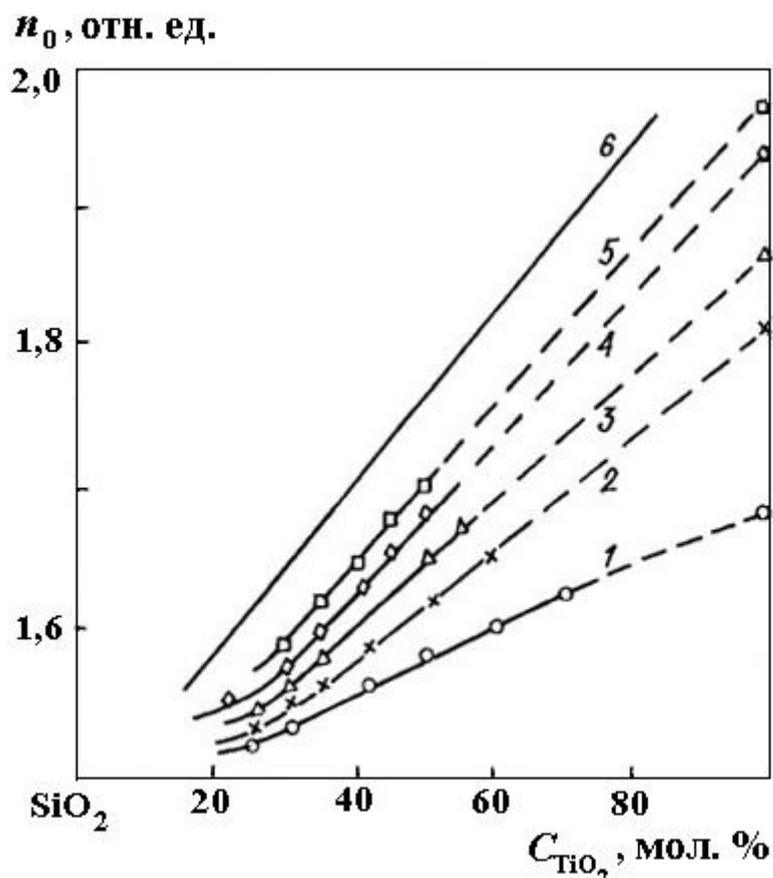
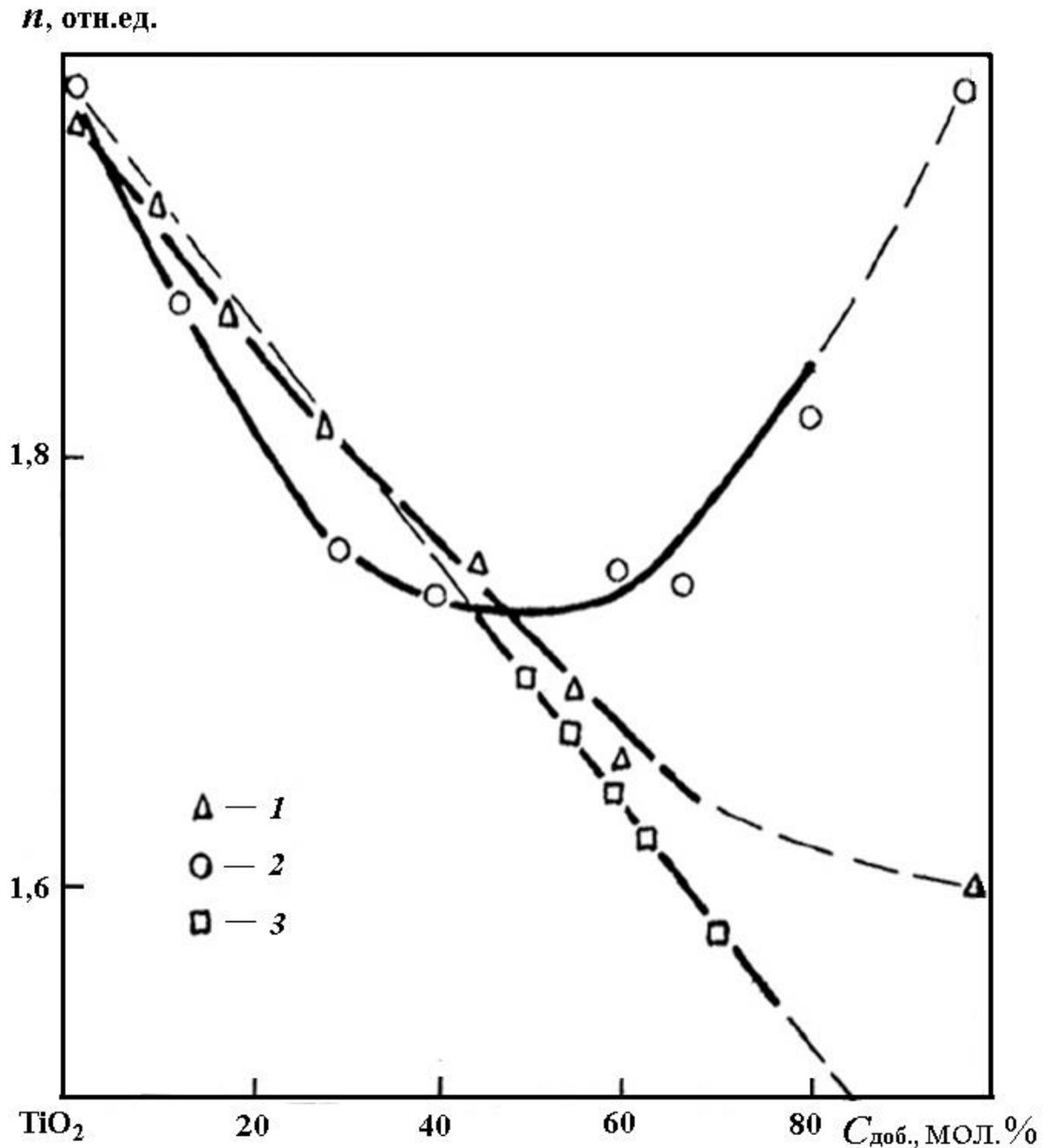


Рис. 6.12 Зависимость показателя преломления пленок системы  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$  на стекле ( $n_0 = 1,514$  отн. ед.) от содержания в пленкообразующих растворах  $\text{TiO}_2$  при различных температурах формирования ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1 - 50; 2 - 100; 3 - 150; 4 - 200; 5 - 350; 6 - расчетная кривая

С уменьшением температуры термообработки тонкопленочных покрытий увеличилось отклонение показателя преломления в сторону его уменьшения от расчетных значений за счет неполного испарения растворителя, воды, наличия продуктов неполного гидролиза. При вытягивании из раствора на подложке остаются жидкие пленки полимеров, которые поглощают содержащиеся в атмосфере пары  $\text{H}_2\text{O}$ .



6.13 Зависимость показателя преломления пленок системы на основе  $\text{TiO}_2$  от содержания в пленкообразующих растворах добавок 1 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 –  $\text{ZrO}_2$ , 3 –  $\text{SiO}_2$

Термообработка сопровождается отщеплением  $\text{H}_2\text{O}$ , сшиванием полимеров по связям  $\text{Ti-OH}$ ,  $\text{Al-OH}$  и  $\text{Mg-OH}$  и образованием дополнительных связей  $\text{Ti-O-Ti}$ ,  $\text{Al-O-Al}$ ,  $\text{Ti-O-Al}$ , причем Al и Mg отдают  $\text{H}_2\text{O}$  мед-

леннее, чем Ti, и у атомов Al и Mg имеется остаточное количество гидроксильных групп.

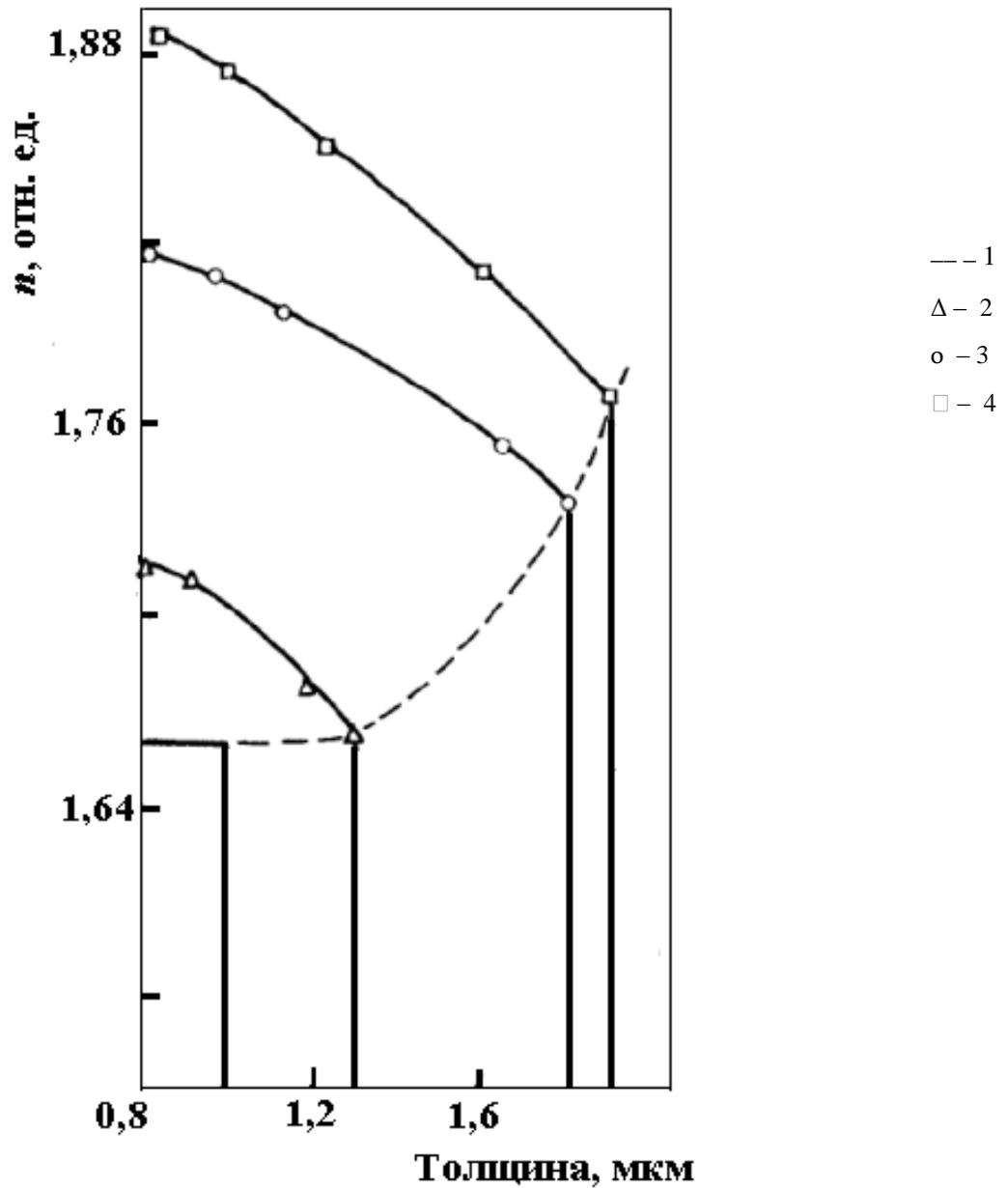


Рис. 6.14 Распределение показателя преломления в пленках системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  при различных добавках  $\text{TiO}_2$  (моль. %): 90 – (1); 80 – (2); 60 – (3); 40 – (4)

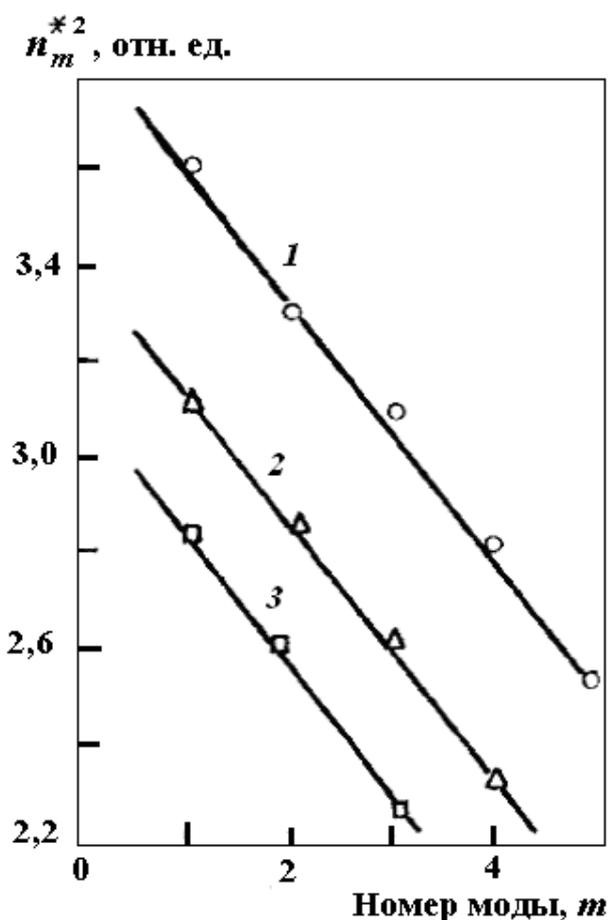


Рис. 6.15 Спектры мод пленок системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  при различных концентрациях  $\text{TiO}_2$  (моль. %): 60 – (1); 40 – (2); 20 – (3)

На подложках из стекла ( $n_0 = 1,514$  отн. ед.) слой с увеличением показателя преломления, обладающий волноводными свойствами, формировался при концентрации  $\text{TiO}_2$  более 20 моль. %. Дальнейшее увеличение  $\text{TiO}_2$  в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  и температуры формирования пленок до  $400 - 450^\circ\text{C}$  приводили к росту значений показателя преломления без ухудшения их оптических свойств (рис. 6.16). Из рис. 6.16 видно, что, показатель преломления пленок системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$  выше расчетного значения из аддитивных вкладов компонент. Это подтверждает тот факт, что  $\text{MgO}$  с концентрацией до 5 мол % входит в матрицу, образованную из  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  как акцепторная

примесь, и по-видимому образует дефектный комплекс  $\text{Mg}^{2+} - v_c - \text{O}^- - \text{OH}^-$  (дырка, захваченная на ион кислорода около примесного иона  $\text{Mg}^{2+}$ ) [312], усиливает полярную связь O–H и уменьшает отталкивание между одноименно заряженными структурными элементами. При этом оптическая плотность вещества растет. При больших концентрациях ион  $\text{Mg}^{2+}$  выступает как донорная примесь, увеличивая поляризуемость связи Al–O–Ti. При концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--TiO}_2$  от 40 до 60 моль. % оптическая однородность ухудшалась и снижалась температура формирования пленок с волноводными свойствами. Остатки  $\text{H}_2\text{O}$  и органического растворителя, а также радикалов OR и OH способствуют совместимости  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  и MgO в широких концентрационных пределах без образования микрогетерогенных структур.

Из сравнения термографических кривых процесса формирования систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  (рис. 6.9) видно, что кристаллизация для  $\text{TiO}_2$  начинается при  $280^\circ\text{C}$ , а в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$  фрагменты кристаллизации не наблюдаются до  $450^\circ\text{C}$ . Сложный экзотермический процесс начинается при температуре выше  $300^\circ\text{C}$ , что соответствует термической поликонденсации по связям Ti–OR, Al–OR, Al–OH. Присутствие MgO замедляет начало кристаллизации в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ .

В ИК-спектрах пленок, полученных при высоких температурах, имеется поглощение в области  $900 - 1050 \text{ см}^{-1}$ , которое соответствует связям Ti–O в группе Ti–O–Ti и Al–O в Al–O–Al. С увеличением содержания MgO ( $> 10$  моль %) в спектрах пленок увеличивается поглощение в области  $3100 - 3600 \text{ см}^{-1}$ , связанное с колебаниями гидроксильных групп. Исследования волноводных свойств системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--TiO}_2$  показали, что затухание света составляет  $< 1,5 \text{ дБ/см}$ .

Пленки системы  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  судя по волноводному распространению света и ИК-пропусканию только при содержании  $\text{TiO}_2$  более 50 моль. % имеют поли-

кристаллическую структуру. Характер изменения интенсивности полос поглощения  $950\text{ см}^{-1}$  (Si–O–Ti) и  $1100\text{ см}^{-1}$  (Si–O–Si) с увеличением концентрации  $\text{TiO}_2$  можно связать с тем, что полиэдры  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  взаимодействуют друг с другом за счет образования мостиковых связей Si–O–Ti. При малых концентрациях  $\text{TiO}_2$  ( $< 40$  моль. %) малое затухание волнового света ( $< 1\text{ дБ/см}$ ) означает, что структура блоков  $\text{TiO}_2$  подстраивается под структуру блоков  $\text{SiO}_2$ , из-за координирующего влияния сетки водородных связей в приповерхностных областях  $\text{SiO}_2$ - и  $\text{TiO}_2$ -полиэдров. Можно сказать, что возникает своего рода эпитаксиальное "навязывание" протонной структуры конденсированному соединению приповерхностными протонными подрешетками полиэдров.

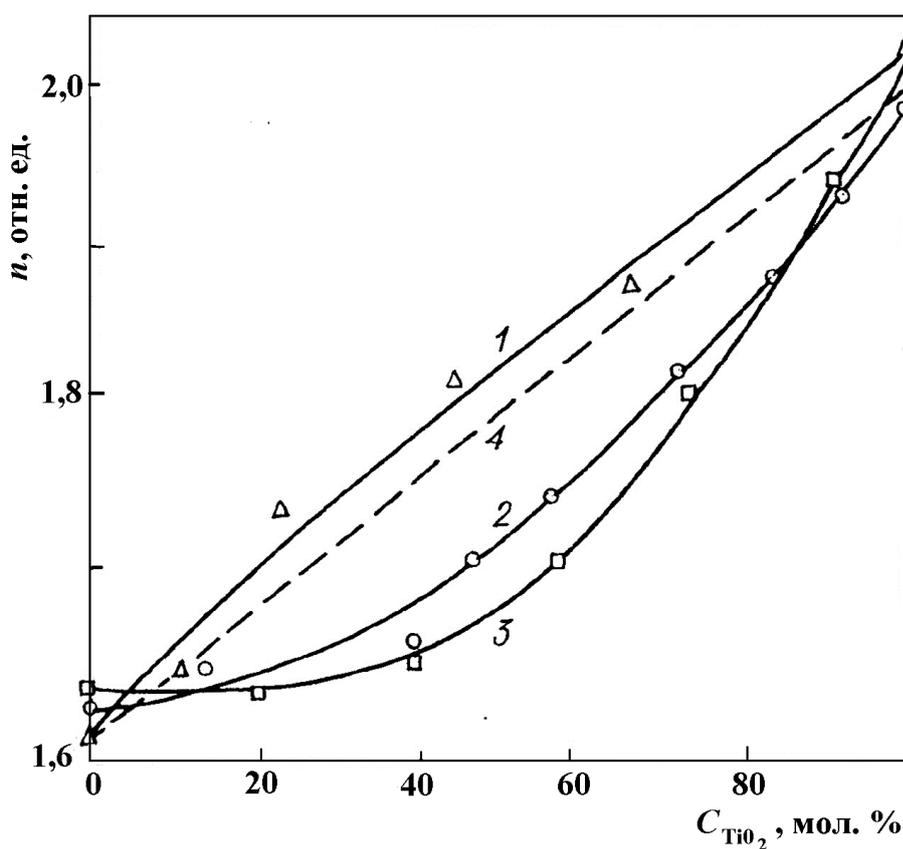


Рис. 6.16 Зависимость показателя преломления пленок системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--TiO}_2$  от содержания  $\text{TiO}_2$  при различных добавках  $\text{MgO}$  (мол. %): 5 (1); 20 (2); 40 (3); расчетная (4)

С повышением температуры отжига пленок  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  до  $350^\circ\text{C}$  количество  $\text{H}^+$  в результате дегидратации уменьшается, что ведет к уменьшению влияния протонной подрешетки на соподчинение блоков и сопровождается образованием фрагментов фазы  $\text{TiO}_2$ . При этом нарушается условие волноводного распространения света, так как возникает межзеренное рассеяние и рефракция световых волн.

В пленках системы  $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$  (см. рис. 6.13) и  $\text{TiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$ , полученных из пленкообразующих растворов, наблюдается распределение показателя преломления от экспоненциального до параболического. При этом имеются значительные отклонения от аддитивности вкладов каждого из оксидов в показатель преломления [160, 297]. Это может быть связано с многофазностью оксидной системы, появлением фрагментов кристаллизации, по видимому, из-за образования блочной (мозаичной) структуры, связанной с незначительным взаимодействием протонных подрешеток модулей при образовании общей структуры конденсированного соединения; рост разных по составу модулей протекает в значительной степени независимо. При этом проявляется межзеренное рассеяние и рефракция света. На однородность состава конденсированного слоя оказывает влияние температура отжига, которая приводит к увеличению кристаллизационной воды и других адсорбированных частиц в материале пленки.

При формировании слоев из пленкообразующих растворов в состав образующихся оксидов часто входят продукты неполного гидролиза, этим нарушается однородность состава оксида формируемого слоя. Так, в случае получения пленок из тетраэтакситана наблюдалось послойное образование оксида титана с различным количеством продуктов неполного гидролиза. При малой толщине ( $< 0,3$  мкм) в зависимости от температуры и времени обработки формируются оптические однородные пленки с широким набором значений показателя преломления (рис. 6.17). С увеличением толщины конден-

сированного слоя в примыкающих к подложке областях наблюдается полимерный продукт неполного гидролиза этилового эфира ортотитановой кислоты. В толстых пленках  $\text{TiO}_2$  после термообработки наблюдалось поглощение в области  $1130 - 1050 \text{ см}^{-1}$ , соответствующее валентным колебаниям связи  $\text{C-O-Ti}$  и при  $2880 \text{ см}^{-1}$ , связанных с валентными колебаниями  $\text{CH}_3$  и  $\text{OH}$ -групп.

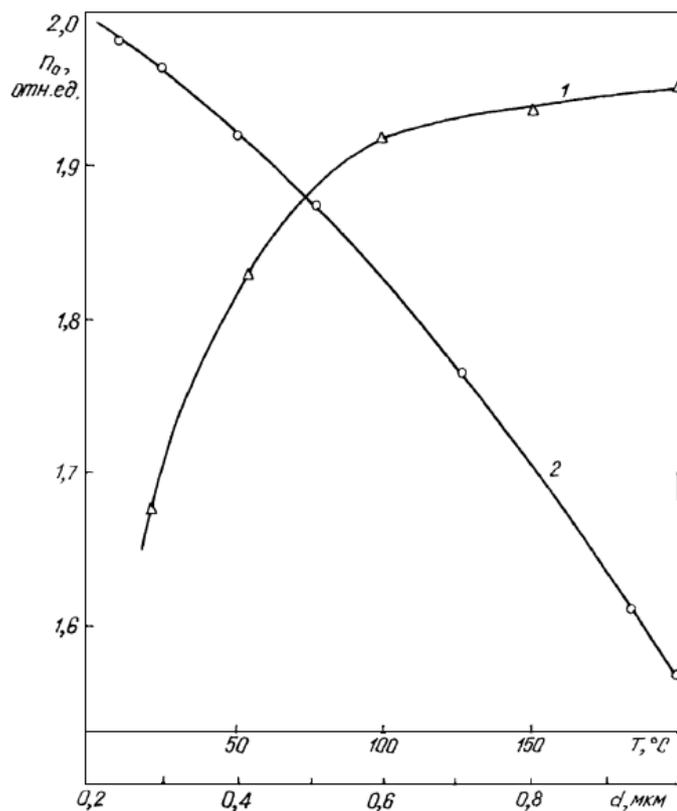


Рис. 6.17 Зависимость показателя преломления от температуры формирования (1) и толщины (2) осажденных пленок  $\text{TiO}_2$

На однородность состава конденсированного слоя, помимо технологических параметров, оказывает влияние материал подложки. Наблюдается несколько форм неоднородности, среди которых следует выделить текстурирование структуры образующегося оксида и формирование переходного слоя с

материалом подложки. Например, при исследовании надатомной структуры пленочного образца  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного из пленкообразующего раствора  $\text{Al}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3$ , блочная структура сохранялась до  $T=390^\circ\text{C}$  и соответствовала блоку с длиной ребра, нормируемого по ряду чисел Фибоначчи = 3. Дальнейшее нагревание приводило к исчезновению рефлексов на рентгенограммах, что связано с аморфизацией структуры материалом подложки. Изменение показателя преломления на поверхности и распределение по толщине сопровождается высоким уровнем протонирования, снижающим количество метастабильных состояний вплоть до образования в оксидах поликристаллической структуры. Последняя наглядно отмечается в пленках систем:

$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  в широком диапазоне соотношения оксидов. В пленках системы  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  концентрация ионов  $\text{H}^+$  достигала значений  $(2\text{--}4)\cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$  и ограничивалась образованием гидратированного слоя. На ИК-спектрах пропускания, полученных из растворов, прогретых не выше  $450^\circ\text{C}$  наблюдаются полосы поглощения ОН-групп в области  $3700\text{--}3100\text{ см}^{-1}$  (рис. 6.18).

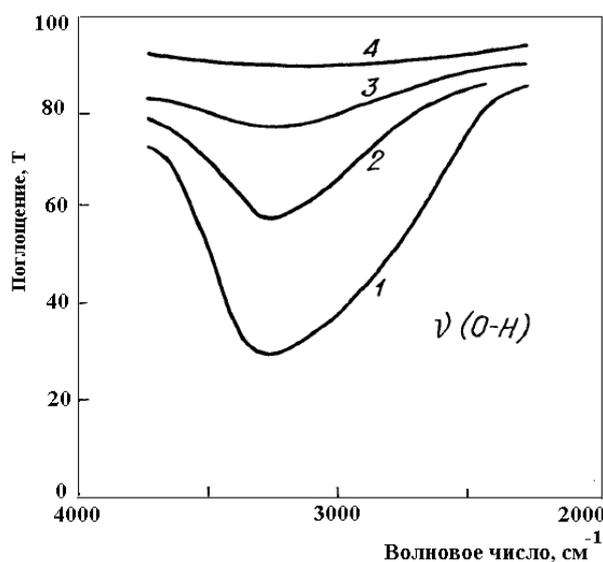


Рис. 6.18 Зависимость изменения полосы ИК-поглощения валентных колебаний ОН-групп от температуры отжига в пленках системы  $\text{H}_4\text{SiO}_4\text{ - H}_4\text{TiO}_4$ : 1 –  $T = 40^\circ\text{C}$ ; 2 –  $T = 150^\circ\text{C}$ ; 3 –  $T = 300^\circ\text{C}$ ; 4 –  $T = 400^\circ\text{C}$

### 6.3 ВЛАГОПРОЧНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Увеличивающаяся с каждым годом потребность в оксидных оптических покрытиях диктует необходимость внедрения эффективных и экспрессных методов контроля их влагопрочности. Испытание влагопрочности оптических покрытий проводится по методике согласно ОСТ 3-1901-85. Выдержка стеклянных изделий, с нанесенными покрытиями в течение 10 сут в среде с относительной влажностью 95 – 98 % (без конденсации влаги) при температуре 40°C сопровождается визуальным контролем нарушений поверхности.

Представляется необходимым усовершенствовать процесс определения влагопрочности оксидных покрытий без повреждений изделий из стекла с учетом имеющихся данных [120, 169, 313].

Для исследования выбраны покрытия на основе оксидов Al, Sc, Ti, Zr и систем  $ZrO_2-Sc_2O_3$  и  $ZrO_2-Y_2O_3$ , полученных с разными скоростями электронно-лучевого испарения таблеток исходных составов. Обработка изделий (призмы из стекла К-8) с нанесенными покрытиями толщиной 0,2 – 0,8 мкм проводилась в расплавах  $C_6H_5COOH$  при температуре 150 – 180°C в течение 5 – 20 мин. Эллипсометрические исследования материала покрытий до и после обработки проводились на эллипсометре ЛЭФ-3М ( $\lambda=0,63$  мкм.) с использованием модели изотропного покрытия на изотропном изделии. Характеристикой качества покрытий являлась относительная плотность, связанная с показателем преломления следующим уравнением (рис. 6.19, 6.20) [120, 169, 313]:

$$p = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{n_2^2 + 2}{n_2^2 - 1}, \quad (6.1)$$

где  $n_1, n_2$  – показатели преломления покрытия и стекла изделия.

Плотность покрытий фиксировалась по изменению оптической толщины. Из представленных на рис. 6.19 зависимостей  $h_{\text{опт}}$  ( $\tau_{\text{обр}}$ ) и визуального

контроля поверхности установлено, что следы травления наблюдались только на покрытиях, для которых  $h_{\text{опт}}$  убывала со временем обработки. При низкой плотности материала покрытий и наличии включений образование гид-

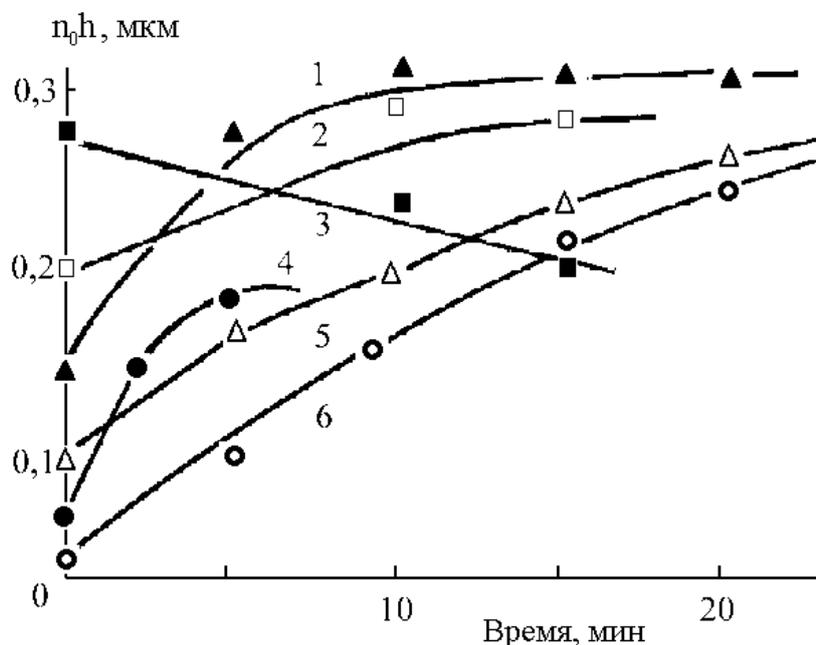


Рис. 6.19 Изменение оптической толщины от времени обработки в расплавах  $C_6H_5COOH$  при  $150^\circ C$  покрытий на основе  $SiO_2$  (1);  $Sc_2O_3$  (2);  $ZrO_2$  (3, 4);  $Al_2O_3$  (5, 6) и скорости нанесения (нм/ мин.) : 20,0 (2,6) ; 30,0 (4, 5); 40,0 (1); 60,0(3)

роксильных групп сопровождается их конденсацией вокруг катионов и гидрированием оксида с выходом последнего в расплав. Это приводит к травлению покрытий, что визуально наблюдается. По степени растравливания можно судить о качестве покрытий.

С повышением  $h_{\text{опт}}$  обеспечивается устойчивость покрытий к разрушению, что связано с образованием наноразмерной структуры и отсутствием гидратации. Неизменность оптических параметров покрытий после обработки в расплавах также можно связать с повышением их химической прочности. В покрытиях на основе оксидных систем и разном соотношении компонент такая обработка сопровождается увеличением показателя преломления или разрушением поверхности. В покрытиях на основе системы  $ZrO_2-Sc_2O_3$

при содержании  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  от 8 до 20 мол.% низкая химическая прочность соответствовала уменьшению их оптической толщины (рис. 6.20). Добавка к  $\text{ZrO}_2$  до 13 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  способствует устойчивости покрытий к гидратации и разрушению.

Проведенные исследования показывают, что разработан эффективный способ определения влагопрочности оксидных оптических покрытий, который состоит в обработке стеклянных оптических изделий в безводной среде-расплаве бензойной кислоты при температуре от 150 до 180°C в течение 5 – 20 мин с последующим контролем эллипсометрическим методом оптической толщины.

Частичная диссоциация молекул воды при выдержке покрытий во

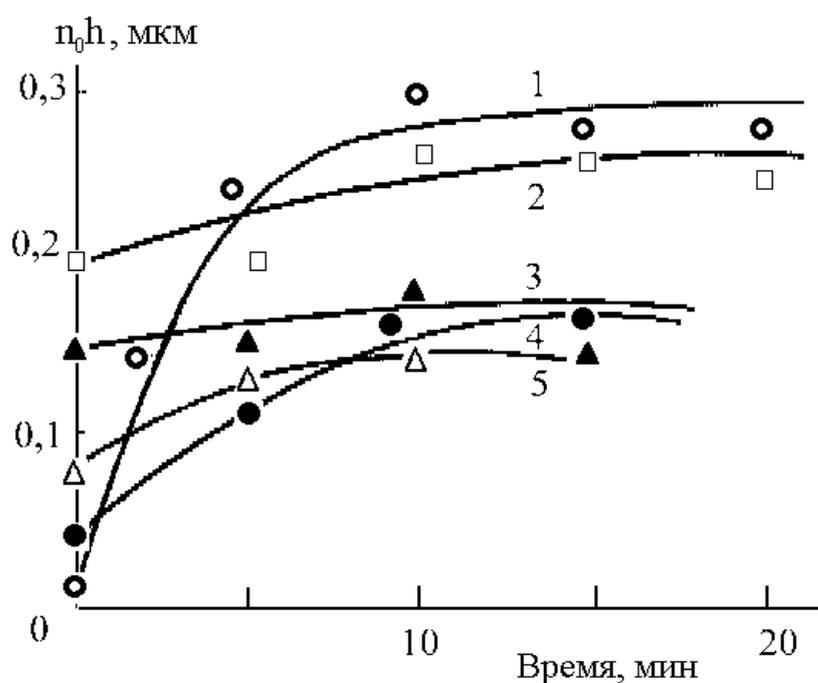


Рис. 6.20 Изменение оптической толщины от времени обработки в расплавах  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  при 150°C покрытий на основе  $\text{ZrO}_2$  с добавлением  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (мол. %): 5 (1); 80(2); 50 (3); 40 (4); 8 (5)

влажной атмосфере приводит к образованию ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Последние, взаимодействуя с поверхностью, образуют слой, препятствующий поступлению протонов в глубь покрытий. При использовании расплавов бензойной

кислоты, являющейся хорошим источником протонов (без ионов  $\text{OH}^-$ ) отсутствует эффект сдерживания внедрения протонов в контролируемое покрытие.

Таким образом, обработка оптических покрытий на изделиях из стекла в безводных расплавах бензойной кислоты приводит к растравливанию оксидов в областях с низкой плотностью и слабой сцепляемостью с несущей поверхностью. При отсутствии растравливания насыщение оксидов протонами сопровождается увеличением оптической толщины покрытий. Разработанный способ определения влагопрочности не вызывает негативных явлений в плотных с высокой адгезией покрытиях и может быть распространен на другие материалы.

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6

1. Представлены экспериментальные результаты по исследованию протонно-гидратационных процессов в результате золь-гель-синтеза оксидных слоев в зависимости от условий формирования пленкообразующих растворов и разных режимов термообработки. Исследовано влияние протонного модифицирования на изменение показателя преломления и прочность оксидных слоев и пленок. Предложен механизм формирования оксидных слоев элементов III–V групп периодической системы, получаемых золь-гель методом, исходя из модели надатомного строения оксидов, заключающейся в последовательном формировании структуры по модульному принципу. При этом модули организованы таким образом, что они сами содержат элементы меньшего размера и служат предшественниками-кирпичиками для модулей более высокого уровня. Процесс самоорганизации и самосборки каждого из иерархических уровней, как правило, сопровождается изменением силы взаимодействия между структурными элементами. Иерархическая структура функционального материала позволяет в рамках единой технологической платформы моделировать и создавать материалы

с множеством новых свойств, изменяя состав и управляя строением субструктур на каждом или нескольких уровнях самосборки.

2. Установлено, что для пленок оксидных систем:  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ ;  $\text{SiO}_2\text{--Ta}_2\text{O}_5$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--TiO}_2$  характерно сохранение закона аддитивности рефрактивных вкладов в показатель преломления составляющих компонент. Профиль показателя преломления изменяется от параболического при равном содержании оксидов до ступенчатого при преобладании одного из компонент.
3. Полученный из золь-гель-периодических растворов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладает всеми свойствами, характерными для наноразмерных структур с блочно-иерархической организацией наноструктурных уровней, и может быть использован в качестве материала матрицы для наноразмерной керамики, а также защитных и диэлектрических покрытий с регулируемой толщиной.
4. С помощью методов эллипсометрии показаны условия перехода от режима протонирования к гидратации и установлена корреляционная зависимость между оптическими параметрами тонкопленочных оксидных покрытий и химической стойкостью от режимов модифицирования в расплавах органических кислот. В пленках с низкой механической прочностью протонирование сопровождается гидратацией и разрушением.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным результатом диссертационной работы являются результаты исследований протоннообменных процессов в тонком слое при обработке кислородно-октаэдрических кристаллов в расплавах органических кислот, водных растворах минеральных кислот, облучении наносекундными ионными пучками и других факторах воздействия.

В диссертационной работе впервые систематизированы результаты исследований приповерхностного протонно-ионного обмена оксидов элементов III–V групп периодической таблицы и связь со структурой и прочностными свойствами кристаллических и аморфных материалов. Рассмотрены закономерности формирования модифицированных слоев путем ориентированной локализации ионов  $H^+$  и образования различных по природе протонсодержащих дефектных центров и их структурного упорядочения. Показаны пути разрушения протонированных материалов и способы их протонно-ионного упрочнения.

Также рассмотрены моделирование и получение наноразмерных структур из пленкообразующих растворов элементов III–IV групп периодической таблицы с уникальными оптическими и механическими свойствами: заданным показателем преломления по толщине слоя, наличием пластической деформации и повышенной гидратационной стойкостью.

Формирование наноразмерных структур и сопутствующее низкоактивационное внедрение многовалентных ионов и атомных частиц связывается с образованием собственных и примесных дефектов с участием ионов водорода и упорядочением их в модулированные наноструктуры с периодическим расположением в тонком протонно-модифицированном слое. Экспериментально показано наличие блочно-иерархически наноструктурных уровней при золь-гель синтезе оксидов, когда в качестве минимального рассеивающего объема рентгеновского излучения берется объем первичной структуры наноблока, обладающего свойствами кристалла.

Полученные в диссертационной работе научные и практические результаты по физико-химическим основам протонно-ионного модифицирования оксидных материалов способствуют формированию современных представлений о закономерностях и механизмах модифицирующего действия протонирования, его влияния на структурные, оптические и физико-химические свойства аниондефицитных оксидов в приповерхностных слоях, конденсированных пленках и массивных телах и могут быть использованы для создания новых перспективных материалов и прогнозирования их оптических, химических и механических свойств.

Теоретические результаты, такие как развитие принципов приповерхностного разупорядочения, разделения и образования микрофаз, развитие новых теоретических и практических основ инструментального контроля приповерхностных измерений и разделение данных от слоя и объема материала, изучение причин сопутствующего протонированию ионного легирования, управление упругими напряжениями и неупругими деформациями в тонкослойных и пленочных материалах являются определенным вкладом в общую теорию наноструктурированных материалов и могут быть использованы для составления учебных программ по соответствующим разделам физики конденсированного состояния.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Значительные изменения оптических и механических свойств протонированных слоев  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  при обработке в расплавах органических кислот и водных растворах  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  со ступенчатой внутренней границей раздела инициируются образованием приповерхностных упорядоченных наноструктур. Используя методы элементного и спектрального анализа, отражающие уровень концентрирования ионов  $\text{H}^+$  на необходимую глубину и распространение волноводного света с высоким наведенным показателем преломления в полученных слоях в сочетании с поляризационной спектроскопией и данными дифракции рентгеновских лучей, тепловых нейтронов и электронной микроскопии позволяют с достаточной степенью надежности выделять экспериментальные результаты приповерхностного слоя от объема материала.

2. Изучением закономерности изменения твердофазных взаимодействий и формирования метастабильных протонсодержащих фаз  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ ,  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$  выявлены основные механизмы проявления протонного модифицирования приповерхностных слоев  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  и тонкопленочных покрытий из оксидов элементов III–V групп с гексагональной плотнейшей упаковкой кислорода при обработке в расплавах органических кислот и водных растворах  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температурах до  $250^\circ\text{C}$ , проявляющееся в:

- протонировании до концентрации  $1,49 \times 10^{22} \text{см}^{-3}$  и глубиной 10 мкм;
- образовании в протонообменном слое упорядоченной протонсодержащей гексагональной подрешетки из периодически распределенных примесных ОН-групп;
- недиффузионным концентрационным профилем распределения ионов  $\text{H}^+$  по толщине слоя;
- образовании двух типов дефектных протонсодержащих центров: локализованных и делокализованных на атомах кислорода кислородной подрешетки;

- наличия сопутствующего приповерхностного легирования одно- и двухвалентными ионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ .

3. Ступенчатый концентрационный профиль распределения ионов  $\text{H}^+$  по толщине протонированных слоев является результатом большого различия коэффициентов диффузии ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{Li}^+$  ( $D_{\text{H}^+} \gg D_{\text{Li}^+}$ ). Высокой подвижности  $\text{H}^+$  в оксидной подрешетке  $\text{LiNbO}_3$  способствует образование непрерывной сетки водородных связей с межкислородными расстояниями  $d_{\text{O}\dots\text{O}} = 0,280 - 0,285$  нм на наклоненных к  $Z$ -оси ребрам октаэдров  $\text{NbO}_6$ .

4. Исследование закономерностей образования протонно-модифицированных слоев при протонной имплантации показало, что облучение пластин  $\text{LiNbO}_3$  наносекундными протонными пучками с высокой плотностью мощности ( $E=120-250$  кэВ;  $I$  до  $80$  А/см<sup>2</sup>,  $t = 20-100$  нс) приводит в зависимости от количества импульсов к увеличению концентрации протонов на глубину до  $2$  мкм без заметных нарушений поверхности и наблюдается формирование отчетливой ступенчатой внутренней границы слой-объем и спаданию концентрации  $\text{H}^+$  в сторону внешней поверхности.

5. Структурными методами исследования показано, что в протонированном слое локализация протонов сопровождается изменением межкислородных расстояний, укрупнением элементарной ячейки и переходом к ромбической фазе. Обладая максимальной кристаллохимической активностью, протоны в соответствии с особенностями эквипотенциальных картин своих неравновесных электростатических полей создают гексагональную решетку. Наблюдаемое на нейтронограммах протонированного  $\text{LiNbO}_3$  возрастание интегральной интенсивности рефлексов (102), (103), (116) связано с упорядочением протонов на атомах кислорода кристаллической решетки исходной фазы. При концентрации протонов  $\geq 2 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup> заметному повреждению подвергаются близкие по ориентации к одной из плоскостей спайности области.

6. Методом ИК поляризационной спектроскопии показано, что локализация ионов  $\text{H}^+$  в двух различных по природе местах в  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  вызывает

поглощение с отличными валентными колебаниями O-H- связей, причем полоса водородно-связанных подвижных центров наиболее сильно проявляется для ориентаций, близких по нормали к плоскостям спайности. Для  $\text{LiNbO}_3$  (104), обработанного в течение 6 ч в расплаве  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  и отожженного при  $240^\circ\text{C}$  в течение 6 ч, широкая полоса с максимумом при  $\sim 3280\text{ см}^{-1}$  имеет значительную интенсивность и ее правое крыло простирается до  $2500\text{ см}^{-1}$ . Это связано с пространственной ориентацией водородно-связанных фрагментов O-H...O параллельно плоскостям спайности.

7. Свойства приповерхностных нарушенных слоев тесно связаны с природой образующихся дефектных центров, возникающих в результате повышенной концентрации вакансий в катионной подрешетке при механической обработке. Методом ядер отдачи установлено частичное протонирование и модифицирование нарушенных слоев в приповерхностной области  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  после механической обработки, облегченное сопутствующим ионным обменом  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  и предпочтительным распространением вдоль плоскости спайности. С помощью метода масс-спектрометрии вторичных ионов показано влияние режимов механической обработки оксидов в протонсодержащих средах на формирование внутренней границы раздела с объемом и сопутствующее протонному модифицированию легирование нарушенных слоев ионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ .

8. Для устранения влияния фазовых переходов и снижения температуры легирования кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  и других оксидов разработана протонно-ионная технология легирования, заключающаяся в обработке в расплавах органических кислот с добавками солей одно – и двух валентных ионов при температуре  $240^\circ\text{C}$ . Установлены кинетические закономерности формирования легированных слоев и природа образующихся протонсодержащих дефектных центров. Исследовано влияние приповерхностного протонно-ионного легирования на модовые спектральные характеристики полученных волноводов и условия формирования внутренней границы с объемом.

9. На основе динамической модели ромбоэдрических перестроек и взаимодействия гексагональной протонной подрешеткой с материнской кристаллической структурой развита картина структурного упорядочения устойчивых потонсодержащих дефектных центров и показаны пути создания объемных субструктур. Из комплексных волноводных, спектральных, рентгено- и нейтронографических исследований определены параметры субструктур в модифицированных слоях протонированных  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  различных ориентаций.

10. На основе развития теории диэлектрических смесей и концепции протонно-ионного модифицирования с использованием дисперсионных уравнений параболических и ступенчатых волноводов показана близкая к расчетным аддитивность рефрактивных вкладов в системах  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$  при получении однослойных и многослойных оксидных покрытий элементов III-V групп периодической таблицы с заданными значениями изменения профиля показателя преломления по толщине от прямоугольного до параболического и способность их при определенных соотношениях компонент к протонированию и модифицированию.

11. Золь-гель синтез, при исключении гидратационных процессов, формирует блочную иерархическую многоуровневую структуру. В  $\text{Al}_2\text{O}_3$  такая многоуровневость приводит к подвижности блоков протонсодержащих структурных элементов на каждом из структурных уровней, повышенной пластичности и, как следствие, понижению температуры его получения.

12. Эффект протонирования зависит от соотношения оксидных компонент и достигает  $2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  в пленках  $\text{TiO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ . В пленках с низкой механической прочностью протонирование сопровождается гидратацией и разрушением, что способствовало созданию экспресс метода контроля их влагопрочности и установления корреляции с механическими прочностными свойствами.

13. Установлено, что протонное модифицирование является кинетически заторможенной стадией гидратации и механо-химического разрушения оксидов, которые развиваются в местах выхода на поверхность плоскостей спайности механически нарушенных участков пленок. Показана картина механо-химического

разрушения модифицированных оксидов различных ориентаций, происходящего посредством выкалывания фрагментов вдоль плоскостей спайности.

14. Достигнутый широкий круг практических результатов при разработке новых тонкослойных и пленочных материалов на основе  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  и оксидов элементов III-V групп периодической таблицы обеспечивается реализацией научных положений работы в области прогнозирования модифицирующего действия приповерхностного протонирования оксидов с гексагональной плотнейшей упаковкой кислорода, управления оптическими и прочностными свойствами, формирования наноструктур, приповерхностного упорядочения и протонно-ионного легирования.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

- ЩГК – щёлочно-галлоидные кристаллы;
- КР – комбинационное рассеяние;
- МСВИ – масс-спектрометрия вторичных ионов;
- РОР – резерфордское обратное рассеяние;
- ОЭС – оже-электронная спектроскопия;
- ВИЭ – вторичная ионная эмиссия;
- ЭСВИ – энергетический спектр вторичных ионов;
- ИК – инфракрасное;
- НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение;
- ЭПР – электронный парамагнитный резонанс;
- ЯМР – ядерно магнитный резонанс;
- ДТА – дифференциально-термический анализ;
- ТСТД – термостимулированные токи деполяризации;
- ПВСЭ – протонно-выделенный структурный элемент;
- НР – наноразмерный;
- ПС – протонсодержащие;
- ПП – показатель преломления;
- ПО – пленкообразующий;
- СЭ – структурный элемент;
- ВЗП – волны зарядовой плотности;
- ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jackel J.L. High  $\Delta n$  optical waveguides in LiNbO<sub>3</sub> thanlium-lithium ion exchange / J.L. Jackel // *Appl. Phys. Lett.* – 1980. – V. 37. – № 8. – P. 739–741.
2. Buckman A.D. Wavegiuding surface demage layer in LiTaO<sub>3</sub> / A.D. Buckman and R.A. Montgelas // *Appl. Opt.* – 1981. – V. 20. – № 1. – P. 6–8.
3. Белюстин А.А. Концентрационное распределение ионов в поверхностных слоях щелочносиликатных стекол, обработанных водными растворами / А.А. Белюстин // *ФХС.* – 1981. – Т.7 – №3. – С. 257–277.
4. Walpita L.M. Optical waveguide dispersion in quantum well structures / L.M.Walpita // *J. Appl. Phys.* – 1986. – V. 24. – Pt. 2. – № 6. – P. 472–474.
5. Gleiter H. Nanocrystalline solids/ H.Gleiter // *J. Appl. Crystallorg.* – 1991. – V.24. – №2. – P.79–90.
6. Плеханов В.П. Протонные процессы в оксидных слоях и пленках (Обзоры по ЭТ. Сер. 6. Материалы. Вып. 1) / В.П.Плеханов, С.Н. Сутулин, Л.А. Осадчев, В.И. Верещагин, А.Н. Сергеев. – М.: ЦНИИ "Электроника", 1988. – 62 с.
7. Lee W.E. Direct observation of structural phase changes in proton-exchanged LiNbO<sub>3</sub> waveguides using transmission electron microscopy/ W.E. Lee, N.A. Sanford, and A.H. Heuer // *J. Applied Physics.* – 1986. – V. 59. – № 8.– P. 2629–2633.
8. Smyth D.M. Defects and order in perovskite-related oxides / D.M.Smyth // *Annual Review of Material Science, Palo Alto, Calif.* – 1955. – V. 15. – P. 329–357.
9. Le Roy E. Structure and structural defects in anion-deficient fluorite related materials. High-resolution electron microscopy / E.Le Roy // *High Temperature Science.* – 1985. – V. 20. – № 2. – P. 183–201.
10. Ганьшин В.А. Оптические свойства ионообменных волноводов в кристаллах LiNbO<sub>3</sub> X- и Y-срезов / В.А. Ганьшин, Ю.Н. Коркишко // *ЖТФ.* – 1984. –Т. 54. – №2. – С. 383–385.
11. Сутулин С.Н. Образование водородных связей в приповерхностном слое ниобата лития / С.Н. Сутулин, А.Н. Сергеев // *Деп. ВИНТИ. Черкассы.* – 1988. –

№414. – 9с.

12. Анацкая Н.И. Разрушение пленок тугоплавких оксидов (Обзоры по ЭТ.Сер. 6. Материалы. Вып. 3) / Н.И. Анацкая, А.Н. Сергеев, Ю.В. Гостищева и др. – М.: ЦНИИ "Электроника", 1982. – 52 с.
13. Gleiter H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives /H. Gleiter // Z. Metall K. – 1995. – V. 86. – №2. – P.78–83.
14. Rice C.E. Structural changes with composition and temperature in rhombohedral  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  / C.E. Rice and I.L. Jackel // Material Research Bulletin. – 1984. – V. 19. – № 5. – P. 591–597.
15. Canali C. Effects of water vapor on refractive index profiles in  $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$  planar waveguides / C. Canali, C. De Bernardi, M. De Sario, A. Loffredo, G. Mazzi, and S. Morasca // J. Lightwave Technology. – 1986. – V.4. – №7. – P.951–955.
16. De Micheli M. Crystalline and optical quality of proton-exchanged waveguides / M. De Micheli, D.B. Ostrowsky, J.P. Baretty, C. Canali, A. Carnera, G. Mazzi and Papuchon // J. Lightwave Technology. – 1986. – V. 4. – № 7. – P. 743–745.
17. Vormann H. Hydrogen as origin of thermal fixing in  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  / H. Vormann, G. Weber, S. Kapphan, and E. Krätzig // Solid State Commun. – 1981. – V.40. – № 5. – P. 543–545.
18. Shibata N. Physical solubility and activation energy for molecular hydrogen diffusion into an optical fiber / N. Shibata, K. Noguchi, N. Uesugi and S. Seikai // Jap. J. Applied Physics. – 1985. – V. 24. – Part 2. – № 3. – P. 196–198.
19. Höchli U.T. Stabilisation of polarized clusters in  $\text{KTaO}_3$  by Li defects: formation of polar glass / U T Hochli, H E Weibel and L A Boatner // J. Physics C: Solid State Physics. – 1979. – V. C12. – № 14. – P. 563–567.
20. Chen Y. Charge and mass transfer involving hydrogen in  $\text{MgO}$  crystals. Thermodynamically reduced at high temperature / Y. Chen, R. Gonzalez, O. E. Schowand and G. P. Summers // Physical Review. – 1983. – V. B27. – № 2. – P. 1276–1282.
21. Сергеев А.Н. Тугоплавкие оксиды и их соединения в тонком слое / А.Н. Сергеев. – Томск: Изд-во ТГУ, 1989. – 300 с.
22. Серебренников В.В. Пленки редкоземельных металлов и их соединений /

- В.В. Серебренников, Г.Н. Якунина, А.Н. Сергеев // Электронная техника. Серия «Материалы». – 1981. – №12. – С. 3–14.
23. Соловьева А.Е. Изучение условий образования анионных вакансий в поликристаллическом  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  / А.Е. Соловьева, Р.Р. Швангирадзе, К.К. Артемова, Л.А. Чатова // Изв. АН СССР. Неорг. мат. – 1979. – Т. 15. – №5. – С. 838–841.
24. Соловьева А.Б. Изучение условий образования анионных вакансий в поликристаллической  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / А.Б. Соловьева, Р.Р. Швангирадзе // Изв. АН СССР. Неорг. мат. – 1977. – Т. 13. – №9. – С. 1633–1635.
25. Spitsyn V.L. Effect of ambient atmosphere on defect generation in MgO during mechanical activation / V.L. Spitsyn, U. Steinike, L.I. Barsova et al. // Cryst. Res. And Technol. – 1986. – V.21. № 4. – P. K58–K61.
26. Gonzales R. Optical properties of CaO crystals containing hydrogen / R.Gonzales, G.P. Sumner and Y. Ann // Physical Review B: Condens. Matter.– 1984. – V. 30. – №4. – P. 2112–2116.
27. Orera V.M. Optical detection of a hydrogen complex responsible for the F phosphorescence in thermochemically reduced MgO crystals / V.M. Orera and Y. Chen // Physical Review B: Condens. Matter.– 1987. – V. 36. – №11. – P. 6120–6124.
28. Сергеев А.Н. ИК спектроскопическое исследование  $\text{OH}^-$  групп в  $\text{H}^+:\text{LiNbO}_3$  / А.Н. Сергеев, С.Н. Сутулин, В.И. Верещагин // Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1990. – Т.25. – С. 1923–1925.
29. Anderson I.S. On infinitely adaptive structure / I.S. Anderson // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1973. – № 10. – P. 1107–1115.
30. Рис А. Агрегация дефектов в химии твердого состояния / А Рис // Физические методы исследования и свойства неорганических соединений. – М.: Мир, 1970. – С. 371–392.
31. Crolker A.G. Close packed clusters of live substitutional point defects in cubic crystals / A.G. Crolker // Cryst. Lattice defects. – 1984. – V. 7. – № 4. – P. 239–246.
32. Lori A. Proton-exchanged lithium niobate planar-optical waveguides: chemical and optical properties and room-temperature hydrogen isotopic exchange reaction / A. Lori, R.M. De La Rue and I.M. Winfield // J. Appl. Phys. – 1987. – V. 61. – №1. – P.

64–67.

33. Сергеев А.Н. Низкотемпературное протонно-ионное легирование оксидных кристаллов и стекол (Обзоры по электронной технике. Серия 6. Материалы. Выпуск 3) / А.Н. Сергеев, Н.Н. Никитенков, Ю.В. Бородин, О.М. Колесников, М.А. Иголинская. – М.: ЦНИИ "Электроника", 1993. – 54с.
34. Губанов В.А. Электронная структура кислородно-вакансионных дефектов в диоксиде кремния / В.А. Губанов, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортков и др. // ЖПС. – 1988. – Т. 49. – №1. – С. 97–102.
35. Duen Ho Fat. Electron energy levels in lithium niobate resulting from oxides vacancies / Ho Fat Duen // Phys. Status Solidi. – 1981. – №2. – P.793–806.
36. Раджабов Е.А. Заряженные центры кислород – вакансия в кристаллах  $KCl:OH^-$  и  $LiF:OH^-$  / Е.А. Раджабов // Оптика и спектроскопия. – 1988. – Т. 65. – №5. – С. 1091–1095.
37. Radzhabov E. Optical properties of oxygen-vacancy centers in fluorite / E. Radzhabov and P. Figure // Phys. Status Solidi. – 1986. – В 136. – №1. – P. 55–59.
38. Kappers L.A. Oxygen vacancies in lithium tantalate / L.A. Kappers, K.L. Sweeney, L.E. Halliburton // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 1985. – V. 31. – № 10. – P. 6792–6794.
39. Sweeney K.L. Point defects in Mg-doped lithium niobate / K.L. Sweeney, L.E. Halliburton, D.A. Bryan, R.R. Rice, R. Gerson and H.E. Tomaschke // J. Appl. Phys. – 1985. – V.57. – № 4. – P. 1036–1044.
40. Sweeney K.L. Oxygen vacancies in lithium niobate / K.L. Sweeney, L.E. Halliburton // Applied Physics Letters. – 1983. – V. 43. – № 4. – P. 336–338.
41. Bernhardt H.I. The polaron character of coloration centres in  $LiNbO_3$  / H.I. Bernhardt // Phys. Stat. Sol. (a). – 1979. – V. 54. – №2. – P. 597–603.
42. Jhans H. Optical properties of reduced  $LiNbO_3$  / H. Jhans, I.M. Honig and C.H.R. Rao // J. Phys C.: Solid State Phys. – 1986. – V. C19. – №19. – P. 3649–3658.
43. Holgeon E.R. Oxygen vacancy centres induced by electron irradiation in  $LiNbO_3$  / E.R. Holgeon, F. Agullo-Lopes // Solid State Commun. – 1987. – V. 64. – №6. – P. 965–968.

44. Atabekyan R.R. Accumulation kinetics of F and F<sup>+</sup> centres in electron-irradiated corundum / R.R. Atabekyan, R.K. Ezoyan V.A. Gevorkyan and V. L. Vinetskii // *Cryst. Lattice Defects and Amorph. Mater.* – 1987. – V. 14. – №2. – P. 155–163.
45. Atabekyan R.R. Photostimulated electron redistribution between F and F<sup>+</sup> centres in corundum / R.R. Atabekyan, R.K. Ezoyan V.A. Gevorkyan and V. L. Vinetskii // *Phys. Status Solidi.* – 1985. – V. B 129. – №1. – P. 321–329.
46. Yamase T. Involvement of hydrogen-bonding protons in delocalisation of the paramagnetic electron in a single crystal of photoreduced decatungstate / T. Yamase // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1967. – №7. – P. 1597–1604.
47. Стоутхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах / А.М. Стоутхэм. – М.: Мир, 1978. – Т. 2. – 354 с.
48. Мысовский С.Н. Электронная структура и оптические переходы кислородных центров в кристаллах KCl и LiF / С.Н. Мысовский, А.И. Непомнящих, А.Л. Глютер // *Оптика и спектроскопия.* – 1987. – Т. 64. – №1. – С. 129–134.
49. Hussain A.R.O. Model calculation for H<sup>-</sup> impurity centres in alkali halides / A.R.O. Hussain and M.I.L. Sangster // *J. Phys.C: Solid State Phys.* – 1986. – V. C 19. – № 19. – P. 3535–3547.
50. Солунский В.И. Приповерхностные особенности диффузионных распределений <sup>22</sup>Na и <sup>36</sup>Cl в монокристаллах NaCl / В.И. Солунский, М.М. Лапкис, Н.Г. Лануберг // *Укр. физ. ж.* – №1. – С. 71–78.
51. Фролова М.Н. Преобразование волноводного света в планарных детектирующих структурах / Фролова М.Н., А.Н. Сергеев // *Изв. вузов, Физика.* – Томск: 1983. – Деп. в ВИНТИ № 8547А–88–33.
52. Orera V.M. Dynamical features of a hydrogen-lithium complex in MgO-Li studied by EPR / V.M. Orera and M.L. Sanjuyan // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* – 1986. – V.33. – № 5. – P. 3059–3063.
53. Boldu I.L. Axial sites of Ni<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup> in MgO:Li, Ni single crystals / I.L. Boldu, R.I. Gleason and M. Georgiev // *Phys. Rev.* – 1985. – V. B32. – № 11. – P. 7043–7047.
54. Палатников М.Н. Радиационная стойкость нелинейно-оптических кристаллов ниобата лития, легированных Y, Gd и Mg / М.Н. Палатников, И.Н. Ефремов,

- Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, В.Т. Калинин // Неорг. материалы. – 2013. – Т.49. – №8. – С. 880–884.
55. Сороча В.В. Упругие и пьезоэлектрические свойства  $\gamma$ -облученных и восстановленных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  / В.В. Сороча, Н.Н. Хромов // ФТТ. – 1977. – Т.19. – №2. – Р. 6380–6400.
56. Bremer T. Depth profiling of magnesium and titanium doped  $\text{LiNbO}_3$  waveguides / T. Bremer, P. Hertel, S. Oelschig, R. Sommerfeldt, W. Heiland // Thin Solid State. – 1983. – V.175. – № 11. – Р. 235–239.
57. Фам Май Ан. Исследование физических аномалий в монокристаллах  $\text{LiNbO}_3$ : дис. ...канд. физ.-мат.наук: 01.04.04 / Фам Май Ан. – Волглград, 2014. – 100 с.
58. Кузьминов Ю.С. Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики / Ю. С. Кузьминов. – М.: Наука, 1975. – 224 с.
59. Воскресенский В.М. Моделирование кластерообразования в нелинейнооптическом кристалле ниобата лития / В.М. Воскресенский, О.Р. Стародуб, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Б.Н. Маврин // Кристаллография. – 2011. – Т. 56. – №2. – С. 246–251.
60. Крук, А. А. Структурный беспорядок и оптические процессы в кристаллах ниобата лития с низким эффектом фоторефракции: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Крук Александр Александрович. – Апатиты, 2015. – 168 с.
61. Чуфырев, П.Г. Спектры комбинационного рассеяния света фоторефрактивный эффект и структурное упорядочение монокристаллов ниобата лития разного состава : дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Чуфырев Павел Геннадьевич. – Апатиты, 2007. – 112 с.
62. Iyi N. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions / N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, K. Yamamoto, T. Hayasi, H. Asano and S. Kimura // J. Solid State Chem. – 1992. – V. 101. – P. 340–352.
63. Bergman J.G. Curie temperature, birefringence, and phase-matching temperature variations in  $\text{LiNbO}_3$  as a function of melt stoichiometry / J.G. Bergman, A. Ashkin, A.A. Ballman, J.M. Dziedzic, H.J. Levinstein, R.G. Smith // Appl. Phys. Lett. –1968. –

V. 12. – № 3. – P. 92–94.

64. Lerner P. Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium / P. Lerner C. Legras, J.P. Dumas // *J. Cryst. Growth.* – 1968. – V. 3. – № 4. – P. 231–236.

65. Carruthers J.R. Nonstoichiometry and crystal growth of lithium niobate / J.R. Carruthers, G.E. Peterson, M. Grasso, P.M. Bridenbaugh // *J. Appl. Phys.* – 1971. – V. 42. – № 5. – P. 1846–1851.

66. Палатников М.П. Совершенство кристаллической структуры и особенности характера образования ниобата лития / М.П. Палатников, Н.В. Сидоров, С.Ю. Стефанович, В.Т. Калинин // *Неорг. материалы.* – 1998. – Т. 34. – № 8. – С. 903–910.

67. Fay H. Dependence of Second-Harmonic Phase-Matching Temperature in LiNbO<sub>3</sub> Crystals on Melt Composition / H. Fay, W.J. Alford, H.M. Dess // *Appl. Phys. Letts.* – 1968. – V. 12. – P. 89–92.

68. Kovacs L. Transmission electron microscope studies of crystalline LiNbO<sub>3</sub> / L. Kovacs, V. Szalay and R. Capeletti // *Solid State Commun.* – 1984. – V. 52. – №12. – P. 1029–1031.

69. Kovacs L. Density measurements on LiNbO<sub>3</sub> crystals confirming Nb substitution for Li / L. Kovacs and K. Polyar // *Cryst. Res. and Technol.* – 1986. – V. 21. – №6. – P. K101–K104.

70. Bollmann W. Diffusion of hydrogen (OH<sup>-</sup> ions) in LiNbO<sub>3</sub> crystals / W. Bollmann // *Phys. Status Solidi.* – 1987. – V. A 104. – №2. – P. 643–648.

71. Bollmann W. Incorporation and mobility OH<sup>-</sup> ions in LiNbO<sub>3</sub> crystals / W. Bollmann, H.I. Stohr // *Phys. Status Solidi.* – 1977. – V. 39. – №2. – P. 477–489.

72. Betts G.E. Effects of water vapor on modes in Ti: LiNbO<sub>3</sub> planar waveguides / G.E. Betts, W.S.C. Chang, S. Fozouhar // *Appl. Phys. Lett.* – 1984. – Vol.45. – N3. – С. 207-209.

73. Бурицкий К.С. О влиянии паров воды на изменение показателя преломления поверхностного слоя LiNbO<sub>3</sub> при высокотемпературном отжиге / К.С. Бурицкий, В.А. Черных // *Квант. электрон.* – 1988. – Т.15. – №3. – С. 640–642.

74. Abrahams S.C. Defect Structure Dependence on Composition in Lithium Niobate

- / S.C. Abrahams and P. Marsh // *Acta Cryst.* – 1986. – V. B42. – P 61–68.
75. Zotov N. Cation substitution models of congruent  $\text{LiNbO}_3$  investigated by X-ray and neutron powder diffraction / N. Zotov, H. Boysen, F. Frey, T. Metzger and E. Born // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1994. – V. 55. – P. 145–152.
76. Leroux Ch. Investigation of correlated defects in non-stoichiometric lithium niobate by high resolution electron microscopy / Ch. Leroux, G. Nihoul, G. Malovichko, V. Grachev and C. Boulesteix // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1998. – V. 59. – P. 311–319.
77. Donnerberg H. Computer-simulation studies of intrinsic defects in  $\text{LiNbO}_3$  crystals / H. Donnerberg, S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow and O.F. Schirmer // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V. 40. – P. 11909–11916.
78. DeLeo G.G. Electronic structure of an oxygen vacancy in lithium niobate / G.G. DeLeo, J.L. Dobson, M.F. Masters and L.H. Bonjack // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37. – P. 8394–8400.
79. Сандлер В.А. Диэлектрические кристаллы: симметрия и физические свойства: учебное пособие. Часть 2. / В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров, Н.М. Палатников. – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2010. – 175 с.
80. Feng S. Empirical calculations of the formation of intrinsic defects in lithium niobate / S. Feng, Q. Jin, B. Li and Z. Guo // *J. Cond. Mat.* – 2000. – 12. – P. 11–16.
81. Holmes R.J. The effect of boule compositional variations on the properties of  $\text{LiNbO}_3$  electro-optic devices – an interpretation from defect chemistry studies / R.J. Holmes and W.J. Minford // *Ferroelectrics.* – 1987. – V 75. – P. 63–70.
82. Schirmer O.F. Electron small polarons and bipolarons in  $\text{LiNbO}_3$  / O.F. Schirmer, M. Imlau, C. Merschjann and B. Schoke // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2009. – V. 21, № 12. – P. 123201.
83. Nassau K. Stacking fault model for stoichiometry deviation in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  and the effect on the Curie temperature / K. Nassau and M.E. Lines // *J. Appl. Phys.* – 1970. – V. 41. – P. 533–537.
84. Wilkinson A.P. The Defect Structure of Congruently Melting Lithium-Niobate / A.P. Wilkinson, A.K. Cheetham and R.H. Jarman // *J. Appl. Phys.* – 1993. – V. 74. – № 5. – P. 3080–3086.

85. Сидоров Н.В. Микро- и наноразмерные неоднородности структуры в кристаллах ниобата лития разного состава и их влияние на эффект фоторефракции / Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, В.Т. Калинин // Материалы Междунар. науч. конф. “Оптика кристаллов и наноструктур”. – Хабаровск. –2008. – С. 62.
86. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно оптический кристалл ниобата лития / Ю.С. Кузьминов. – М.: Наука, 1987. – 262 с.
87. Бурачас С.Ф. Влияние кластерных дефектов переменного состава на оптические и радиационные характеристики оксидных кристаллов / С.Ф. Бурачас, А.А. Васильев, М.С. Ипполитов // Кристаллография. – 2007. – Т. 52. – № 6. – С. 11–15.
88. Shiozaki Y. Powder neutron diffraction study of  $\text{LiNbO}_3$  / Y. Shiozaki and T. Mitsui // J. Phys. Chem. Solids. – 1963. – №24. – P. 1057–1061.
89. Abdi F. Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure  $\text{LiNbO}_3$  and its relationship to optical properties /F. Abdi, M.D. Fontana, M. Aillerie, P. Bourson // J. Applied Physics A. – 2006. – V. 83. – № 3. – P. 427–434.
90. Воскресенский В. М. Моделирование кластерообразования в нелинейнооптическом кристалле ниобата лития / В.М. Воскресенский, О.Р. Стародуб, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Б.Н. Маврин // Кристаллография. – 2011. Т. 56. – № 2. – С.246–251.
91. Пальгуев С.Ф. Высокотемпературные протонные твердые электролиты / С.Ф. Пальгуев. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 82 с.
92. Smyth D.M. Defects and transport in  $\text{LiNbO}_3$  / D.M. Smyth // Ferroelectrics. – 1983. V. 50. – P.93–102.
93. Smyth D.M. Defect chemistry of  $\text{LiNbO}_3$  /D.M. Smyth // ISAF 86: Proc.6 IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelec. – Bethlem, PA. – 1986. – P.115–117.
94. Peterson G.E.  $^{93}\text{Nb}$  NMR Linewidths in Nonstoichiometric Lithium Niobate / G.E. Peterson, A. Carnevale // J. Chem. Phys. – 1972. – V. 56. – P. 4848–4851.
95. Grachev V. Structures of point defects in lithium niobate / V. Grachev, G. Malovichko and O. Schirmer // Ukr. J. Phys. – 2004. – V. 49. – N 5. – P. 438-447.
96. Ахмадуллин И.Ш. Электронная структура глубоких центров в  $\text{LiNbO}_3$  / И.Ш. Ахмадуллин, В.А. Голенищев-Кутузов, С.А. Мигачев // ФТТ. – 1998. – Т. 40.

– № 6. – С. 1109–1116.

97. Gonzales R. Substitutional  $\text{H}^-$ -ion vibrations in the alkaline-earth oxides reduced at high temperature / R. Gonzalez, Y. Chen and M.M. Mostoller // *Physical Review B*. – 1981. – V. B24. – N 12. – P. 6862–6869.

98. Frend F. The Infrared Spectrum of  $\text{OH}^{\text{th}}$  compensated defect sites in C-doped MgO and CaO single crystals / F.Frend and H. Wengeler // *Physica and Chemistry of Solids*. – 1982. – V. 43. – № 2. – P.129–131.

99. Chen Y. On refractory oxide crystals for continuous-wave tunable lasers / Y. Chen and R. Gonzales // *Optics Letters*. – 1985. – V. 10. – № 6. – P. 276–278.

100. Boas Jonh P. Correlation of EPR and thermoluminescence in crystals of highly colored CaO:Mg: Involvement of a center containing hydrogen ions / Jonh P.Boas and John R.Pilbrow // *Physical Review*. – 1985. –V.B32. – № 12. – P. 8258–8263.

101. Porzeca E. Correlation between "A" band and absorption in the N.I.R.in natural  $\text{SiO}_2$  irradiated by electrons / E.Porzeca // *Solid State Communications*. – 1969. – V. 7. – № 13. – P.961–964.

102. Qiu S.L. Interaction of  $\text{H}_2\text{O}$  with a high-temperature superconductor / S. L. Qiu, M. W. Ruckman, N. B. Brookes, P. D. Johnson, J. Chen, C. L. Lin and Myron Strongin // *Physical Review*. – 1988. – V. B37. – N 7. – P. 3747–3750.

103. Вольфрам Т. Поверхностные состояния и хемосорбция на перовскитах с d-зоной. Теория хемосорбции / Т. Вольфрам, С. Эллиалтиоглу; под общ. ред. Дж. Смита. – М.: Мир, 1983. – С. 211–255.

104. Анимица, И. Е. Высокотемпературные протонные проводники на основе перовскитоподобных сложных оксидов со структурным разупорядочением кислородной подрешетки: дис. ... док. хим. наук: 02.00.04 / Анимица Ирина Евгеньевна. – Екатеринбург, 2011. – 303 с.

105. Kovacs L. Stoichiometry dependence of the  $\text{OH}^-$  absorption band in  $\text{LiNbO}_3$  crystals / L. Kovacs, V. Szalay, R. Capelletti // *Solid State Communications*. 1984. – V. 52. – №12. – P. 1029–1031.

106. Власов А.Н. Комплексы типа: Два иона примеси – вакансия в твердых растворах  $\text{La}_2\text{O}_3$ -окисел редкоземельного элемента / А.Н. Власов // *Кристаллография*.

–1978. – Т. 23. – № 6. – С. 1278–1279.

107. Engstrom H. Infrared spectra of hydrogen isotopes in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  / H. Engstrom, J.B. Bates, J.C. Wang and M.M. Abraham // *Physical Review*. – 1980. – V. B21. – № 4. – P. 1520–1526.

108. Weber G. Spectroscopy of the O–H and O–D stretching vibrations in  $\text{SrTiO}_3$  under applied electric field and uniaxial stress / G. Weber, S. Kapphan, and M. Wöhlecke // *Physical Review*. – 1986. – V. B34. – № 12. – P. 8406–8417.

109. Owrutsky I.C. Summary of physical properties and crystal structure  $\text{BaTiO}_3$  / I.C. Owrutsky // *J. Chemical Physics*. – 1985. – V. 83. – № 11. – P. 5338–5341.

110. De Sario M.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{LiNbO}_3$  waveguide fabrication in the presence of water vapors / M. De Sario, M.N. Armenise, C. Canali, A. Carnera, P. Mazzoldi and G. Celotti // *J. Appl. Phys.* – 1985. – V. 57. – № 5. – P. 1482–1488.

111. Ketchum J.L. Vacuum annealing effects in lithium niobate / J.L. Ketchum, K.L. Sweeney, L.E. Halliburton and A.F. Armington // *Physics Letters*. – 1983. – V. 94A. – № 9. – P. 450–453.

112. Макагун В.Н. Химия неорганических гидратов / В.Н. Макагун. – Минск: Наука и техника, 1985. – 256 с.

113. Макагун В.Н. О связи между энтальпией процесса переноса протона и энергией водородной связи в твердых гидратах / В.Н. Макагун, И.И. Уголев, А.К. Потапович // *ДАН СССР*. – 1977. – Т. 232. – № I. – С. 128–130.

114. Соколов Н.Д. Динамика водородной связи. - В кн.: Водородная связь. / Н.Д. Соколов. – М.: Наука, 1981. – С. 63–88.

115. Bates J.B. Infrared spectral properties of hydrogen deuterium and tritium in  $\text{TiO}_2$  / J.B. Bates and R.A. Perkins // *Physical Review*. 1977. – V. B16. – № 8. – P. 3713–3722.

116. Knotek. M.L. Characterization of hydrogen species on  $\text{TiO}_2$  by electron-stimulated desorption / M.L. Knotek. // *Surface Science*. – 1980. – V. 91. – № 1. – P. 17–22.

117. Bates J.B. Mechanism for hydrogen diffusion in  $\text{TiO}_2$  / J.B. Bates, J.C. Wang, and R. A. Perkins // *Physical Review*. – 1979. – V. B19. – № 8. – P. 4130–4139.

118. Rothen F. Mechanical equilibration of conformal crystals / F. Rothen and P. Pieranski // *Phys. Rev.E.* – 1996. – V.53. – №3. – P.2828–2842.
119. Сергеев А.Н. Геометрическое моделирование структуры сверхпластичной конструкционной керамики / А.Н. Сергеев, С.В. Руднев, В.Г. Бамбуров и др. // *Докл. АН СССР.* – 1995. – Т.341. – №4. – С.499–501.
120. Бородин Ю.В. Наноконпозиционные структуры в тонком слое. Монография / Ю.В. Бородин, М.Э. Гусельников, А.Н. Сергеев – Томск, Изд-во ТПУ, 2007. – 104 с.
121. Rice C.E. The structure and properties of  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  / C.E. Rice // *J. of Solid State Chemistry.* – 1986. – V. 64. – № 2. – P. 188–199.
122. Пиментел Дж. Водородная связь / Дж. Пиментел, О. Мак-Улеллан. – М.: Мир, 1964. – 462 с.
123. Campari A. Strain and suffice damage induced by proton exchange ion Y-cut  $\text{LiNbO}_3$  / A. Campari, C. Ferrari, G. Mazzi, C. Summonte, S.M. Al-Shukri, A. Dawar, R.M. De La Rue and A.C.G. Nutt // *J. Applied Physics.* – 1985. – V. 58. – № 12. – P. 4521–4524.
124. Rice C.E. Measurement of deuterium concentration profile in a deuterium-exchanged  $\text{LiNbO}_3$  crystal / C. E. Rice, J. L. Jackel and W. L. Brown // *J. of Applied Physics.* – 1985. – V. 57. – № 9. – P. 4437–4440.
125. Hengnan Zhou. Study of anomalies near  $75^\circ\text{C}$  in  $\text{LiNbO}_3$  by X-ray diffraction / Zhou Hengnan, Shen Huimin, Yuan Fang, Qiu Dirong and Wang Yening // *Chinese J. Physical Letters.* – 1986. – V. 3. – № 8. – P. 373-376.
126. Kaminov O.P. Crystallographic and electro-optical properties of cleaved  $\text{LiNbO}_3$  / O.P. Kaminov / O.P. Kaminov // *J. Applied Physics.* – 1980. – V. 51. – № 8. – P. 4379–4384.
127. Уэллс А. Структурная неорганическая химия/ А. Уэллс. Т. 2. – М.: Мир, 1987. – С. 191–192.
128. Hibino T. Characterisation of proton in Y-doped  $\text{SrZrO}_3$  polycrystal by IR spectroscopy / T. Hibino, H. Mizutani, T. Yajima and H. Iwahara // *Solid State Ionics.* – 1992. – V.58.– N1-2. – P.85–88.

129. Тимохин В.М. ЯМР-спектры и трансляционная диффузия протонов в кристаллах с водородными связями / В.М. Тимохин, В.М. Гармаш, В.П. Тарасов // Физика твердого тела. – 2015. – Т.57. – № 7. – С. 1290–1293.
130. Bellamy L.J. A simple relation ship between the infra-red stretching frequencies and the hydrogen bond distances in crystals / L.J. Bellamy and A.J. Owen // Spectrochimica Acta. – 1969. – V. A25. – № 2. – P. 329–333.
131. Ставицкая Г.П. Строение и колебательный спектр ОН-иона в кристаллах основных и амфотерных гидроксидов. Изолированный ион  $\text{OH}^-$  и ионы  $\text{OH}^-$  в кристаллах основных гидроксидов / Г.П. Ставицкая, Я.И. Рыскин // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1987. – Т. 23. – № 6. – С. 869–879.
132. Рыскин Я.И. Неподеленные пары электронов в кристаллохимии гидроксилсодержащих соединений: Колебательные спектры и структура основных гидроксидов. - В кн.: Колебания окисных решеток / Я.И. Рыскин, Г.П. Ставицкая.– Л.: Наука, 1980. – С. 198–227.
133. Klekamp A. Electron bombardment induced desorption of oxygen from  $\text{LiNbO}_3$  / A. Klekamp, H. Donnerberg, W. Heiland and K.J. Snowdon // Surface Sci. – 1988. – V. 200. – № 1. – P. L465–L496.
134. Трохимец А.И. Валентные колебания иона  $\text{OH}^-$  в кристаллах основных гидроксидов / А.И. Трохимец // Журнал прикладной спектроскопии. –1983. – Т. 39. – №3. – С. 450–451.
135. Bremer T. SIMS investigation of iron profiles in  $\text{LiNbO}_3:\text{Ti}$  waveguides / T. Bremer, W. Heiland, A. Klekamp // Phys. Status Solidi.–1988.– V.A 105.–№1.–P.17–20.
136. Верещагин В.И. Низкотемпературное модифицирование в приповерхностном слое кристаллов / В.И. Верещагин, С.Н. Сутулин, А.Н. Сергеев // В сб. Физика диэлектриков. Диэлектрики в экстремальных условиях: сб. – Томск, 1988. – Т. 5 – С. 163–164.
137. Sanford N.A. Secondary-ion mass spectroscopy characterization of proton-exchanged  $\text{LiNbO}_3$  waveguides / N.A. Sanford and W.C. Robinson // Jpt. Lett. –1985. – V. 10. – M4. – С. 190–192.

138. Canali C. Structural characterization of proton exchanged  $\text{LiNbO}_3$  optical waveguides / C. Canali, A. Carnera, G. Della Mea, P. Mazzodi, S.M. Al Shukri, A.C.G. Nutt and R.M. De La Rue // *J. Appl.Phys.* – 1986. – V. 59 – № 8. –P. 2643–2649.
139. Барбашов С.В. Образование слоя с нагруженной стехиометрией при ионном облучении КСl и его регистрация методом ВИМС / С.В. Барбашов, Л.Е. Стыс // *Поверхность: Физ., хим., мех.* – 1990. – № 12. – С. 155–157.
140. Черепин В.Т. Ионный зонд / В.Т.Черепин. –Киев: Наукова думка, 1980. –327 с.
141. Никитенков Н.Н. Процессы при ионном распылении поверхности твердых тел и энерго-масс-спектроскопия вторичных ионов: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.04 / Никитенков Николай Николаевич – М., 2007. – 37 с.
142. Чернов И.П. Анализ содержания водорода и гелия методом ядер отдачи / И.П. Чернов, В.Н. Шадрин. –М.: Энергоатомиздат, 1988. – 128с.
143. Сергеев А.Н. ICS-моделирование роста и деформации кристаллов минералов / А.Н. Сергеев, С.В Руднев.–Томск: Изд-во Том. ун-та, 1994. – 210 с.
144. Сергеев А.Н. Низкотемпературное протонное модифицирование оксидов в тонком слое / А.Н. Сергеев, В.Г. Бамбуров, Г.П. Швейкин. – Свердловск: Изд-во ин-та химии УрО АН СССР, 1989. – 74 с.
145. Fink D. Surface precipitation of natural and ion-implanted lithium and boron in metals / D. Fink // *Mater. Sci Eng.A.* – 1989. – V. 115. –№ 1. – P. 89–95.
146. Углов В. В. Методы анализа элементного состава поверхностных слоев :пособие для студентов спец. 1-31 04 01 «Физика (по направлениям)»и 1-31 04 02 «Радиофизика» / В. В. Углов, Н. Н. Черенда, В. М. Анищик. – Минск : БГУ, 2007. – 167 с.
147. Bursill L.A. Electron beam sensitivity of doped and proton-exchanged lithium niobate ( $\text{LiNbO}_3$  Fe, Ti, H) / L.A. Bursill and In Lin Peng // *Ferroelectrics.* – 1988. – V. 77. – № 1. – P. 81–89.
148. Canali C. Steplike refractiv-index increase induced in planar  $\text{Ti:LiNbO}_3$  waveguides diffused in  $\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  atmosphere / C. Canali, C. De Bernardi, M. De Sario, A. D'Orazi and S. Morasca // *Appl. Opt.* –1988. –V. 27. – №19. – P. 3957–3958.

149. Бурицкий К.С. Исследование волноводов / К.С. Бурицкий, Е.М. Золотов, В.А. Черных // Письма в ЖТФ. – 1983. – Т.9. – №2. – С. 72–75.
150. Goto N. Characterization of proton-exchange and annealed LiNbO<sub>3</sub> waveguides with pyrophosphoric acid / N. Goto and Gar Lam Yip // Appl. Opt. – 1989. – V. 28. – №1. – P. 60–65.
151. Воеводин В.Г. Получение и исследование волноводов / В.Г. Воеводин, А.Н. Морозов, И.М. Винокурцева // Письма в ЖТФ. – 1987. – Т.13. – №19. – С. 1177–1179.
152. Бурдель К.К. Спектроскопия обратного рассеяния при исследовании поверхности твердых тел / К.К. Бурдель, Н.Г. Чеченин. – Итоги науки и техники. Сер. Пучки заряжен. частиц и тв. тела. – Т.1. – М.: 1990. – С. 39–93.
153. Кривобоков В.П. Исследование методом ядерного гамма-резонанса ультрадисперсионных частиц железа, полученных электрическим взрывом проводников / В.П. Кривобоков, О.Л. Хасанов, В.А. Ча // Ядерно-физические методы и их приложение для анализа состава веществ. – М., 1985. – № 10. – С. 84–88.
154. Ruy H. De. Quantification of Auger depth profiles by means of Rutherford backscattering spectrometry / H. De. Ruy, P. Saliot and R. Pantel // Z. Anal. Chem. – 1989. – № 4–5. – P. 331–332.
155. Унгер Х. Г. Планарные и волоконные оптические волноводы / Х. Г. Унгер. – М.: Мир, 1980. – 665с.
156. Маркузе Д. Оптические волноводы / Д. Маркузе. – М: Мир, 1974. – 576 с.
157. Хансперджер Р. Интегральная оптика. Теория и технология / Р. Хансперджер. – М: Мир, 1985.– 379 с.
158. Rondo Yukiko. Exact determination of electro-optic constants of single-mode proton-exchanged guiding layers / Yukiko Rondo, Li Hu and Yoichi Fujii // Trans. Inst. Electron. Inform. and Commun. Eng. – 1998. –V.71. – №11. –P.1122–1126.
159. Hocker G.B. Modes in diffused waveguides of arbitrary index profile / G.B. Hocker and W.K. Burne // IEEE J. Quant. Electron.-1975. – V. QE-11.– №6. – P.270 – 276.
160. Сергеев А.Н. Однородные и неоднородные пленки оксидных систем (Обзо-

ры по электронной технике. Серия 6. Материалы. – 1989. – Выпуск 2 (1430)) / А.Н. Сергеев, Л.А. Осадчев, М.Н. Фролова, С.Н. Сутулин, Ю.В. Бородин. – М.: ЦНИИ "Электроника". – 1989 – 63 с.

161. Horiguchi M. Spectral losses of low-OH content optical fibres / M. Horiguchi and H. Osanai // *Electron Lett.* – 1989. – V. 25. – № 25. – P. 20–24.

162. Агранович В.М. Кристаллооптика поверхностных поляритонов и свойства поверхности / В.М. Агранович // *УФН.* – 1975. – Т. 115. – № 2. – С. 199–237.

163. Байса Д.Ф. Поверхностные поляритоны типа II в  $\text{LiNbO}_3$  / Д.Ф. Байса, С.П. Макаренко, С.В. Стрижевский // *Поверхность. Физ., хим., мех.* – 1983. – №12. – С. 35–40.

164. Stutzmann M. Raman scattering of hydrogen and deuterium implanted cadmium fluorich / M. Stutzmann and I. Tatarkiewicz // *J. Appl.Phys.*–1987.– V. 62. – №9. – P. – 3922 – 3924.

165. Сергеев А.Н. Приповерхностное протонное модифицирование и прочностные свойства оксидов / А.Н. Сергеев, В.И. Верещагин. – Томск: ТНЦ, 1991. – 112 с.

166. Агранович В.М. Кристаллооптика поверхностных поляритонов и свойства поверхности / В.М. Агранович // *УФН.* – 1975.–Т.115. – №2.– С.199–237.

167. Виноградов Е.А. Спектроскопия обменных и поверхностных фононов кристаллов / Е.А. Виноградов, И.И. Хаммадов. – Ташкент: Изд-во ФАН, 1989. – 168 с.

168. Ушиода С. Комбинационное рассеяние света на поверхностных поляритонах // *Поверхностные поляритоны* / С. Ушиода, Р. Лоудон. – М., Мир, 1985. – С. 374–409.

169. Сергеев А.Н. Протонное модифицирование оксидов и оксидных пленок (Обзоры по электронной технике. Серия 6. Материалы. Выпуск 1 (1486)) / А.Н. Сергеев, А.Н. Анненков, С.Н. Сутулин, Ю.В. Бородин. – М.: ЦНИИ "Электроника", 1989. – 55 с.

170. Сергеев А.Н. Приповерхностное протонирование оксидов и оксидных пленок (В сб.: Химия и физика твердого тела) / А.Н. Сергеев, В.Г. Бамбуров, Ю.В. Бородин. – Одесса: Изд-во ОГУ, 1990. – С. 116–117.

171. Шандаров С. М. Использование поверхностных оптических и акустических волн для исследования материалов в тонком слое (Поверхность и новые материалы) / С. М. Шандаров, А.Н. Сергеев. – Свердловск: Изд-во ИХ УНЦ АН СССР, 1984. – С. 144–146.
172. Hartwig I. Anisotropic deformation of a crystal plate and its analysis with X-ray diffraction methods / I. Hartwig and V. Lerche // *Phys. Status solidi*. – V.109. – №1. – P. 79–91.
173. Delhez R. Structure and properties of surface layers: X-ray diffraction studies / R. Delhez, Th. H. de Keijer, E.J. Mittemeijer, B. J. Thijsse, M.A. Hollanders, O. B. Loopstra and W.G. Sloof // *Austral. J. Phys.* – 1988. – V.41. – №2. – P. 261–282.
174. Kumada N. Topochemical reaction of  $\text{Li}_x\text{NbO}_3$  / N. Kumada, S. Muramatu, F. Muto, N. Kinomura, S. Kikkawa and M. Koizumi / *J. Solid State Chem.* – 1988. – V.73. – №1. – P.33–39.
175. Yi-Yan A. Index instabilities in proton-exchanged  $\text{LiNbO}_3$  waveguides / A. Yi-Yan // *Appl. Phys. Lett.* – V. 42. – № 8. – P. 633–635.
176. Lutz H.D. A new interpretation of the frequency shiftings of the OH stretching modes in solid hydroxides / H.D. Lutz, I. Henning and H. Haeuseler // *J. Mol. Struct.* – 1987. – V. 156. – № 1–2. – P. 143–145.
177. Jovanović A. Infrared spectroscopy of hydrogen centers in undoped and iron-doped  $\text{BaTiO}_3$  crystals / A Jovanović, M Wöhlecke, S Kapphan, A Maillard and G Godefroy // *J. Phys. and Chem. Solids*. 1989. – V. 50. – №6. – P. 623–627.
178. Kleemann W. Strain-induced quadrupolar ordering of dipole-glass-like  $\text{K}_{1-x}\text{LiTaO}_3$  / W. Kleemann, S. Kutz, F.J. Schafer and D. Rytz // *Phys. Rev. B: Condens. Mater.* – 1988. – V. 37. – № 10. – P. 5856–5859.
179. Китайгородский А.И. Теория структурного анализа / А.И. Китайгородский. – М.: Наука, 1957. – 284 с.
180. Гинье А. Рентгенография кристаллов / А. Гинье. – М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.
181. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей / Р. Джеймс. – М.: ИЛ, 1950. – 572 с.

182. Бородин Ю.В. Исследование надатомной структуры реальных кристаллов / Ю.В. Бородин, Н.Н. Конотоп, Б.С. Семухин // Тез. научно-практич. конф., посвященной 100-летию ТПУ. – Томск, 1996.– С.21.
183. Каули Дж. Физика дифракции / Дж. Каули. – М.: Мир, 1979. – 431 с.
184. Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.И. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1972. – 632 с.
185. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ / Под редакцией Л.А. Асланова. – ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 672 с.
186. Иверонова В.И. Теория рассеяния рентгеновских лучей / В.И. Иверонова, Г.П. Ревкеви. – М.: Изд-во МГУ, 1978. – 278 с.
187. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами / М.А. Кривоглаз. – М.: Наука, 1967. – 336 с.
188. Липсон Г. Определение структуры кристаллов / Г. Липсон, В. Кокрен. – М.: ИЛ, 1950. – 572 с.
189. Бородин Ю.В. Исследование нанокпозиционной структуры материалов рентгенографическим методом [Электронный ресурс] / Ю. В. Бородин, В. Ф. Мышкин, В. А. Хан // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) / Кубанский государственный аграрный университет. – 2011. – № 72 (08). – [С.17–23]. – Заглавие с титульного листа. – Свободный доступ из сети Интернет. – Доступ по договору с организацией-держателем ресурса. – Adobe Reader. Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2011/08/pdf/24.pdf> <http://elibrary.ru/item.asp?id=17034975>.
190. Бокий Г.Б. Введение в кристаллохимию / Г.Б. Бокий. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1954. – 490 с.
191. Шуберт К. Кристаллографические структуры двухкомпонентных фаз / К. Шуберт. – М.: Металлургия, 1971. – 571 с.
192. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов / У. Пирсон. – М.: Мир, 1977. – Т.1. – 415 с., Т.2. – 471 с.
193. Михеев В.И. Гомология кристаллов / В.И. Михеев.– Л.: Гостехизд. – 1961.–

162 с.

194. Чепижный, К. И. Гомология - минералогическое развитие идеи Е. С. Федорова / К. И. Чепижный, Ш. Э. Усупаев // "Пространственные группы симметрии и их современное развитие" (к 100-летию вывода федоровских групп) и симпозиум "Симметрия в современной кристаллографии"- М., 1991. – С. 63.

195. Чепижный К.И. Блочная надатомная структура природных кристаллов кварца / К.И. Чепижный // ДАН СССР. – 1988. – Т. 5. – С. 146–152.

196. Пинскер З.Г. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах / З.Г. Пинскер. М.: Наука, 1974.–368 с.

197. Бородин Ю.В. Исследование наноконпозиционной структуры пиронитрида бора при протонном облучении / Ю.В. Бородин, В. Х. Пак, С. В. Романенко // Вестник Кемеровского государственного университета. – 2012 –№. 1 (49) – С. 240–244.

198. Бородин Ю.В. Исследование приповерхностных слоев с квантоворазмерной структурой в протонированном  $\text{LiNbO}_3$  / Ю.В. Бородин, Б.С. Семухин // Контроль. Диагностика. – 2012 – № 13 – С. 201 – 203.

199. Бородин Ю.В. Рентгенодифракционный метод контроля наноблочности меди после обработки наносекундными протонными пучками / Ю.В. Бородин, Б.С. Семухин // Контроль. Диагностика. – 2013. – № 13. – С. 196–198.

200. Бородин Ю.В. Микрокомпозиционные свойства полученного из золь-гель растворов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / Ю.В. Бородин, Б.С. Семухин, А.А. Вихарев // Сборник Микрокомпозиционные структуры и материалы: Сб. науч. тр. под ред. В.Г. Бамбурова.– Екатеринбург, УрО РАН.,1998. – С.85–88.

201. Сергеев А.Н. Полученный золь-гель методом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для микрокомпозиционной керамики /А.Н. Сергеев, В.И. Верещагин, В.В. Евстигнеев, Ю.В. Бородин, А.А. Вихарев // Стекло и керамика. – 1998. – №9. – С.21–22.

202. Верещагин В.И. Компьютерное моделирование микрокомпозиционной керамики с высокой внутризеренной подвижностью / В.И. Верещагин, Н.А. Сергеев, Ю.В. Бородин, О.Г. Шевелев // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – №10. – С.4–7.

203. Бородин Ю.В. Влияние водородного модифицирования на формирование нанокomпозиционной структуры в тонком слое // Известия Самарского научного центра РАН. Спец. выпуск «Безопасность. Технологии. Управление». – 2008. – С.36–40.
204. Borodin Y.V. Nanomodified Strengthening of Oxide Materials / Y.V.Borodin // Journal of iron and steel research international. – V.17.– Supplement 1. – P. – 122–125.
205. Borodin Y. Effect of protonation on the formation of nanocomposition structure in crystals / Y. Borodin // Proceedings of the 6th International Forum on Strategic Technology, IFOST 2011.–2011. –V.1.–P.– 218 – 221.
206. Бородин Ю. В. Исследование нанокomпозиционной структуры полученного из золь-гель растворов  $Al_2O_3$  // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2011 – №.2(16). – С. 55–56.
207. Мельников Г.А. ИК-спектры и магические числа в кластерных системах / Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, В.Г. Мельников, Е.Н. Черкасов, О.А. Апалькова // Известия Юго-западного государственного университета. Серия Техника и технологии. – 2014. – № 4. – С. 96-101.
208. Melnikov G.A. Some specific features of spectral bands location in the infrared spectra of crystals and liquids [Electronic resource] / G.A. Melnikov, N.M. Ignatenko, V.G. Melnikov, E.N. Cherkasov // IOP Conf. Ser: Materials Science and Engineering. – 2015. – V. 81, № 1. – P. 12032 (6 pp). – Режим доступа: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/81/1/012032/meta>. Дата обращения: 10.05.2019.
209. Melnikov G. Formation of cluster systems in condensed matter and IR spectra of liquids [Electronic resource] / G. Melnikov, N. Ignatenko, P. Krasnych, V. Melnikov, E. Cherkasov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 110. – P. 012064 (6 pp). – Режим доступа: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/110/1/012064/meta>. Дата обращения: 10.05.2019.
210. Melnikov G. The quantization of the radii of coordination spheres crystals and cluster systems / G. Melnikov, S. Emelyanov, N. Ignatenko and G. Ignatenko // IOP

Conference Series: Materials Science and Engineering 11. Сер. "International Scientific Conference on Radiation-Thermal Effects and Processes in Inorganic Materials 2015, RTEP 2015" 2016. С. 012065. – Режим доступа: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/110/1/012065>. Дата обращения: 10.05.2019.

211. Melnikov G. The quasicrystal model of cluster systems in condensed matter / G. Melnikov // XII International Conference Radiation-thermal Effects and Processes in Inorganic Materials IOP Publishing IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 168(2017) 012020 doi:10.1088/1757-899X/168/1/012020. – Режим доступа: [https://www.researchgate.net/publication/313454784\\_The\\_quasicrystal\\_model\\_of\\_cluster\\_systems\\_in\\_condensed\\_matter](https://www.researchgate.net/publication/313454784_The_quasicrystal_model_of_cluster_systems_in_condensed_matter). Дата обращения: 10.05.2019.

212. Мельников Г.А. Размерные эффекты в малых кластерных системах / Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, П.А. Красных, В.Г. Мельников // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2016. – № 4 (21). – С. 177–187.

213. Бородин Ю. В Методы поляризационной инфракрасной спектроскопии для исследования ориентации протонов в протонированных кристаллах / Ю. В. Бородин, Д. С. Ермолаев, Б. С. Семухин // Контроль. Диагностика. – 2014 – №. 13. – С. 64–68.

214. Zhang L. Ion-implanted planar waveguides in barium sodium niobate / L. Zhang, P.I. Chandler and P.D. Townsend // Appl. Phys. Lett. – 1988. – V. 53. – №7. – P. – 544–546.

215. Reeves R.J. Spectroscopy of  $S_2F_2Pr^{3+}$  and  $CaF_2Pr^{3+}$  / R.J. Reeves, G.D. Jones and R.W.G. Syme // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 40. – №10. – P.6475– 6484.

216. Kovacs L. An infrared absorption band caused by  $OH^-$  ions in a  $LiNbO_3:Mg$ , Cr cristal / L. Kovacs, I. Foldvari, I. Cravero et al. // Phys. Lett. A. – 1988. – V. 133. – №7–8. – P. 433–437.

217. Cocito G. Hydrogen in fibers: A comparison between the aging and the simulated aging / G. Cocito, L. Cognolato, E. Modone and B. Sörgo // J. Opt. Commun. – 1988. –

V. 9. – №1. – P.2–4.

218. Zang T.Y. The influence of ionized hydrogen on the brittle-to-ductile transition in silicon / T.Y. Zang and P. Haasen // *Phil.Mag.A.*– 1989. – V.60. – №1. – P.15–38.

219. Rice C.E.  $\text{HNbO}_3$  and  $\text{HTaO}_3$ : New Cubic Perovskites Prepared from  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  via Ion Exchange / C. E. Rice and J. L. Jackel // *Journal of Solid State chemistry.* –1982. – V. 41.– P. 308–314.

220. Бородин Ю. В. Исследование нанокomпозиционной структуры пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{TiO}_2$  методом волнового распространения света / Ю. В. Бородин, А. Нкубе // *Контроль. Диагностика.* – 2012.– №.13 – С. 190–191.

221. Mondragon M.A. Photochromic effect in MgO containing Li and Ni impurities / M.A. Mondragon, E. Monoe and J.L. Boldu // *J. Appl. Phys.* – 1985. – V. 57. –№2. – P.509–511.

222. Arriagada J.C. The influence of the water content on absorption and dispersion behaviour of calcium metaphosphate glass / J.C. Arriagada, W. Burckhardt and A. Feltz // *J. Non. Cryst. Solids.* – 1987. – V. 81. – №3. – P.375–385.

223. Bierlein J.D. Fabrication and characterization of optical waveguide in  $\text{KTaO}_4$  / J.D. Bierlein, A. Ferretti, L. H. Brixner and W. Y. Hsu // *Appl. Phys. Lett.*–1987.– V.50.–№18. – P. 1216–1218.

224. Chen Hong-Jian  $\text{OH}^-$  absorption bands of  $\text{LiNbO}_3$  with varying composition / Hong-Jian Chen, Li-Hong Shi, Wen-Bo Yan, Gui-Feng Chen, Jun Shen and Yang-Xian Li // *Chinese Physics B.* – 2009. –V. 18. – № 6.– P. 2372.

225. Wong K.K. Characterisation of proton-exchange slab optical waveguides in x-cut  $\text{LiNbO}_3$  / K.K. Wong, A.C.G. Nutt, D.F. Clark, P.J.R. Laybourn, R.M. De La Rue and J. Winfield // *IEE Proceedings J (Optoelectronics).* – 1986. – V.133. – №2.– P.113–117.

226. Nutt A. C. Proton-exchange lithium niobate slab and stripe waveguides: Characterization and comparisons / A. C. Nutt, K. K. Wong, D. F. Clark, P. J. R. Laybourn and R. M. De La Rue // *Proceedings of Second European Conference on Integrated Optics,* 17-18 October. – 1983.– P.53–56.

227. Loni A. Optical characterisation of Z-cut proton-exchanged  $\text{LiNbO}_3$  waveguides fabricated using orthophosphoric and pyrophosphoric acid / A. Loni, R.W. Keys, R.M.

- DeLaRue, M.A. Foad and J.M. Winfield // IEE Proceedings J (Optoelectronics). – 1989. –V.136.– №6.– P. 297–300.
228. Hinkov V. Acoustic properties of proton exchanged LiNbO<sub>3</sub> investigated by Brillouin Scattering / V. Hinkov, M. Barth, K. Dransfield // Appl. Phys.–1985.–V.438.–№4.– P.269–273.
229. Ланда К.А. Оптические волноводы, полученные в стекле методом ионообменной диффузии из водных растворов, содержащих KNO<sub>3</sub> / К.А. Ланда, В.Д. Шишкова // Письма в ЖТФ.– 1982.–Т.8. – №20. – С. 1243–1244.
230. Анацкая Н.И. Пленки оксидов и их соединения в планарных оптических устройствах (Обзоры по электронной технике. Серия 6. Материалы. Выпуск 5) /Н.И. Анацкая, А.Н. Сергеев А.Н. и др.– М.: ЦНИИ "Электроника", 1984. – 52 с.
231. Skinner I. M. The modelling of lithium out diffusion in He<sup>+</sup> implanted optical waveguides in LiNbO<sub>3</sub> / I.M. Skinner, I.M. Naden, B.L. Weiss et al. // Solid-State Electronics. – 1987. – V. 30.–№1. – P. 85 – 88.
232. Weiss B.L. The characteristics of waveguides fabricated in Y- and Z-cut by He<sup>+</sup> implantation / B.L. Weiss and J.L. Flint // J. Appl. Phys.–1986.–V. 60. –№7. – P. – 464–465.
233. Пшеницын В.И. Оптические волноводы, полученные облучением легированных кварцевых стекол ионами гелия / В.И. Пшеницын, В.Г. Редько, Г.П. Старостина и др. // ЖТФ.– 1985. – Т. 55. – №5. – С.– 948–951.
234. Wilson R.G. Proton, Lesteron and helium implantation into GaAs and LiNbO<sub>3</sub> for waveguide fabrication / R.G. Wilson, V Betts, D.K. Sanada, et al. // J. Appl. Phys.– 1985. – V. 57. –№11. – P. – 5006–5010.
235. Ганьшин В.А. Некоторые закономерности протекания ионного обмена в кристаллах ниобата лития / В.А. Ганьшин // ЖТФ. – 1986. –Т. 56. –№ 7. – С. 1354–1361.
236. Балагуров А.Я. Сопоставление показателей преломления и ИК-спектров пленок двуокиси кремния, полученных различными методами / А.Я. Балагуров, В.П. Пелипах, В.Н. Петров и др. // Оптико-механическая промышленность. – 1979. – №2. – С.38–40.

237. Borodin Yu. The Effect of Protonation on Structural Modification in Layers / Y. Borodin, T. Zadorozhnaya, S. Ghyngazov // Materials Science Forum. – 2019. – V.942. – P.21–29.
238. Печковский В.В. Атлас инфракрасных спектров фосфатов / В.В. Печковский, Р.Я. Мельникова, Е.Д. Дзюба и др. – М.: Наука, 1981. – 271 с.
239. Алексеев П.Д. Кинетическая модель радиационного дефектообразования в ЩГК / П.Д. Алексеев, Т.Я. Алексеева // ЖПС. – 1988. – Деп. в ВИНТИ 12.07.88. – №5608-1388. – 62 с.
240. Савин А.В. Динамика ионных эффектов и транспорт энергии в цепочках водородных связей / А.В. Савин, Е.Л. Пирцхалава. – ВИНТИ, 1989. – 54 с.
241. Михо В.В. О центрах свечения сорбционной природы в окислах / В.В. Михо // ЖПС. – 1981. – Т. 35. – №4. – С.727–731.
242. Micka Z. Molecular spectra and X-ray study of the alkali hydrogen selenites  $MHSeO_3$  / Z. Micka, M. Danek, J. Loub, et al. // J. Solid State Chem. – 1988. – V. 77.–№2. –P.306–315.
243. Белюстин А.А. Взаимодиффузия катионов и сопутствующие процессы в поверхностных слоях щелочносиликатных стекол, обработанных водными растворами / А.А. Белюстин, М.М. Шульц // ФХС. – 1983. –Т. 9. – №1. – С.27–32.
244. Rainer W. Proton solubility in undoped and Fe-doped  $STiO_3$  temperature dependent and of defect associates / W.Rainer // Z. Naturforsch.– 1987. –V. A 42. – №11. – P. 1353–1365.
245. Arnold G.W. Ambient hydration of near-surface region in H/D implanted fused silica/ G.W.Arnold // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res.–1988.–V. 32.–№1–4.– P. – 268–271.
246. Глебов А.Б. Роль напряжений в формировании спектра мод в плоском диффузионном волноводе / А.Б. Глебов, И.С. Морозова, Г.Т. Петровский // ФХС.– 1984.– Т.10.–№2.– С. 194–198.
247. Ланда К.Л. Анизотропные  $Tl(k)$ -диффузионные волноводы в оптическом стекле / К.Л. Ланда, Л.М. Ланда, А.В. Мишин // ДАН СССР. – 1983. – Т.269. – №6. – С.1355–1357.

248. Бородин Ю.В. Низкотемпературное нанолегирование протонированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  одновалентными ионами / Ю. В. Бородин // Журнал технической физики. – 2015 – Т. 85. – Вып. 1. – С. 109–113.
249. Gonzales R. Transmutation-induced tritium in  $\text{LiNbO}_3$  single crystals / R. Gonzales, Y. Chen and N.M. Abraham // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 37. – N 11. – P. 1431–1439.
250. Forster A. Obertone spectroscopy of the OH and OD stretch models in  $\text{LiNbO}_3$  / A. Forster, S. Kapphan and M. Wohlecke // Phys. Stat. Sol. – 1987. – V. – B143. – №2. – P.755–764.
251. Бородин Ю.В. Протонно-ионное легирование оксидов в тонком слое / Ю.В. Бородин, А.Н. Сергеев, В.И. Верещагин // Деп. в ОНИИТЭХИМ, Черкассы.– №180-ХП 91 от 9.04.91. – 42с.
252. Gonzalez R. Deuteron diffusion and photoluminescence in lithium-doped  $\text{MgO}$  crystals / R. Gonzalez and Y. Chen // Phys. Rev., B.: Condens. Matter. – 1987. – V. 35 – N 15 – P.8202–8206.
253. Park I.L. Infrared absorption spectroscopy of hydrogen and deuterium in  $\text{CaO}$  and  $\text{SrO}$  crystals / I.L. Park and R. Gonsales // J. Mater. Res. – 1989. – V. 4. – № 1. – P. 224–231.
254. Jackel J.L. Variation in waveguides fabricated by immersion of  $\text{LiNbO}_3$  in  $\text{AgNO}_3$ : The role of hydrogen / J.L. Jackel and C.E. Rico // Appl. Phys. Lett. – 1982. – V. L I. – № 6. – P. 508–510.
255. Коркишко Ю.Н.  $\text{H}^+:\text{LiNbO}_3$  световоды с высоким уровнем легирования / Ю.Н. Коркишко, В.А. Ганьшин // ЖТФ.–1988.–Т.58.–№4.– С.692–700.
256. Johnson N.M. Hydrogen neutralization and reactivation of chalogen double-donor centers in silicon/N.M.Johnson, G.Roos, G.Pensi // Phys. Rev. – 1987. – V. – B35. – N 8. – P.4166–4170.
257. Skowronski M. Effects of thermal annealing on oxigen related centers in  $\text{GaAs}$  / M. Skowronski and R.E. Kromer // J. Appl. Phys. 1991. V. 69, N 11. P.7825-7830.
258. Тюрин Ю.И. Водород в полупроводниках / Ю.И. Тюрин, В.П. Борисов, А.Н. Гришин и др. // Деп. в ВИНТИ 23.04.90. –N 2144. – В 90. –Томск, 1990. – 39 с.

259. Kobayashi T. EPR and optical studies of  $\text{LiNbO}_3$  doped  $\text{Cu}^{2+}$  ions / T. Kobayashi, K. Muto, J. Kai et al. // *J. of Magn. Res.* – 1979. – V. 34. – №3. – P. 459–466.
260. Демчук А.В. Образование ячеистой структуры на поверхности кремниевых слоев под действием импульсного лазерного излучения наносекундной длительности / А.В. Демчук, Н.Н. Данилович, В.А. Лабунов // *ЖТФ.* – 1989. – Т. 59. – №9. – С. 166–169.
261. Eknayan O. Low-loss optical waveguides in lithium tantalate by vapor diffusion / O. Eknayan, D.W. Yoom, H.F. Taylor // *Appl. Phys. Lett.* – 1987. – V. 51. – №6. – P. 384–386.
262. Данчевская М.Н. Исследование дефектов в синтетических монокристаллах кварца / М.Н. Данчевская, О.Г. Овчинникова, А.И. Целебровский // *Изв. АН СССР. Неорг. матер.* – 1986. – Т. 22. – №2. – С. 245–250.
263. Стефанович Е.В. Захват молекулы воды F-центром на поверхности кристалла  $\text{KCl}$ : научное издание / Е. В. Стефанович, А. Л. Шлюгер, Ю. Е. Тиликс // *Хим. физ.* – 1988. – Т. 7. – № 6. – С. 815–820.
264. Добровинская Е.Р. Структура механически обработанных поверхностей монокристаллов корунда / Е.Р. Добровинская, Г.Х. Розенберг, А.Б. Костенко и др. // *Поверхность. Физика, химия, механика.* – 1990. – № 5. – С. 113–118.
265. Бокшай З.К. теории межфазного потенциала стеклянного электрода / З. Бокшай, М.М. Шульц, А.А. Балюстин // *ФХС.* – 1981. – Т. 7. – №6. – С. 723–726.
266. Smit W. Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in glass surfaces / W. Smit and H.N. Stein // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1979. – V. 34. – №3. – P. 357–370.
267. Fourquet J.L.  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  topotactic exchange on  $-\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_x\text{W}_x\text{O}_3$  ( $0 < x < 0,5$ ) the series / J. L. Fourquet, P.A. Gillet and A. Le Bail // *Mater. Res. Bull.* 1988. – V. 23 – №9. – P. 1253–1260.
268. Вардаян Д.М. Дифракция рентгеновских лучей на сверхрешетках / Д.М. Вардаян // *Физика (Ереван).* – 1987. – №8–9. – С. 24–29.
269. Dawar A.L. Fabrication and characterization of titanium indiffused proton exchanged optical waveguides in Z-cut  $\text{LiNbO}_3$  / A. L. Dawar, S. M. Al-Shukri, R. M. De La Rue, A. C. G. Nutt, and G. Stewart // *Opt. Commun.* – 1987. – V 61. – №2. – P.

100–104.

270. Glavas E. Refractive index changes in proton exchange  $\text{LiNbO}_3$  by ion implantation / E. Glavas, P. D. Townsend, and M. A. Foad, // Nucl. Instrum. Methods Phys. Sec. B. – 1990. – V. 46. – №1–4. – P. 156–159.

271. Осадчев А.А. Получение волноводов при взаимодействии метаниобата лития с расплавами органических кислот / А.А. Осадчев, М.Н. Фролова, А.Н. Сергеев // Оптика и спектроскопия. – 1989. – Т.66. – №2. – С. 457–460.

272. Галиулин Р.В. Кристаллографическая геометрия / Г.В. Галиулин. – М.: Наука, 1984. – 120 с.

273. Чепижный К.И. Новое в минералогии (Теория минералов) / К.И. Чепижный. – Л.: Наука, 1988. – 146 с.

274. Руднев С.В. Применение эллиптической геометрии Римана к изучению кристаллических структур. Геометрический сборник / С.В. Руднев, В.А. Ермолаев. – Томск: Изд-во ТГУ, 1985. – С.93–98.

275. Rudnev S.V. Application of elliptic Riemannian geometry to problems of crystallography / S.V. Rudnev // Comput. Math. Applic. – 1988. – V.6. – №5–8. – P.597–616.

276. Мотт Н. Электронные процессы в кристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис. – М.: Мир, 1974. – 472 с.

277. Schirmer O. F. O-bound small polarons in oxide materials / O. F. Schirmer // J. Phys.: Condens. Matter. – 2006. – V.18. – P. R667–R704.

278. Sergeev A. N. Superlattice formation in protonated oxides / A. N. Sergeev, V.G.Bamburov, S.V.Rudnev et al. – Sverdlovsk: UB AS USSR, 1991. – 77 с.

279. Hirose H. Quantum well and superlattices / H. Hirose and S. Miyasaki // Non-Cryst. Solids. – 1987. – V.97–98. – Pt.1. – P.23–30.

280. Сергеев А.Н. Получение и некоторые свойства оксидных сверхрешеток (Обзоры по электронной технике. Серия 6. Материалы. Выпуск 5 (1496)) / А.Н. Сергеев, Л.А. Осадчев, С.В. Руднев и др. – М.: ЦНИИ "Электроника", 1991. – 58 с.

281. Roxle C.V. TM-mode propagation in a multiple quantum well optical waveguide / C.V. Roxle, B. Abeles and T. Tiedje // Phys. Rev. Lett. – 1984. – V. 52. – № 25. – P.2100–2102.

282. Gammarata R.C. Effects of surface stream on the elastic moduli of thin films and superlattices / R.C. Gammarata and K. Sieradski // *Phys. Rev. Lett.*– 1989.– V. 62.– № 17.–P. 2005 – 2008.
283. Kumada A. Stoichiometry and local atomic arrangements in crystals / A. Kumada, S. Yumoto and S. Ashida // *J. Phys. Soc. Jap.* 1971. – V. 285. – № 6.–P.351–356.
284. Yan Yong Electron microscopic and diffraction study of photon-exchanged  $\text{LiNbO}_3$  / Yong Yan, Duan Feng, Lu Lin Feng and L.A. Mursill // *Ferroelectrics.*– 1988. – V. 77. – №1 .– P.91–100.
285. Barker A.S. Dielectric properties and optical phonons in  $\text{LiNbO}_3$  / A.S.Barker // *Physical Review.* – 1967. – V.158. –№ 2. – P.433–445.
286. Johnston W.D. Temperature dependence of raman and rayleigh scattering in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$ / W.D. Johnston and I.P. Kaminov // *Physical Review.* – 1968. – V. 168. – №3.– P. 1045–1054.
287. Shaufele R.F. Raman scattering by lithium niobate / R.F. Shaufele and M.J.Weber // *Physical Review.* – 1966. – V. 152. – № 2. – P. 705–708.
288. Андерсон А. Применение спектров комбинационного рассеяния: Сб. статей / Под ред. А. Андерсона. – М.: Мир, 1977. – 536 с.
289. Кламенко В.А. Исследование угловой дисперсии частот оптических фононов в спектре КР ниобата лития / В.А. Кламенко и др. // *Оптика и спектроскопия.* – 1983. – Т. 54. – № 3. – С. 476–480.
290. Кострицкий С.М. Учет угловой дисперсии фононов при изучении фоторефракции в  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  методом КРС / С.М. Кострицкий и др. // *Оптика и спектроскопия.* –1984. – Т. 57.– № 4. – С. 759–761.
291. Blasse G. The nature of the luminescence of niobates  $\text{MNbO}_3$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) /G. Blasse and L.G.I. De Heart // *Material Chemistry and Physics.* – 1986. – V. 14. – N 5. – P. 481–484.
292. Smith R.G. Correlation of reduction in optically induced refractive-index in homogeneity with OH content in  $\text{LiTaO}_3$  / R. G. Smith, D. B.Fraser, R. T. Denton and T. C. Rich// *J. Applied Physics.* – 1968. – V. 39. –№ 10. – С. 4600–4602.
293. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пле-

- нок / Н.В. Суйковская. – Л.: Химия, 1971. – 200 с.
294. Sakka S. Formation of sheets and coating films from alkoxide solutions / S. Sakka, K. Kamiya and K. Makita // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1984. – V. 63. – P. 223–225.
295. Борисенко А. И. Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике / А. И. Борисенко, В. В. Новиков, Н. Е. Прихидько. – Л.: Наука, 1972. – 114 с.
296. Якунина Г.М. Свойства пленок на основе системы  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  / Г.М. Якунина, Ю.В. Бородин, М.Н. Фролова, А.Н. Сергеев // *Вопросы конструирования и технол. произв. РЭА*. – Томск: ТГУ, 1986. – С.136–140.
297. Бородин Ю.В. Разработка золь-гель технологии тонкослойных покрытий на основе оксидов элементов III–V групп: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.11 / Бородин Юрий Викторович. – Томск, 1997. – 140с.
298. Сергеев А.Н. Неоднородность и мезоструктура оксидных покрытий на стекле / Н. А.Сергеев, Ю. В. Бородин, М. Н. Фролова // *Стекло и керамика*. – 2000. – №6. – С.19–20.
299. Борило Л.П. Полифункциональные тонкопленочные материалы на основе оксидов / Л.П. Борило, А.М. Шульпеков, О.В. Турецкова // *Стекло и керамика*, – 2003. – №2. – С. 20–23.
300. Николаева Л.В. Тонкослойные стеклоэмалиевые и стеклокерамические покрытия / Л.В.Николаева, А.И. Борисенко. – Л.:Наука, 1980. – 89 с.
301. Андрианов К.А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул / К.А. Андрианов. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 328 с.
302. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры / И.Ф. Ефремов. – Л.: Химия, 1971. – 192 с.
303. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма / Г.Д. Чукин. – М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. – 172 с. Харламов В.Ф. Стимулированное атомарным водородом низкотемпературное внедрение атомов активатора в сульфид цинка / В.Ф. Харламов, А.Э. Бехерт, А.Ф. Горбачев // *ЖПС*. – 1990. – Т. 52. – №2. – С.187–192.
304. Шабанова Н.А. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем [Электронный ресурс] / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. – 2-е изд. (эл.). — Электрон.

текстовые дан. (1 файл pdf : 331 с.). – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – (Нанотехнологии).

305. Лютова Е.С. Технология и физико-химические свойства тонкопленочных и дисперсных функциональных силикофосфатных материалов: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.17.02 / Лютова Екатерина Сергеевна. – Томск, 2012. – 22 с.

306. Уэллс А. Структурная неорганическая химия / А. Уэллс. Т. 3.– М.: Мир, 1987. – С. 114.

307. Дроботенко В.В. Получение гомо- и гетерометаллических биядерных комплексов как прекурсоров для создания оксидных материалов / В.В. Дроботенко, С.С. Балабанов, Т.И. Сторожева // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, Химия. – 2007. – № 6. – С. 72–76.

308. Федотов М.А. О состоянии Al(III) в спиртовых растворах алкоксидов алюминия по данным ЯМР ( $^{27}\text{Al}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) и малоуглового рентгеновского рассеяния / М.А. Федотов, В.В. Молчанов, Р.Н. Зотов, Ф.В. Тузиков // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53. – №10. – С.1735–1741.

309. Бородин Ю.В. Диагностика диаспороподобной структуры AlOOH, полученного по золь-гель технологии. / Ю.В. Бородин, К.С. Скорюпина // Контроль. Диагностика. – 2013. – № 13. – С. 78–79.

310. Уманский Я.С. Рентгенография металлов / Я.С.Уманский. – М.: Metallurgia, 1967. – С. 236.

311. Бородин Ю.В. Организация наноконпозиционной структуры кристаллов / Ю.В. Бородин, С.А. Гынгазов // Изв. вузов. Физика. – 2018. – 61. – № 10. – С. 124–130.

312. Долгов С.А. Локализованные дырки в кристаллах MgO / С.А. Долгов, Т. Кярнер, А. Лущик, А. Маароос, С. Наконечный, Е. Шаболин // ФТТ. – 2011. – Т.53. – №6. – С. 1179–1187.

313. Сергеев Н.А. Определение влагопрочности оксидных покрытий на стекле / Н.А. Сергеев, Б.С. Семухин, Ю.В. Бородин // Стекло и керамика.–1998.–№10.– С.6–7.

314. А.С. № 1762597 СССР, кл. С 30 В 31/04, 29/30. Способ легирования монокристаллов литийсодержащих оксидных соединений медью // Бородин Ю.В., Верещагин В.И. и др. N 4844733/26; заявлено 02.07.90; опубл. 15.05.92.
315. Способ определения оптимальной скорости резания / В. П. Нестеренко [и др.]; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ) // Изобретатели машиностроению: информационно-технический журнал. – 2012. – № 6. – С. 10–12.
316. Способ прогнозирования износостойкости твердосплавных режущих инструментов: пат. №2570367 Рос. Федерация: МПК51С21D 9/08 (2000.01), С21D 5/00 (2000.01), С21D 5/04 (2000.01) / Ю.В. Бородин [и др.]; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет". – 2014128369/28; заявл. 10.07.2014; опубл. 10.12.2015, Бюл. № 34. – 4 с.
317. Способ прогнозирования износостойкости твердосплавных режущих инструментов: №2573451 Рос. Федерация: МПК51G01N 3/56 (2006.01), G01N 3/58 (2006.01) / Ю.В. Бородин [и др.]; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет". – 2014130292/28; заявл. 22.07.2014; опубл. 20.01.2016, Бюл. № 2. – 4 с.
318. Borodin Y.V. Spectroscopy of nanoscale crystalline structural elements / Y.V. Borodin, K.V. Sysolov, V.R. Rande, G.V. Vavilova, O. Starý // Bulletin of the University of Karaganda – Physics. – 2020. – V. 99(3). – P. 46–53. DOI 10.31489/2020Ph3/46-53.
319. Borodin Yury Method of Polarizing Infrared Spectroscopy for Studying the Orientation of Protons in Protonated Crystals / Yury Borodin In: I. V. Minin et al. (eds.), Progress in Material Science and Engineering, Studies in Systems, Decision and Control (Springer Nature Switzerland AG, 2021). – V.351. – P.179–186. DOI 10.1007/978-3-030-68103-6\_16.

## Приложение 1 Результаты практического использования результатов диссертационного исследования

Результаты практического использования разработанных положений и принципов наноструктурного протонно-ионного модифицирования и их связи с прочностными свойствами оксидов и оксидных пленок представлены на рис. П1. Главной целью практического приложения положений и выводов работы является многоплановое решение задач получения тонкослойных и пленочных материалов на основе  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  и оксидов III-V групп периодической таблицы с комплексом заданных свойств, для которых применение модифицирующего действия наноструктурного протонно-ионного модифицирования и повышение прочностных свойств целесообразно и дает значительный эффект. Разработанные практические рекомендации организации технологических процессов получения тонкопленочных и пленочных материалов оксидных систем с комплексом заданных структурных, оптических, физическо-химических и прочностных свойств дали возможность создания волноводов с регулируемым профилем показателя преломления по толщине и способствовали разработке эффективных путей совмещения с планарными детектирующими структурами на кремнии и  $\text{LiNbO}_3$  (Подтверждено актом о внедрении на АО «НПЦ «Полюс», г. Томск, приложение 1.1). Растворная технология оксидных систем способствует повышению сплошности и прочности многослойных оксидных покрытий, а использование протонно-модифицированного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в качестве наполнителя, полученного по золь-гель технологии в условиях подавления гидратационных процессов позволило более чем на порядок увеличить их сорбционную емкость по отношению к концентрированным водным растворам соляной кислоты и способствовало повышению пластичности материала глазных ионообменных линз (Подтверждено актом о внедрении на ООО «Лиомед», г. Кемерово, приложение 1.2).

Полученные в диссертационной работе результаты в рамках научного направления – физики протонного модифицирования способствуют формированию современных представлений о закономерностях и механизмах модифицирующего действия протонирования, их влияния на структурные, оптические и проч-

ностные свойства оксидов и оксидных пленок и могут быть использованы при составлении учебных программ и написании монографии по соответствующим разделам физики конденсированного состояния (подтверждено Актом использования результатов диссертации в учебной и научной деятельности, приложение 1.3).

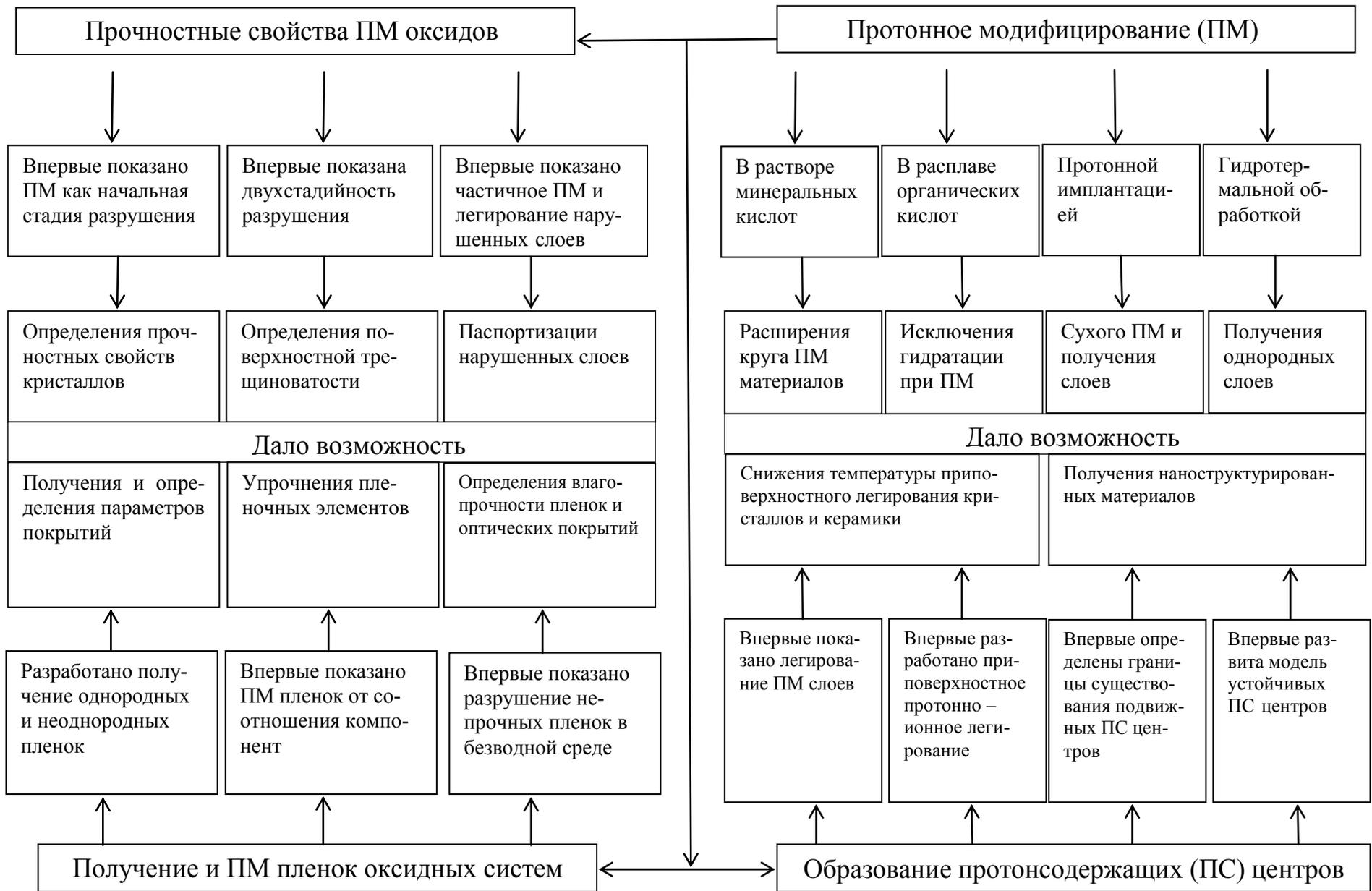


Рис. П1 Схема исследований и пути технической реализации

## Приложение 1.1 Акт о внедрении материалов диссертационного исследования в АО «НПЦ Полюс»



Государственная корпорация по космической деятельности  
«РОСКОСМОС»

Акционерное общество

«Научно-производственный центр «Полюс»

(АО «НПЦ «Полюс»)

Кирова пр., 56 «в», г. Томск, Российская Федерация, 634050

тел: (382-2) 55-46-94, факс: (382-2) 55-77-66.

E-mail: info@polus-tomsk.ru, http://POLUS.TOMSKNET.RU

ОГРН 1077017004063, ИНН 7017171342



### АКТ

**о внедрении материалов диссертационного исследования Бородина Юрия Викторовича «Наноструктурное протонно-ионное модифицирование оксидных материалов на основе элементов III-V групп», представленного на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности - 01.04.07 – Физика конденсированного состояния**

Настоящим актом подтверждается использование результатов диссертационного исследования доцента отделения контроля и диагностики Инженерной школы неразрушающего контроля и безопасности Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» Бородина Юрия Викторовича «Физико-химические закономерности получения протонно-модифицированных материалов» при изготовлении опытной партии интегрально-оптических детектирующих устройств с высокими токовой и фотовольтаической чувствительностью для обеспечения параметров электрооптической совместимости аппаратуры специального назначения.

Акарачкин Сергей Анатольевич  
Начальник лаборатории технологической  
подготовки производства, к.т.н.  
АО «НПЦ «Полюс»

«18» января 2022 г.



## Приложение 1.2 Акт о внедрении материалов диссертационного исследования в ООО «ЛИОМЕД»

Общество с ограниченной  
ответственностью «ЛИОМЕД»

650023, Кемерово, Московский тракт, 17-361

Телефон: (3842) 58-35-27, +7(952)172-41-68,

E-mail: [v.h.pak@mail.ru](mailto:v.h.pak@mail.ru)

### АКТ

**о внедрении материалов диссертационного исследования Бородина Юрия Викторовича «Наноструктурное протонно-ионное модифицирование оксидных материалов на основе элементов III-V групп», представленного на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности - 01.04.07 – Физика конденсированного состояния**

Настоящим актом подтверждается использование результатов диссертационного исследования доцента отделения контроля и диагностики Инженерной школы неразрушающего контроля и безопасности Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» Бородина Юрия Викторовича «Наноструктурное протонно-ионное модифицирование оксидных материалов на основе элементов III-V групп» при использовании в качестве наполнителя, полученного золь-гель методом  $\text{AlOON}$  для изготовления опытной партии инновационного медицинского изделия глазных ионообменных линз (ГЛИЛ) методом радикальной термической полимеризации с веществным иницированием.

Введение в мягкие контактные линзы из материала на основе N-винилпирролидона и метилметакрилата небольшого количества  $\alpha \text{AlOON}$  (2 – 2.5 масс.%) позволяет более чем в два раза увеличить их сорбционную емкость по отношению к концентрированным водным растворам соляной кислоты и улучшить прочностные характеристики.

Директор ООО «Лиомед»



В.Х. Пак

## Приложение 1.3 Акт об использовании результатов диссертационного исследования в научной и учебной деятельности ТПУ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и трансферу технологий

Томского политехнического университета

Л. Г. Сухих

« 24 » 24 сентября 2022 г.

АКТ

«    »    2022г.

Проверка использования результатов докторской диссертации «Наноструктурное протонно-ионное модифицирование оксидных материалов на основе элементов III-V групп» Бородина Юрия Викторовича, представленной на соискание ученой степени доктора технических наук в учебной и научной деятельности Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Составлен комиссией:

Председатель Суржиков А.П., заведующий кафедрой-руководитель на правах кафедры отделения контроля и диагностики (ОКД)

Члены комиссии: Плотникова И.В., доцент ОКД  
Мойзес Б.Б., доцент ОКД

В период с «20» сентября по «24» сентября 2021г. комиссия провела проверку об использовании результатов докторской диссертации Бородина Ю.В. в учебной и научной деятельности ТПУ, и постановила, что разработанный технологический способ модифицирования приповерхностных слоев и покрытий из оксидных материалов III-V групп периодической таблицы и предложенный способ контроля структурных и фазовых превращений используются при выполнении лабораторных работ и решении исследовательских задач по следующим курсам: «Основы контроля и диагностики», «Физические методы контроля», «Средства измерения, испытания и контроля», «Не разрушающий контроль и диагностика», «Электромагнитный, оптический и тепловой контроль», «УИРС», «НИРС» бакалаврами и магистрами направления «Приборостроение» а также при выполнении выпускных квалификационных работ.

Председатель комиссии  Суржиков А.П.

Члены комиссии:  Плотникова И.В.

 Мойзес Б.Б.

**Приложение 2 Авторское свидетельство на результаты интеллектуальной  
деятельности**

  
**СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК**  
**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ**  
 ПРИ ГОСУДАРСТВЕННОМ КОМИТЕТЕ СССР ПО НАУКЕ И ТЕХНИКЕ  
 (ГОСКОМИЗОБРЕТЕНИЙ)

**АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО**  
*№* **1762597**

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Госкомизобретений выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:  
 "Способ легирования монокристаллов литийсодержащих оксидных соединений медью"

Автор (авторы): Бородин Юрий Викторович и другие, указанные в описании

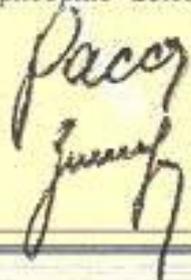
**КЕМЕРОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Заявитель:

Заявка № **4844733** Приоритет изобретения **2 июля 1990г.**  
 Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР  
**15 мая 1992 г.**

Действие авторского свидетельства распространяется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета  
 Начальник отдела

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Изобретение относится к технике обработки и легирования поверхности монокристаллов и может быть использовано при изготовлении функциональных элементов интегральной оптики: планарных оптических волноводов, квази-двумерных голографических сред светофильтров и т.д.

Известен способ легирования приповерхностного слоя кристаллов метаниобата лития путем напыления пленки элементарной меди на поверхность кристалла с последующим окислительным отжигом при  $\sim 900^\circ\text{C}$ .

К недостаткам способа следует отнести высокую температуру процесса отжига, что приводит к повреждению поверхности кристалла, ухудшению его оптических качеств и усложнению технологии.

Также известен способ получения световодов в кристаллах танталата лития путем приповерхностного легирования медью при обработке кристалла при температуре  $300 - 350^\circ\text{C}$  в течение  $1 - 4$  ч в расплаве смеси  $\text{KCl} - \text{CuCl}$ .

К недостаткам этого способа можно отнести невозможность регулирования изменения состава приповерхностного слоя легируемого кристалла (т.к. минимальная температура легирования определяется температурой плавления смеси  $\text{KCl} - \text{CuCl}$ , т.е. не может быть меньше  $300^\circ\text{C}$ , любое изменение состава легирующей смеси приводит к резкому возрастанию температуры ее плавления), а также высокую скорость обмена  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^+$  между приповерхностным слоем кристалла и медьсодержащим расплавом, что требует значительных временных затрат для осуществления способа.

Цель изобретения – упрощение и интенсификация процесса легирования и регулирование количества меди в приповерхностном слое монокристаллов ниобата и танталата лития.

Предлагаемый способ обработки позволит снизить температуру обработки кристаллов до  $150 - 250^\circ\text{C}$ , т.е. до значений, гарантирующих сохранность высо-

кого качества обрабатываемой поверхности кристаллов метаниобата и метатанталата лития.

Предлагаемый способ позволит интенсифицировать процесс легирования приповерхностного слоя медью более чем на порядок и позволит регулировать количество меди в приповерхностном слое в широком интервале значений, что ранее было невозможно из-за высокой температуры плавления расплава. Это, в свою очередь, позволит расширить область возможного применения кристаллов с легированным приповерхностным слоем, т.к. создает возможность целенаправленного изменения в широких пределах таких оптических свойств кристаллов как поглощение, преломление и фоторефрактивная чувствительность.

Указанная цель достигается тем, что согласно способу легирования монокристаллов литийсодержащих оксидных соединений медью, монокристаллы ниобата и танталата лития обрабатывают в расплаве с добавкой медьсодержащего компонента, причем в качестве расплава берут бензойную кислоту, в качестве добавки – раствор закиси меди концентрацией 0,001–10 вес. %, и обработку ведут при 150 – 250 °С.

Установлено, что протекание частичного обмена  $Li^+ \leftrightarrow Cu^+$  между приповерхностным слоем кристалла и легирующим расплавом интенсифицируется с помощью ионного обмена  $Li^+ \leftrightarrow H^+$ , содержащим бензойную кислоту. Ионный обмен  $Li^+ \leftrightarrow H^+$  приводит к образованию ОН-групп на кислородно-ниобиевом или кислородно-танталовом ковалентном остове кристалла. Это вызывает возникновение достаточно упорядоченных ОН-групп в смысле их локализации и ориентации относительно структуры исходного кристалла. За счет этого становится возможным эстафетный механизм внедрения меди вглубь приповерхностного слоя кристалла, что обеспечивает ступенчатый профиль распределения концентрации меди в слое. Таким образом, диффузионный механизм внедрения меди, (по прототипу), который требует высокой температуры и протекает с низкой скоростью, заменяется эстафетным механизмом внедрения меди по строго заданным местам.

Толщина легированного слоя определяется как концентрацией меди в расплаве, температурой расплава, так и интенсивностью протекания сопутствующего

ионного обмена  $Li^+ \leftrightarrow H^+$ , причем глубина проникновения ионов  $Cu^+$  и  $H^+$  в приповерхностный слой совпадают. При этом можно регулировать состав расплава изменением количества  $Cu_2O$ , добавляемой в расплав без изменения температуры обработки в указанном интервале температур, что позволяет управлять составом приповерхностного слоя кристаллов. Поверхности кристаллов метаниобата и метатанталата лития, имеющие оптическую чистоту обработки поверхности, не изменяют своего качества.

Температура обработки кристалла не может быть ниже  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , так как при этом практически прекращается ионный обмен между кристаллом и расплавом. Применять температуру выше  $250\text{ }^\circ\text{C}$  нецелесообразно, ввиду интенсивного травления поверхности, сопровождающегося механическим разрушением приповерхностного слоя и неконтролируемым характером внедрения меди.

При легировании кристаллов содержание меди в легирующем расплаве не должно быть ниже  $0,001\text{ мас. \%}$  из-за уменьшения интенсивности внедрения меди относительно процесса ионного обмена  $Li^+ \leftrightarrow H^+$  (процесс травления поверхности будет опережать процесс приповерхностного легирования). Расплавы, с содержанием меди более  $10\text{ вес. \%}$  не пригодны за счет ограничений, связанных с пределом растворимости закиси меди в расплаве бензойной кислоты. При обработке кристаллов в таких расплавах на их поверхности будет осаждаться закись меди, что приведет к неконтролируемости процесса приповерхностного легирования и к ухудшению качества поверхности кристаллов.

Способ осуществляется следующим образом.

В расплаве бензойной кислоты при  $240\text{--}249\text{ }^\circ\text{C}$  растворяют заданное количество закиси меди  $Cu_2O$  для получения  $0,001\text{--}10\text{ мас. \%}$  растворов. Полученный сплав охлаждают, измельчают и сушат для удаления воды, образовавшейся при взаимодействии компонентов расплава. Высушенный порошок загружают в стеклянные ампулы, куда предварительно помещают кристаллы метаниобата или метатанталата лития, ампулы помещают в термостат любой конструкции для проведения реакции обмена, т.е. легирования. Обработку ведут при температуре  $150\text{--}$

250 °С в течение 0,1–2,5 ч, что определяется требуемой толщиной легированного слоя и требуемым содержанием в нем меди.

#### Формула изобретения

Способ легирования монокристаллов литийсодержащих оксидных медью путем их обработки в расплаве с добавкой медьсодержащего компонента, отличающийся тем, что, с целью упрощения и интенсификации процесса и регулирования количества меди в приповерхностном слое монокристаллов ниобата и танталата лития, в качестве расплава берут бензойную кислоту, в качестве добавки – раствор закиси меди концентрацией 0,001–10 вес. % и обработку ведут при 150–250 °С.