

Эта часть работы выложена в ознакомительных целях. Если вы хотите получить работу полностью, то приобретите ее воспользовавшись формой заказа на странице с готовой работой:

<https://studservis.ru/gotovye->

%D0%BD%D0%B0%D1%8F%20%D0%BA%D0%B2%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D1%84%D0%B8%D0%BA%D0%B0%D1%86%D0%B8%

Тип работы: ВКР (Выпускная квалификационная работа)

Предмет: Оптика

-

«Спектрально-люминесцентное исследование материалов ниобата лития и его керамики в ТГц спектральном диапазоне»

1. Применение ниобата лития в науке и технике

Ниобат лития (LiNbO_3) - важнейший сегнетоэлектрический материал, имеющий огромное прикладное и фундаментальное значение. Исследователей привлекают, в том числе, электрооптические, фоторефрактивные, пьезоэлектрические и другие свойства [1]. Ниобат лития очень активно применяется в современных высокоскоростных системах оптической связи. Электрооптические свойства LiNbO_3 позволяют эффективно преобразовывать цифровой или аналоговый электрический сигнал в оптический, который затем передается по оптическому каналу связи. Кроме того, LiNbO_3 используется в оптических модуляторах и сотовых устройствах связи. Сам литий активно проявляет свои каталитические свойства, поэтому и его соединение ниобат лития также используется в качестве фотокатализатора при производстве водорода. В последнее время актуальным стал вопрос производства керамики LiNbO_3 при низких температурах [2]. LiNbO_3 в поликристаллическом состоянии обладает пьезоэлектрическими и диэлектрическими свойствами, поэтому имеет большое прикладное значение. Однако для технологического использования нужно улучшить его электрические и сегнетоэлектрические свойства [3].

Также активно используются тонкие пленки из ниобата лития [4-7].

Кроме свойства сегнетоэлектрика кристалл ниобата лития проявляет много других физических свойств, важные в современной науке и технике. Монокристалл LiNbO_3 имеет огромное количество применений. Ниобат лития используется в преобразователях акустических волн, акустических линиях задержки, акустических фильтрах, оптических модуляторах интенсивности, нелинейные оптические элементы, модуляторы добротности в лазерных установках, дефлекторы луча, фазовые сопряжения, диэлектрические волноводы, используется в голографии [8].

Ниобат лития активно применяется в устройствах, работающих на поверхностных акустических волнах [9]. Более двух третей радиочастотных фильтров работающих на поверхностных акустических волнах изготавливаются из кристаллов LiNbO_3 [10, 11]. На сегодняшний день ниобат лития играет в фотонике ту же роль, что кремний в свое время сыграл для электроники [12, 13]. В самом деле, чуть более десяти лет LN называли «кремнием фотоники», что в настоящее время кажется более точным. Это «рабочая лошадка в приложениях оптической связи».

Изучение ниобата лития опирается на физику твердого тела, химию и кристаллографию: кристаллическое состояние вещества очень стабильно, регулируется просто с точки зрения стабилизации электрического заряда и связывания, а физические свойства приписываются заданным параметрам. Свойства кристалла сильно связаны с его химическим составом и кристаллической структурой. При обычных условиях роста LN представляет собой кристалл конгруэнтного расплава, химический состав которого при комнатной температуре (и в широком диапазоне более высоких температур) является не чем иным, как макросостоянием его кристаллической структуры, причем последняя характеризуется наличием собственных кластеров дефектов, состоящих из вакансий Li и антиструктур NbLi . Однако твердые растворы могут иметь непрерывный диапазон химических составов. При использовании различных механизмов может быть достигнут физический образец, достаточно близкий к стехиометрической точке.

2. Структура кристалла ниобата лития

Два самых распространенных паттерна (вида элементарной ячейки кристалла) кристаллической структуры ниобата лития показаны на рисунке 1 [19, 20] – это гексагональный и ромбоэдрический паттерны. Чаще всего используется именно ромбоэдрическая элементарная ячейка LiNbO_3 .

Рисунок 1 – Кристаллическая структура LiNbO_3 , атомы кислорода не показаны

Стехиометрический состав LiNbO_3 показан на рисунке 2 [21]. Кристаллическая структура изображена для температуры ниже точки Кюри, при которой ниобат лития сохраняет свои сегнетоэлектрические свойства. Для кристалла LiNbO_3 температура Кюри находится в диапазоне от 1100 до 1200 °С, точное значение определяется химическим составом.

Рисунок 2 – Структура кристалла ниобата лития в сегнетоэлектрическом состоянии. Показаны два возможных смещения катионов относительно каркасных кислородных слоев

Слои атомов кислорода образуют основу сети кристалла. Сама сеть образована из шести слоев, которые удалены на равные расстояния друг от друга [9]. Обратим внимание на то, как заполнены октаэдрические междоузлия. Эти междоузлия на 1/3 заполнены ионами лития, на 2/3 ионами ниобия и на 1/3 остаются не заполненными. Такое взаимное расположение обычно обозначают следующим образом: $-\text{Li} - \text{Nb} - \square - \text{Li} - \text{Nb} -$. Здесь символ $\square$ означает структурную вакансию в октаэдрической решетке. Отметим, что октаэдр атомов лития больше, чем октаэдр атомов ниобия. Для атомов Li и Nb наблюдаются небольшие смещения относительно «каркасных» слоев кислорода, составляющие 45 пм для лития [22] и 25 пм для ниобия [19]. Считается, что атомы кислорода смещаются очень слабо, поэтому «каркасные» слои кислорода неподвижны [22]. Если кристалл LiNbO_3 находится в параэлектрической фазе, то его структур изменяется. В таком случае ниобий оказывается в центре кислородных октаэдров, а литий принадлежит каркасным кислородным плоскостям.

Заметим, что описанная выше структура кристалла ниобата лития является в значительной мере идеализированной. При обычных условиях роста монокристаллы ниобата лития являются нестехиометрическими. Вместо этого наблюдается преобладание ниобия. Для того чтобы объяснить это нужно учесть, что связь $\text{Li} - \text{O}$ оказывается намного слабее, чем связь $\text{Nb} - \text{O}$ [23]. Из-за этого дефицит легкого лития приводит к переизбытку ниобия. При этом описанный выше эффект не должен мешать образованию устойчивого кристалла ниобата лития. Такое возможно, если избыточный ниобий будет занимать вакансии не занятые литием, образуя при этом дефекты кристалла. Образующийся при этом антиструктурный LiNbO_3 показан на рисунке 3.

Рисунок 3 - Сравнение идеальной и неидеальной кристаллической структуры LiNbO_3 . Слева: идеальная ситуация без дефектов; справа: реальная ситуация с переизбытком Nb.

3. Выращивание кристалла ниобата лития

Ниобат лития LiNbO_3 представляет собой бесцветный кристалл, химически устойчивое вещество, имеющее высокую температуру плавления. Кроме того ниобат лития нерастворим в воде и органических растворителях [24]. Окно прозрачности ниобата лития LiNbO_3 находится в диапазоне 400 - 5000 нм [25]. Для фундаментальных исследований прикладных задач очень важно, что кристалл LiNbO_3 нецентросимметричен и имеет достаточно высокий коэффициент нелинейности. Нелинейность этого кристалла позволяет наблюдать такие эффекты, как генерация второй гармоники, вынужденное комбинационное рассеяние, что применяется в частности для генерации терагерцового излучения. Сегнетоэлектрические свойства кристалла проявляются в широком диапазоне температур благодаря высокой температуре плавления и точке Кюри $T_C \sim 1200$ °С.

Впервые кристалл ниобата лития LiNbO_3 был описан еще в далеком 1928 г. [26]. Впервые синтезировано это вещество было в 1937 году [27, 28]. В первых экспериментах исследователям удалось получить маленькие кристаллы, имеющие форму призм. В работах [29, 30] впервые описано получение крупных монокристаллов и описаны их сегнетоэлектрические свойства. В 1965 году при помощи метода Чохральского [27-29] исследователям удалось вырастить гораздо более крупные образцы кристаллов. Спустя год были опубликованы пять статей [30-34] подробно описавшие структуру кристалла ниобата лития. Эти работы дали толчок к применению LiNbO_3 в фундаментальных и прикладных исследованиях.

Важнейшим параметром, отражающим свойства твердого раствора LiNbO_3 является отношение $R = \{\text{Li}\} / \{\text{Nb}\}$. Стехиометрическим соотношением будем считать $R=1$. Поведение кристалла при отклонении от стехиометрической точки подробно описано на рисунке 4. На рисунке 4 представлена диаграмма, описывающая фазовое состояние системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$. Очень важно отметить, что наибольшая однородность свойств кристалла достигается для конгруэнтного показателя $R = 0,944$. Эта точка отмечена на рисунке 4. Точка $R = 0,944$ называется конгруэнтной потому, что именно в ней происходит перегиб на

границе раздела жидкость – твердое вещество. По другому можно сказать, что конгруэнтная точка означает отношение R расплава к R твердой кристаллической фазы равное 0,944. Если выращивать кристалл используя не конгруэнтный расплав, то получающийся кристалл будет неоднородным. Особенно сильно выражены эти неоднородности будут вдоль оси роста кристалла [20].

Рисунок 4 - Принципиальная фазовая диаграмма псевдобинарной системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ в окрестности LiNbO_3

Как правило, при обычных условиях выращивания высококачественные кристаллы стехиометрического состава получить очень трудно. В действительности стехиометрические кристаллы не были доступны, пока не были предложены три метода, предназначенные специально для этой цели. Это двойной тигельный метод Чохральского [35], который предполагает обогащение расплава литием. Оказалось, что возможно значительное снижение температуры кристаллизации за счет введения в расплав K_2O [36]. Наконец, еще один метод с диффузией литием из порошка. Диффузия возможна, если концентрация лития в порошке выше, чем в кристалле. Процесс диффузии в таком случае требует длительного времени и высоких температур. Позднее этот метод был модифицирован и получил название «высокотемпературное выращивание с засеянным слоем». Затем в работе было показано, что стехиометрию кристалла можно дополнительно улучшить, используя раствор с отношениями концентраций $[\text{K}_2\text{O}] / [\text{LiNbO}_3] \sim 0,16-0,195$ и $R = 1$.

Производство стехиометрических кристаллов ниобата лития LiNbO_3 на сегодняшний день очень актуально и востребовано, как промышленностью так и научными группами. К примеру, кристалл ниобата лития стехиометрического состава стоит в 12 раз дороже, чем конгруэнтный кристалл [19]. Производство кристаллов стехиометрического состава очень важно, т.к. только в таком случае может получиться идеальная кристаллическая решетка. Только стехиометрический кристалл позволяет избежать искажений поля на неоднородностях, и таким образом избежать множество паразитных явлений.

Таким образом, на сегодняшний день очень актуальна разработка новых методов синтеза стехиометрических кристаллов, которые обеспечили бы их приемлемую стоимость и не требовали бы высокотехнологичного оборудования, как это обстоит сейчас.

4. Структура и свойства керамики ниобата лития, её изготовление и применение

Производство керамики LiNbO_3 начинается с получения самого ниобата лития, как правило, с использованием метода твердофазной реакции. Для реакции используются Li_2CO_3 и Nb_2O_5 очень высокой степени очистки. Сначала приготовленный состав тщательно перемешивается в воздухе в течении двух часов. После этого перемешивание продолжается в спирте еще один час. Далее порошки прокаливаются в воздушной атмосфере в тигле из оксида алюминия. Температура прокаливания равна 1000°C , время затрачиваемое на прокаливание равно четырем часам. Полученное вещество исследуется с помощью дифракции рентгеновских лучей. Чтобы получить гранулы, порошки, приготовленные предварительно, измельчают с поливиниловым спиртом. После этого подготовленные порошки прессуются при помощи гидравлического пресса. Спрессованные порошки спекали 4 часа при температуре 1050°C , получая гранулы. В самом конце поверхности полученных гранул полируются. Если в эксперименте необходимо провести электрические измерения, то полученные гранулы дополнительно покрываются серебром. Структура полученной керамики исследуется с помощью дифракции рентгеновских лучей.

На рисунке 5 изображена рентгенограмма керамики LiNbO_3 , полученная при комнатной температуре. Из полученных данных можно судить о тригональной симметрии кристаллической решетки со следующими параметрами: $a = b = 5,1464\text{\AA}$, $c = 13,8139\text{\AA}$ и $V = 316,86\text{\AA}^3$. Рентгенограмма обрабатывается с помощью одного из математических пакетов, позволяющих достать параметры решетки. Очень важную информацию несет уширение спектральных пиков на рентгенограмме. Уравнение Шеррера [10] позволяет достаточно точно оценить размер кристаллитов ниобата лития.

Рисунок 5 – Рентгенограмма ниобата лития при комнатной температуре

Также структуру керамики ниобата лития можно оценить с помощью сканирующей электронной микроскопии (рисунок 6). Из рисунка хорошо видно, что зерна сферической формы достаточно равномерно распределены по поверхности. Размер одного зерна составляет ориентировочно 1 микрометр.

Рисунок 6 – Сканирующая электронная микроскопия керамики ниобата лития

На рисунке 7 показано как при различных температурах от частоты зависят относительная электрическая проницаемость и тангенс угла запаздывания (связан с потерями в кристалле).

1. Schlarb U., Betzler K. Interferometric measurement of refractive indices of LiNbO₃ //Ferroelectrics. – 1992. – Т. 126. – №. 1. – С. 39-44.
2. Сольский И. М., Сугак Д. Ю., Габа В. М. Получение оптически однородных монокристаллов ниобата лития больших размеров //Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2005.
3. Лукьянов Д. П. и др. Микроакселерометр на поверхностных акустических волнах с кольцевым резонатором на анизотропном материале //Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника. – 2019. – Т. 22. – №. 5.
4. Поспелова Е. А., Азанова И. С. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА В МОНОКРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ //Физика для Пермского края. – 2016. – С. 29-32.
5. Wang L. H. et al. Synthesis and characterization of fine lithium niobate powders by sol-gel method //Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography. – 2007. – Т. 42. – №. 4. – С. 321-324.
6. Sarker A. R. Growth of large size lithium niobate single crystals of high quality by tilting-mirror-type floating zone method //Materials Research. – 2016. – Т. 19. – №. 3. – С. 505-512.
7. Кузьминов Ю. С., Осико В. В., Прохоров А. М. Электрооптические и нелинейно-оптические свойства кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков (обзор) //Квантовая электроника. – 1980. – Т. 7. – №. 8. – С. 1621-1653.
8. Сүй А. В., Рудой К. А. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ТОНКИЕ ПЛЁНКИ НИОБАТА ЛИТИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА //Бюллетень научных сообщений. – 2020. – №. 25. – С. 26-33.
9. Воскресенский В. М. и др. Моделирование кластерообразования в нелинейнооптическом кристалле ниобата лития //Кристаллография. – 2011. – Т. 56. – №. 2. – С. 246-251.
10. Bartasyte A. et al. Toward High-Quality Epitaxial LiNbO₃ and LiTaO₃ Thin Films for Acoustic and Optical Applications //Advanced Materials Interfaces. – 2017. – Т. 4. – №. 8. – С. 1600998.
11. Streque J. et al. Stoichiometric lithium niobate crystals: towards identifiable wireless surface acoustic wave sensors operable up to 600 C //IEEE Sensors Letters. – 2019. – Т. 3. – №. 4. – С. 1-4.
12. Альдебенева Е. П., Достовалов А. А. Исследование физических свойств и областей применения кристаллов ниобата лития //Техника. Технологии. Инженерия. – 2017. – №. 1. – С. 14-17.
13. Палатников М. Н. и др. Получение и свойства кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов конгруэнтного состава, легированных бором //Труды Кольского научного центра РАН. – 2015. – №. 5 (31).
14. Zhang M. et al. Monolithic ultra-high-Q lithium niobate microring resonator //Optica. – 2017. – Т. 4. – №. 12. – С. 1536-1537.
15. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Макарова О. В. Особенности оптических характеристик монокристаллов ниобата лития различного химического состава //Вестник Кольского научного центра РАН. – 2016. – №. 4 (27).
16. Иржак Д. В. и др. Изучение особенностей кристаллов ниобата лития вблизи доменных границ //Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – №. 7. – С. 1412-1414.
17. Pang C. et al. Lithium Niobate Crystal with Embedded Au Nanoparticles: A New Saturable Absorber for Efficient Mode-Locking of Ultrafast Laser Pulses at 1 μm //Advanced Optical Materials. – 2018. – Т. 6. – №. 16. – С. 1800357.
18. Сидоров Н. В. и др. Особенности строения, физико-химические и оптические характеристики кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов, легированных бором //Журнал технической физики. – 2018. – Т. 88. – №. 12. – С. 1820-1828.
19. Алёшина Л. А. и др. Упорядоченная подрешетка дефектов в кристалле ниобата лития //Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55. – №. 7. – С. 738-743.
20. Sanna S., Schmidt W. G. Lithium niobate X-cut, Y-cut, and Z-cut surfaces from ab initio theory //Physical Review B. – 2010. – Т. 81. – №. 21. – С. 214116.
21. Gopalan V., Dierolf V., Scrymgeour D. A. Defect-domain wall interactions in trigonal ferroelectrics //Annu. Rev. Mater. Res. – 2007. – Т. 37. – С. 449-489.
22. Abrahams S. C., Levinstein H. J., Reddy J. M. Ferroelectric lithium niobate. 5. Polycrystal X-ray diffraction study between 24 and 1200 C //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1966. – Т. 27. – №. 6-7. – С. 1019-1026.
23. Kang X. et al. Formation mechanism and elimination methods for anti-site defects in LiNbO₃/LiTaO₃ crystals //CrystEngComm. – 2016. – Т. 18. – №. 42. – С. 8136-8146.
24. Peier P., Pilz S., Feurer T. Time-resolved coherent imaging of a THz multilayer response //JOSA B. – 2009. – Т. 26.

5D0%BD%D0%B0%D1%8F%20%D0%BA%D0%B2%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D1%84%D0%B8%D0%BA%D0%B0%D1%86%D0%B8