

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН

На правах рукописи

Зайцев Александр Иванович

**ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ
ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ
ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск – 2006

Научные руководители

академик РАН

кандидат физ.-мат. наук

К.С. Александров

А.В. Замков

Официальные оппоненты:

доктор физ.-мат. наук, профессор

доктор физ.-мат. наук, профессор

Т.Р. Волк

В.В. Слабко

Ведущая организация:

Институт автоматики и электрометрии
СО РАН, г. Новосибирск

Защита состоится «___» _____ 2006 г. в _____ час.
на заседании диссертационного совета Д 003.055.02 Института физики
им. Л.В. Киренского СО РАН по адресу: 660036, Красноярск,
Академгородок Институт физики СО РАН, конференцзал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики
СО РАН

Автореферат разослан «___» _____ 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 003.0055.02
доктор физ.-мат. наук С.С. Аплеснин

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Развитие современной электроники опирается не только на достижения физики и технологии полупроводников, но и на привлечение различных по своей природе физических эффектов и функциональных материалов. Автоматизация производства подразумевает наличие разнообразных датчиков и исполнительных устройств, преобразующих воздействия различной природы в электрические (или оптические сигналы) и наоборот. Потребность в устройствах, функционирование которых основано на разнообразных физических явлениях, происходящих в конденсированных средах, привело к оформлению таких самостоятельных областей техники и научного знания, как акустоэлектроника, магнитоэлектроника, оптоэлектроника и т.п. Использование в качестве таких сред диэлектрических материалов в некоторых случаях позволяет обеспечить большую эффективность, а для некоторых типов устройств является единственно возможным. Так, генерация (а также управление и преобразование) светового излучения в коротковолновой видимой и ультрафиолетовой (УФ) области длин волн без значительных потерь требует применения материалов с высоким оптическим пропусканием в этих областях. Одно из наиболее оптимальных решений этой задачи – это применение диэлектриков с далёким коротковолновым краем фундаментального поглощения, т.е. с большой шириной запрещённой зоны. Для высокодобротных пьезоэлектрических резонаторов, пьезо- и пирозлектрических приёмников диэлектрики способны обеспечить высокую эффективность работы устройства.

В функциональной электронике диэлектрики широко используются в качестве активных элементов для мощных лазеров оптического диапазона ($\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$), нелинейнооптических сред для преобразования ближнего ИК, видимого и УФ излучения (KTiOPO_4 , $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, LiB_3O_5), магнитооптических сред для управления оптическим излучением (кристаллические плёнки висмутовых феррит-гранатов, $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, тербиевые и железомарганцевые оксидные магнитооптические стёкла), материалов для пьезоэлектрических резонаторов и преобразователей (кварц, LiNbO_3 , керамика ряда ЦТС) и т.д., причём доминирование в этом списке именно оксидных материалов неслучайно. Именно для неорганических оксидов характерно, как правило, сочетание высокой химической устойчивости и механической прочности, что существенно упрощает применение таких материалов на практике. Огромное разнообразие структур и свойств кристаллических

оксидов и возможность получения устойчивых оксидных стёкол в весьма широких пределах составов обеспечивают большое поле для создания как монофазных, так и композитных диэлектрических материалов с желательным для различных применений сочетанием свойств. При этом, даже для самых широко используемых материалов всегда имеются ограничения в применении, т.к. требования, предъявляемые к ним различны для различных типов устройств, а зачастую плохо сочетаемы (например, высокая акустооптическая и магнитооптическая эффективность соответствуют, как правило, большим акустическим и оптическим потерям соответственно).

Упомянутые выше материалы получили широкое распространение благодаря оптимальному сочетанию свойств и достаточному для обеспечения приемлемой стоимости уровню технологии получения, однако они не могут полностью удовлетворить меняющиеся потребности функциональной электроники. Так, наблюдающаяся в последнее время тенденция на использование коротковолнового видимого и УФ излучения в технологических устройствах и устройствах хранения информации требует сред, с помощью которых было бы возможно управление излучением этого диапазона. Другая активно развивающаяся область – получение композитных материалов, в которых возможно обретение или усиление полезных свойств и одновременным (по возможности) ослаблением отрицательных эффектов за счёт объединения разнородных материалов. Немаловажное значение в выборе того или иного материала для широких применений имеет и стоимость его получения, а это означает, что задача по поиску более технологичных и дешёвых аналогов остаётся актуальной.

Поэтому понятен возросший в последнее время интерес исследователей к боратным материалам, край фундаментального поглощения в которых лежит, как правило, дальше в УФ области, чем в других оксидных соединениях, а многообразие составов и структур сравнимо с силикатами. Среди них есть и перспективные пьезоэлектрики ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) и эффективные люминофоры ($\text{YBO}_3:\text{Ln}$), а также лазерные и эффективные нелинейнооптические материалы ($\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$, $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3:\text{Ln}$, $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, BiB_3O_6), которые либо уже широко применяются на практике, либо активно исследуются. Наличие широких областей стеклообразования в боратных системах делает возможным получение разнообразных стёкол, которые в некоторых случаях, отвечают по составу стехиометрическому соотношению компонентов для кристаллов (например, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiB_3O_5 , SrB_4O_7 и др.). Такое сочетание даёт возможность получения композитных

стеклокристаллических материалов (ситаллов) с преимущественным содержанием требуемой кристаллической фазы. Активно исследуются и магнитооптические среды на основе боратных стёкол с редкоземельными элементами, но существующие исследования крайне редко затрагивают область длин волн света короче 400 нм.

Для акустооптических устройств на сегодняшний день существует большое количество весьма эффективных материалов среди оксидных и сульфидных кристаллов и стёкол, но область их прозрачности лежит в основном в инфракрасном и длинноволновом видимом диапазоне длин волн. Освоение более коротковолнового диапазона здесь ограничивается трудно сочетаемыми требованиями к материалу (наличие большого показателя преломления и высокой прозрачности в коротковолновом и тем более УФ диапазоне). С этой точки зрения внимание привлекает тетраборат свинца, кристаллы которого обладают относительно высокими показателями преломления (~2 на 350 нм) и прозрачны до 250 нм. Акустооптические свойства этих кристаллов ранее не изучались.

Цели и задачи работы

Основной целью работы был поиск и разработка новых материалов для таких областей функциональной электроники, как акустоэлектроника, акустооптика, магнитооптика, генерация и нелинейнооптическое преобразование оптического излучения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. На основе известных критериев эффективности применения материалов в функциональных устройствах отобрать ряд перспективных объектов для исследования.
2. Получить намеченные материалы, с помощью известных или адаптированных к конкретному случаю методов.
3. Исследовать физические свойства, определяющие перспективность применения полученных материалов в той или иной области.

Анализ литературы и имеющийся задел позволили выделить группу объектов исследования и сформулировать более конкретные задачи работы.

1. Получение ряда оксидных и оксигалогенидных стёкол с высокополяризуемыми ионами и исследование их акустооптических характеристик.
2. Получение кристалла тетрабората свинца PbB_4O_7 , изучение его акустических и акустооптических характеристик.
3. Получение пьезоситалла тетрабората лития $Li_2B_4O_7$ и исследование его пьезоэлектрических характеристик.

4. Получение монокристалла тетрабората стронция SrB_4O_7 , исследование его акустических, пьезоэлектрических и нелинейнооптических характеристик.
5. Получение боратных стёкол с ионами РЗЭ: Pr^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{2+} и исследование их магнитооптических характеристик.
6. Получение монокристалла тетрабората стронция $SrB_4O_7:Eu^{2+}$ и исследование его магнитооптических характеристик.
7. Получение легированных монокристаллов тетрабората стронция $SrB_4O_7:Nd^{3+}$ и $SrB_4O_7:Sm^{3+}$ и исследование их спектральных характеристик.

Научная новизна

Автором впервые получены такие материалы, как акустооптические оксигалогенидные свинцовые стёкла и монокристаллы тетрабората стронция, легированные трехвалентными РЗЭ (Nd^{3+} и Sm^{3+}). Для многих материалов впервые получены их физические характеристики: акустооптические параметры оксидных и оксигалогенидных стёкол, а также кристаллов тетрабората свинца; пьезоэлектрические, акустические и нелинейнооптические свойства кристаллов тетрабората стронция, магнитооптические характеристики в ультрафиолетовой области спектра литиевоборатных стёкол с высокой концентрацией ионов Pr^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{2+} и кристаллов $SrB_4O_7:Eu^{2+}$.

Научная и практическая значимость

В результате проделанной работы удалось наметить и получить ряд материалов со свойствами, которые делают их перспективными для применения в устройствах функциональной электроники. Были уточнены или впервые измерены физические параметры для известных и впервые полученных материалов. Это даёт возможность расширить количество используемых материалов, а в ряде случаев и диапазон применения конкретных функциональных устройств. На материалы, полученные в ходе выполнения работы, получено пять патентов России.

Результаты работы, помимо применений практически-справочного характера могут внести вклад в решение общих вопросов физики конденсированного состояния и материаловедения. Так, высокие значения фотоупругих коэффициентов в оксигалогенидных стёклах, скорее характерные для кристаллических галогенидов свинца, могут помочь выяснению структурной роли галогенов в них, а наличие необычно высоких для веществ с такими температурами плавления значений продольных скоростей звука в кристаллах со структурой

тетрабората стронция поможет проследить влияние особенностей структуры на упругие свойства материала.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Получение и акустооптические характеристики оксидных и оксигалогенидных стёкол с выскополяризуемыми ионами.
2. Получение, акустические и акустооптические характеристики кристалла тетрабората свинца PbB_4O_7 .
3. Получение и пьезоэлектрические характеристики пьезоситалла тетрабората лития $Li_2B_4O_7$.
4. Получение, акустические, пьезоэлектрические и нелинейнооптические характеристики кристалла тетрабората стронция SrB_4O_7 .
5. Получение и магнитооптические характеристики боратных стёкол с ионами РЗЭ: Pr^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{2+} .
6. Получение и магнитооптические характеристики кристалла тетрабората стронция $SrB_4O_7:Eu^{2+}$.
7. Получение и оптическое поглощение легированных кристаллов тетрабората стронция $SrB_4O_7:Nd^{3+}$ и $SrB_4O_7:Sm^{3+}$.

Апробация работы

Основные результаты неоднократно докладывались на семинарах лаборатории кристаллофизики Института физики им. Л.В. Киренского, а так же были представлены на различных всероссийских и международных конференциях.

- The 8-th European Meeting on Ferroelectricity. 4-8 July, Nijmegen, The Netherlands (1995);
- Symposium and Summer School on: Nano and Giga Challenges in Microelectronics Research and Opportunities. 10-13 September, Moscow, Russia (2002);
- XVIII International School-Seminar. 24-28 June, Moscow, Russia (2002);
- Moscow International Symposium on Magnetism. 20-24 June, Moscow, Russia (2002);
- Международный семинар «Выездная секция по проблемам магнетизма в магнитных пленках, малых частицах и наноструктурных объектах» 10-14 сентября, Астрахань, Россия (2003);
- II-Байкальская международная конференция «Магнитные материалы» 19-22 сентября, Иркутск, Россия (2003);

- Международная школа-семинар по люминесценции и лазерной физике ЛЛФ-2004, 13-17 сентября, Иркутск, Россия (2004);
- XII Int. Conf. on Laser Optics, Technical Program, St. Peterburg, Russia (2006).

На материалы, полученные в ходе выполнения работы, получено пять патентов России.

Личный вклад автора

Участие соискателя в выполнении работы заключалось в постановке задач исследования, совместно с научными руководителями, выборе объектов, разработке технологии их получения, получении материалов и непосредственном участии в исследовании их физических характеристик.

Публикации

Материалы работы докладывались на восьми международных конференциях. По результатам работы было опубликовано 12 статей, получено 5 патентов России.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 138 страниц, включая 24 рисунка, 17 таблиц и список литературы из 91 наименования.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 99-02-17375 и 02-02-16428), Красноярского краевого фонда науки (2F0055), Гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (гранты НШ 939.2003.2 и НШ-4137-2006.2) и в рамках программы ОФН РАН «Новые материалы и структуры» (проект 2.6.1).

Содержание работы

Во введении диссертационная работа охарактеризована в целом, обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и определены задачи работы. Изложена структура диссертации, приведены основные результаты, отмечена их новизна и практическая ценность. Приводятся сведения о публикациях по теме исследований и апробации работы.

В первой главе приведено краткое физическое описание таких явлений, как пьезоэлектрический, акустооптический, магнитооптический и нелинейнооптический эффекты, лежащих в основе

ряда устройств функциональной электроники. Особое внимание уделено тем характеристикам среды, которые служат критериями эффективности материала для применения его в том или ином устройстве. Сделан краткий обзор современных материалов, применяемых в устройствах функциональной электроники вышеупомянутых типов, и методов их получения.

Во второй главе приведены обоснования выбора того или иного конкретного объекта, описание методов и процессов получения исследуемых объектов, в качестве которых выступали оксидные материалы в различном агрегатном состоянии (стёкла, ситаллы и кристаллы) и методы исследования их пьезоэлектрических, оптических, акусто-, магнито- и нелинейнооптических свойств.

Для получения материалов были использованы достаточно традиционные методы, хотя условия и технологические параметры процессов для многих материалов определялись впервые:

- получение стёкол производилось путем быстрого охлаждения расплавов с последующим отжигом при температурах ниже температур стеклования. Условия варки стёкол определялись их составом с учетом необходимых и возможных физикохимических процессов в системе расплав – контейнер – атмосфера;
- пьезоситалл тетрабората лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) был получен методом медленной направленной кристаллизации расплава (аналог метода Бриджмена) при наличии значительного температурного градиента;
- монокристаллы тетраборатов свинца и стронция - PbB_4O_7 , SrB_4O_7 и $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ были выращены методом Чохральского, либо его модификацией (TSSG) для кристаллизации легированных кристаллов $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ и $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$.

Методы исследования физических свойств также были традиционными:

- пьезоэлектрические характеристики получены с помощью резонансного метода;
- акустооптические характеристики определены методом Диксона-Коуэна (дифракция света на ультразвуковых колебаниях);
- значения скоростей объемных акустических волн были измерены импульсным ультразвуковым методом и частично получены из пьезорезонансных измерений;
- исследования спектров поглощения и изучение эффекта Фарадея для магнитооптических стёкол были выполнены на тонких образцах (до 2 мкм), что позволило определить магнитооптические характеристики в УФ области спектра даже при наличии значительного поглощения света.

-измерения нелинейнооптических коэффициентов тетрабората стронция были выполнены на тонких (порядка длины когерентности) образцах, что позволило определить их в условиях отсутствия фазового синхронизма.

В третьей и четвёртой главах представлены более подробные сведения об условиях измерения характеристик конкретных исследуемых материалов, конечные результаты экспериментов и их анализ.

Измеренные и рассчитанные электромеханические характеристики пьезоситалла на основе тетрабората лития приведены в табл. 1 в сравнении с данными Сильвестровой для монокристалла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [Сильвестрова И.М. и др. // ФТТ.– 989.–Т. 31.-№10.–С. 311-313]и аналогичного пьезоситалла, упоминаемого в монографии И.С. Реза [Рез И.С., Поплавко Ю.М. – М.: Радио и связь, 1989. –288 с.].

Таблица 1. Электромеханические характеристики материалов на основе тетрабората лития.

Характеристика	Значения параметров для		
	монокристалла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	ситалла	
	И.М. Сильвестрова	И.С. Рез	полученные результаты
$S_{11}^E, 10^{-12} \text{ м}^2/\text{Н}$	9,0		11,3
$C_{33}^D, 10^{10} \text{ Н/м}^2$			5,3
$\epsilon_{11}^\sigma, 10^{-11} \text{ Ф/м}$	8,05		8,32
$\epsilon_{33}^\sigma, 10^{-11} \text{ Ф/м}$	9,12	8,8	9,29
$\epsilon_{11}^e, 10^{-11} \text{ Ф/м}$	7,89		8,1
$\epsilon_{33}^e, 10^{-11} \text{ Ф/м}$	7,49		8,0
k_{33}	0,387		0,35
k_{31}	0,07		0,103
$d_{3b}, 10^{-12} \text{ Кл/Н}$	-2,02	1,5	-2,8
$d_{33}, 10^{-12} \text{ Кл/Н}$	20,4	20,0	16,1
$g_{31}, \text{ В·м/Н}$	-0,022*		-0,030
$g_{33}, \text{ В·м/Н}$	0,223*	0,100	0,173
$d_b, 10^{-12} \text{ Кл/Н}$	16,4*	10	10,5
$g_b, \text{ В·м/Н}$	0,179*	0,1	0,113
$d_h g_b, 10^{-15} \text{ м}^2/\text{Н}$	2930	1000	1190

*- рассчитано по данным И.М. Сильвестровой.

Указанная в таблице величина $d_h g_h$ характеризует эффективность работы пьезоматериала в условиях объёмного (гидростатического) давления, где d_h и g_h – эффективные значения пьезомодулей в условиях объёмного сжатия. Необходимо отметить небольшое изменение упругих, электрических и пьезоэлектрических свойств при переходе от монокристалла тетрабората лития к пьезоситаллу, которое может быть обусловлено присутствием стеклофазы (при подавляющем преобладании кристаллической фазы) и разориентацией кристаллитов. В табл. 2 для принципиальной оценки данного материала в ряду известных представлены коэффициенты Гутина $K_{пр}^{эф} = d_{i\mu} / \sqrt{\epsilon_{ii}^\sigma}$ – характеризующие эффективность материала в режиме приёма, т.е. при преобразовании механической энергии в электрическую. Приведенные данные показывают, что эффективность пьезоситалла на основе $Li_2B_4O_7$ сравнима с лучшими (в смысле эффективности) неорганическими монокристаллами - тетраборатом и сульфатом лития.

Таблица 2. Характеристики пьезоэлектрических материалов для акустических приемников

Пьезоэлектрик	Кварц	Сульфат лития	Монокристалл тетрабората лития	Ситалл тетрабората лития
$K_{пр}^{эф}, 10^{-12}$ Кл/Н	1,1	5,1	6,6	5,4

В таблице 3 приведены составы, значения показателей преломления полученных оксидных стекол, а также значения плотности, скоростей звука, акустооптической добротности (M_2^\perp и M_2^\parallel - поляризация света соответственно перпендикулярна и параллельна направлению распространения звуковой волны) и фотоупругих постоянных. Можно видеть, что эффективность (оцениваемая по величине акустооптического качества M_2) полученных стекол сравнима, либо превышает таковую в 1,3 раза для традиционных теллуридных стекол (см. таблицу 4). При этом граница прозрачности стекла № 4 лежит в области 430 нм - несколько дальше в УФ области спектра, что позволит без значительных потерь в эффективности несколько расширить спектральный диапазон работы акустооптических устройств подобного рода.

Таблица 3. Состав и акустооптические характеристики полученных оксидных стёкол.

Компоненты	Состав стекол, вес. %				
	№1	№2	№3	№4	№5
PbO	16	19	20	47	-
Bi ₂ O ₃	—	—	—	25	-
TeO ₂	50	41	57	—	32
La ₂ O ₃	—	—	—	—	19
Nb ₂ O ₅	—	—	23	—	—
WO ₃	34	40	—	—	49
GeO ₂	—	—	—	28	—
$\rho, \text{г/см}^3$	6,61	6,80	5,81	7,08	6,50
$M_2^\parallel, 10^{-15} \text{ с}^3/\text{кг}$	29,1	29,9	20,2	19,6	14,1
$M_2^\perp, 10^{-15} \text{ с}^3/\text{кг}$	41,5	37,3	23,5	20,8	15,2
$n_{\text{эксп}} (\lambda = 632,8 \text{ нм})$	2,20	2,21	2,15	2,09	2,08
$V_L, \text{ м/с}$	3176	3190	3564	3050	3714
$V_S, \text{ м/с}$	1821	1811	2067	1703	2054
p_{11}	0,23	0,23	0,25	0,21	0,24
p_{12}	0,28	0,26	0,27	0,22	0,25

В таблице 4 представлены составы и акустооптические характеристики оксигалогенидных свинцовых стёкол в сравнении с характеристиками теллуридных стёкол. Обращает на себя внимание наличие весьма высоких значений акустооптической эффективности для исследуемых объектов, более характерных скорее не для оксидных материалов, а для кристаллических галогенидов свинца. Столь высокие значения наблюдаются не только вследствие невысоких скоростей звука и большого показателя преломления, но и больших фотоупругих констант ($p_{11} = 0,368$ и $p_{12} = 0,303$ для оксихлоридного стекла), превосходящих по величине типичные значения для оксидов (~0,22) и также более типичных для галогенидов свинца. Как правило, таким средам присущи значительные акустические потери, что и наблюдается в данном случае. Несмотря на этот недостаток, оксигалогенидные свинцовые стёкла могут быть использованы в низкочастотных

Таблица 4. Акустооптические характеристики оксигалогенидных стёкол в сравнении с характеристиками теллуритного стекла

Стекло, состав вес. %	Область прозрачности мкм	Акустическая волна		Оптическая волна, 633 нм		$M_2, 10^{-15} \text{ с}^3/\text{кг}$
		$V_L, \text{ м/с}$	Затухание, дБ/м на 100 МГц	Направление поляризации	n	
43PbO×52PbCl ₂ ×5SiO ₂	0,38 –	2450	180		2,21	170
44PbO×51PbBr ₂ ×5SiO ₂	0,40 –					236
Теллуритное стекло	0,47 – 2,7	3400	60		2,089	23,9

(граница Брэгговского режима дифракции в этом стекле ~ 10 МГц) акустооптических устройствах во всём видимом диапазоне.

Результаты, полученные в ходе исследования акустических и акустооптических характеристик монокристаллов тетрабората свинца, приведены в таблице 5. Обращает на себя внимание наличие у этого кристалла высоких значений ($\bar{V}_L \sim 7500 \text{ м/с}$) скоростей продольных объёмных акустических волн (ОАВ), что заметно выше величины, рассчитанной из эмпирической зависимости $\bar{V}_L \sim T_{n3} / \bar{m}_{am} \approx 5000 \text{ м/с}$. Данный материал, к сожалению, имеет очень малые значения

Таблица 5. Акустические, акустооптические и фотоупругие характеристики PbV₄O₇

Направление распространения продольной ОАВ	$n, \lambda=633 \text{ нм}$	Скорость $V_L, \text{ м/с}$	Поляризация световой волны	$M_2, 10^{-15} \text{ с}^3/\text{кг}$	$R_{\lambda\mu}$
[100]	1.9325	7637.6	[100]	0.03	0.0387
[010]	1.9325	7070.0	[100]	0.29	0.1073
[001]	1.9325	7897.9	[100]	0.24	0.1152
[100]	1.9183	7637.6	[010]	0.15	0.0885
[010]	1.9183	7070.0	[010]	0.07	0.0177
[100]	1.9269	7637.6	[001]	0.23	0.1082
[010]	1.9269	7070.0	[001]	0.66	0.1632
[001]	1.9269	7897.9	[001]	0.04	0.0474

акустооптической эффективности и фотоупругих констант, что делает кристалл тетрабората свинца малоприменимым для практического применения в акустооптических устройствах. Причины столь необычных значений акустических и акустооптических характеристик кристалла PbV₄O₇ возможно объясняются уникальной, среди боратов, высокой плотностью и характером упаковки данного структурного типа.

Такие же особенности просматриваются и в акустических свойствах тетрабората стронция, имеющего тот же структурный тип (см. таблицу 6). Здесь оценка средней скорости продольных ОАВ ~ 6000 м/с, а экспериментальная величина ~ 9000 м/с.

Таблица 6. Скорости ОАВ в кристалле тетрабората стронция

Направление распространения	Мода, направление колебаний	Скорости ОАВ $V, \text{ м/с}$
[100]	L	8890
	S, [001]	5580
[010]	L	8290
	S, [001]	6020
[001]	L	9680

По своим пьезоэлектрическим характеристикам тетраборат стронция близок к кварцу (максимальный коэффициент электромеханической связи – $k_{32} = 0.092$). Малые акустические потери и подбор конфигурации пьезорезонатора позволили получить резонанс с электромеханической добротностью $Q \sim 25000$.

В таблице 7 приведены результаты измерений нелинейной оптической восприимчивости второго порядка в кристаллах SrV₄O₇ (кристаллографическая и кристаллофизическая установка кристаллов тетрабората стронция и свинца проводилась согласно работе Оселедчика [Oseledchik Yu.S. et al. // Opt. Mater. -1995.-V. 4. -P. 669–674.] - пространственная группа симметрии Pnm2₁, соответствие кристаллографических, кристаллофизических и главных оптических осей: $a - X - n_y, b - Y - n_x, c - Z - n_z$) в сравнении с результатами работы Петрова, где эти величины рассчитывались из эксперимента по генерации 125 нанометрового излучения в фемтосекундных импульсах. Таким образом, наши результаты подтверждают оценку для усредненных значений эффективных нелинейных восприимчивостей $\bar{d}_{eff}(SBO) \approx \bar{d}_{eff}(KTP)$, сделанную в работе Оселедчика, хотя дают более

высокие значения нелинейных коэффициентов SBO в сравнении с данными Петрова.

Таблица 7. Коэффициенты нелинейной оптической восприимчивости второго порядка тетрабората стронция

Коэффициент	d_{31}	d_{33}	d_{15}	d_{24}	d_{32}
Значение коэффициента	1.7	3.5	0.9	0.7	2
$d_{i\lambda}$, пм/В	0.8*	1.5*			1.1*

* - данные работы *Petrov V. et al.* 125 nm // *Optics Letters.* - 2004. - V. 29. № 4. - P. 373–375.

В таблице 8 приведены составы боратных стёкол с высокими концентрациями РЗЭ и максимальные наблюдаемые значения констант Верде (V) для них с длинами волн, соответствующими максимумам V .

Таблица 8. Максимальные значения констант Верде для литиевоборатных стёкол с ионами Pr^{3+} и Ce^{3+}

№	Состав стекла, вес. %	Максимальное значение константы Верде, мин/Э·см	λ , нм
1	Li ₂ O – 7.5 B ₂ O ₃ – 52.5 Pr ₂ O ₃ – 40	2.83	248
2	Li ₂ O – 7.5 B ₂ O ₃ – 52.5 Ce ₂ O ₃ – 40	1.25	310
3	EuO – 55 B ₂ O ₃ – 45	5,25	380

Спектральные зависимости константы Верде и магнитооптической добротности стекла №1 приведены на рисунке 1.

Полученные величины константы Верде для исследуемых стёкол позволили рекомендовать их, как эффективные магнитооптические материалы для спектральных областей 248 – 360 нм (стекло №1) и 310 – 360 нм (стекло №2). Особенно привлекательными выглядят характеристики стекла с празеодимом, поскольку константа Верде у этого стекла остаётся достаточно высокой во всём УФ диапазоне.

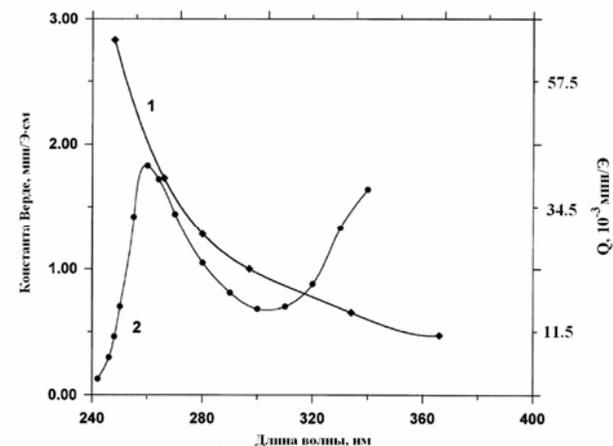


Рис. 1. Спектральные зависимости константы Верде и магнитооптической добротности стекла №1 (Pr).

Полученные спектры константы Верде и магнитооптической добротности Q для стекла EuB_4O_7 приведены на рисунке 2.

Максимальное значение константы Верде для стекла $EuB_4O_7 \sim 5,25$ мин см⁻¹ Э⁻¹ на длине волны света ~ 380 нм. Максимум магнитооптической добротности $Q=5.43 \cdot 10^{-3}$ мин Э⁻¹ лежит в области 430 нм, где значение константы Верде составляет ~ 1 мин см⁻¹ Э⁻¹. Полученные характеристики позволили рекомендовать стекло EuB_4O_7

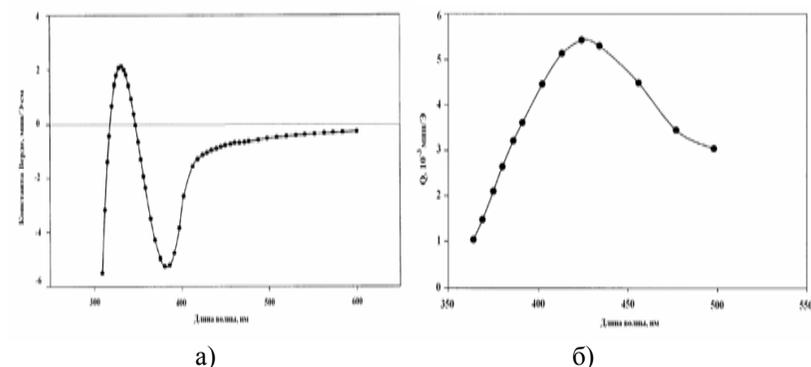


Рис 2. Спектральные зависимости константы Верде (а) и магнитооптической добротности (б) стекла EuB_4O_7 .

как магнитооптический материал на спектральный диапазон ближней УФ и коротковолновой видимой области спектра.

Таким образом, исследуемые боратные стёкла с ионами РЗЭ: Pr^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{2+} являются перспективными магнитооптическими материалами для УФ диапазона, хотя необходимо отметить наличие значительного поглощения в области максимальных значений констант Верде для этих материалов. Возможно, что они смогут найти применение в виде тонкослойных (плёночных) элементов.

Спектральная зависимость константы Верде и магнитооптической добротности монокристалла $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{B}_4\text{O}_7$ (концентрация европия определялась рентгенфлуоресцентным методом на спектрометре Bruker S4 Pioneer) приведены на рис.3. В области 370 – 380 нм добротность максимальна ~ 1 мин/Э, а величина константы Верде ($\sim 0,4 - 0,3$ мин/Э·см) сравнима с таковой на $\lambda = 632$ нм в кристаллах тербий галлиевого граната, материала, широко используемого для создания магнитооптических устройств в области ближнего ИК диапазона.

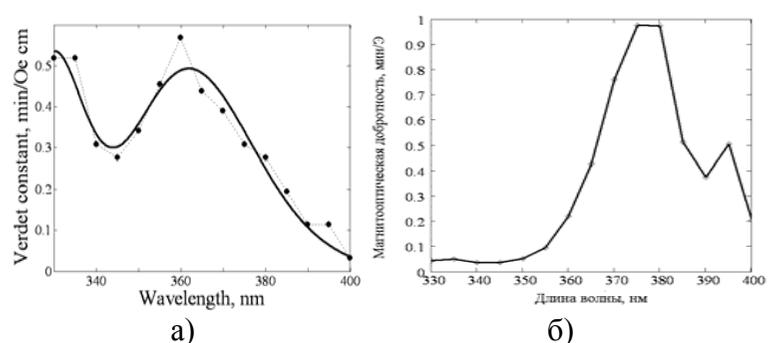


Рис. 3. Спектральная зависимость: а) - константы Верде и б) - магнитооптической добротности монокристалла $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{B}_4\text{O}_7$.

Легирование монокристаллического тетрабората стронция ионами РЗЭ³⁺ проводилось с компенсацией заряда примесного иона по схеме $2\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ln}^{3+} + \text{K}^+$, в результате были выращены монокристаллы $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$, $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{3+/2+}$. На рисунке 4 приведен участок спектра поглощения кристалла $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ в сравнении со спектром алюмоиттриевого граната с неодимом в области длин волн эффективной полупроводниковой накачки. Коэффициент поглощения в кристалле $\text{SBO}:\text{Nd}$ в максимуме составляет $1,1 \text{ см}^{-1}$. Заметные отличия, очевидно, связаны с особенностями симметрии кристаллического поля в

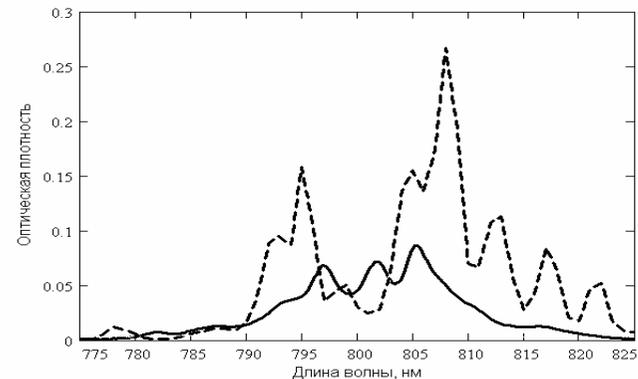


Рис. 4. Спектр поглощения кристалла $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ (сплошная линия) в сравнении со спектром $\text{YAG}:\text{Nd}$ (пунктирная линия).

указанном кристалле. Вместе с тем, можно предполагать, что кристалл $\text{SBO}:\text{Nd}$ будет отличаться большей стабильностью генерации при накачке полупроводниковыми лазерами с нестабилизированной длиной волны. Оценка вхождения неодима в структуру тетрабората стронция, проведённая на основании спектра поглощения даёт величину $\sim 0,1$ ат%.

Спектр люминесценции кристалла $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{3+/2+}$, приведённый на

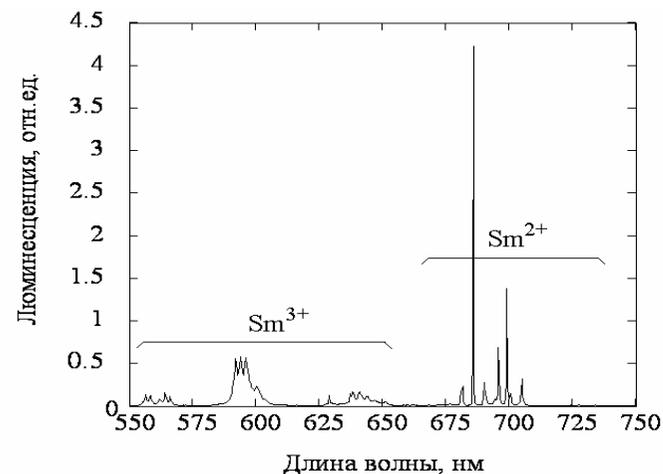


Рис.5. Спектр люминесценции кристалла $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{3+/2+}$ (возбуждение $\lambda=488$ нм)

рисунке 5, свидетельствует о том, что, несмотря на наличие зарядокомпенсирующих ионов в расплаве и окислительные условия роста сохраняется известная преимущественная тенденция к вхождению в структуру кристалла SrB_4O_7 самария в двухвалентном состоянии (благодаря относительной стабильности Sm^{2+}). В то же время можно отметить увеличение содержания в кристалле тетрабората стронция ионов Sm^{3+} , что проявляется в заметном изменении соотношения интенсивностей линий люминесценции Sm^{3+} и Sm^{2+} .

Основные результаты работы

1. Был получен пьезоситалл (полярная стеклокристаллическая текстура) перспективного пьезоэлектрического материала - тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Определены его пьезоэлектрические характеристики. Показано, что коэффициент $K_{\text{пр}}^{\text{Ф}} = d_{ij} / \sqrt{\epsilon_{ii}^{\sigma}}$, характеризующий эффективность материала в режиме приема, сравним с лучшими (в смысле эффективности) монокристаллами - тетраборатом и сульфатом лития.

Проведенные исследования дают основания предположить, что при некоторой доработке технологии изготовления пьезоситаллы на основе тетрабората лития в низкочастотной области могут составить полноценную замену используемым монокристаллам (в частности, в гидрофонах).

2. Получен ряд оксидных и оксигалогенидных стёкол, содержащих высокополяризуемые ионы (оксиды PbO , TeO_2 , WO_3 , Nb_2O_5 , GeO_2 , Bi_2O_3 , La_2O_3 , галогениды PbCl_2 и PbBr_2), и изучены их акустооптические характеристики. Показано, что набор оксидных стёкол используемых в акустооптических устройствах может быть расширен исследованными материалами т.к. их эффективность (оцениваемая по величине акустооптического качества M_2) сравнима, либо превышает таковую в 1,3 раза для традиционных теллуридных стёкол, а граница прозрачности лежит несколько дальше в УФ области спектра (до 430 нм). Особо следует отметить обнаруженные высокие значения M_2 для оксихлоридных и оксидбромидных свинецсодержащих стёкол – 170 и $236 \times 10^{-15} \text{ с}^3/\text{кг}$, которые сравнимы со значениями акустооптической эффективности в лучших монокристаллических материалах и сульфидных стёклах (не обладающих прозрачностью в коротковолновом видимом диапазоне). На акустооптические модуляторы на основе оксигалогенидных стёкол свинца получены два патента России.

3. Выращены монокристаллы тетрабората свинца PbB_4O_7 . Исследованы его акустооптические и акустические характеристики. Отмечено, что кристаллы PbB_4O_7 имеют высокие значения продольных скоростей звука ($\sim 8 \text{ км/с}$) для материала с достаточно низкой температурой плавления (740°C) и очень малые значения акустооптической эффективности (максимальное значение $M_2=0.66 \cdot 10^{-15} \text{ с}^3/\text{кг}$) и фотоупругих констант, что делает тетраборат свинца малоприменимым для акустооптических применений.

4. Выращены монокристаллы тетрабората стронция SrB_4O_7 , резонансным методом исследованы его акустические и пьезоэлектрические характеристики. Показано, что на данных монокристаллах можно получить высокочастотный пьезорезонанс (электромеханическая добротность $Q \sim 25\ 000$), что характеризует этот монокристалл как хороший акустоэлектронный материал. Определены значения коэффициентов нелинейной оптической восприимчивости второго порядка тетрабората стронция, для которых ранее были известны лишь косвенные оценочные величины. Полученные значения подтвердили сделанную ранее оценку нелинейнооптической восприимчивости SrB_4O_7 на уровне известного материала титанил-фосфата калия KTiOPO_4 .

5. Получены литиевоборатные стёкла, содержащие высокие концентрации парамагнитных ионов РЗЭ - Pr^{3+} , Ce^{3+} , а также стёкла на основе тетрабората стронция с высокими концентрациями Eu^{2+} . На тонких образцах исследованы их оптические и магнитооптические характеристики в видимом и УФ диапазоне. Показано, что данные стёкла являются перспективными магнитооптическими материалами для УФ диапазона. На данные магнитооптические стёкла получено три патента России.

6. Выращены монокристаллы тетрабората стронция - европия $\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{B}_4\text{O}_7$. На тонком образце в оптически изотропном направлении были определены оптические и магнитооптические характеристики материала. Показано, что константа Верде для данного монокристалла в области 360 нм сравнима с таковой для используемого в видимом и ближнем ИК диапазоне кристалла тербий-галлиевого граната.

7. Разработан способ легирования монокристаллического тетрабората стронция ионами РЗЭ³⁺ и выращены монокристаллы $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$,

$\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$. Исследованы их спектральные характеристики. Показано, что разработанная технология легирования позволяет добиться вхождения трехвалентных ионов РЗЭ на уровне 0,1 ат.%, что ранее не достигалось для монокристаллических образцов.

Основные публикации по теме диссертации

1. Паршиков С.А., Зайцев А.И., Замков А.В., Сысоев А.М., Шабанова Л.А. Акустооптические свойства стёкол системы $\text{PbCl}_2 - \text{PbO} - \text{SiO}_2$ // ФХС. – 1994. - Т. 20, № 4. – С. 536-538.
2. Сысоев А.М., Паршиков С.А., Зайцев А.И., Замков А.В. Пьезоэлектрические свойства ситалла на основе тетрабората лития // Неорг. материалы. – 1995. – Т. 31., № 5. – С. 707-708.
3. Sysoev A.M., Parshikov S.A., Zaitsev A.I., Zamkov A.V., Aleksandrov K.S. Piezoelectric properties of glassceramic based on lithium tetraborate // Ferroelectrics. – 1996. – V. 186. – P. 277-280.
4. Замков А.В., Паршиков С.А., Зайцев А.И. Акустооптический преобразователь // Патент Российской Федерации № 2085982 на изобретение, 1997г. (RU 2085982 C1, 6 G 02 F 1/33, 27.07.1997)
5. Замков А.В., Заблуда В.Н., Паршиков С.А., Зайцев А.И. Магнитооптическое стекло. // Патент Российской Федерации № 2098366 на изобретение 1997г. (RU 2098366 C1, 6 C 03 C 3/15, 10.12.1997)
6. Паршиков С.А., Зайцев А.И., Замков А.В., Шабанова Л.А. Акустооптические свойства оксидных стёкол с высокополяризуемыми ионами // ФХС. – 1998. - Т. 24, № 6. – С. 829-832.
7. Замков А.В., Зайцев А.И., Паршиков С.А. Акустооптический преобразователь электромагнитного излучения // Патент Российской Федерации № 2107937 на изобретение, 1998г. (RU 2107937 C1, 6 G 02 F 1/33, 27.03.1998).
8. Эдельман И.С., Поцелуйко А.М., Заблуда В.Н., Зайцев А.И., Замков А.В. Магнитооптика Pr^{3+} в матрице стекла LiB_3O_5 // ФХС. – 2000. – Т. 26, № 1. – С. 96-102.
9. Potseluyko A.M., Edelman I.S., Zabluda V.N., Zaitsev A.I., Zamkov A.V. Magneto-optic activity of f-d and f-f electron transition in the glass matrix LiB_3O_5 // Physica B., Condens. Matter. – 2000. – V. 291. – P. 89-96.
10. Замков А.В., Зайцев А.И., Заблуда В.Н., Сысоев А.М. Магнитооптическое стекло. // Патент Российской Федерации № 2194675 на изобретение 2002г. (RU 2194675 C2, 7 C 03 C 3/15, 20.12.2002)
11. Potseluyko A.M., Edelman I.S., Malakhovskii A.V., Yeshurun Y., Zarubina T.V., Zamkov A.V., Zaitsev A.I. RE containing glasses as effective magneto-optical materials for 200-400 nm range // Microelectronic Engineering. – 2003. – V. 69. – P. 216-220.
12. Malakhovskii A.M., Edelman I.S., Radzyner Y., Yeshurun Y., Potseluyko A.M., Zarubina T.V., Zamkov A.V., Zaitsev A.I. Magnetic and magneto-optical properties of oxide glasses containing Pr^{3+} , Dy^{3+} , and Nd^{3+} ions // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. – V. 263. – P. 161-172.
13. Эдельман И.С., Поцелуйко А.М., Заблуда В.Н., Замков А.В., Зарубина Т.В., Зайцев А.И., Иванов М.Ю. Магнитооптические стекла, активированные Pr^{3+} и Dy^{3+} // Наука производству. – 2003. – Т. 5. – С. 31-35.
14. Замков А.В., Зайцев А.И., Поцелуйко А.М., Сысоев А.М. Магнитооптическое стекло // Патент Российской Федерации № 2209189 на изобретение 2003г. (RU 2209189 C1, 7 C 03 C 3/15, 27.07.2003)
15. Александров К.С., Замков А.В., Зайцев А.И., Турчин П.П., Сысоев А.М., Парфёнов А.А. Акустические и акустооптические свойства монокристаллов тетрабората свинца // ФТТ. – 2004. – Т. 46, № 9. – С. 1586-1587.
16. Aleksandrovsky A.S., Krylov A.S., Malakhovskii A.V., Potseluyko A.M., Zaitsev A.I., Zamkov A.V. Europium doped strontium borate glasses and their optical properties // J. Phys. Chem. Solids. – 2004. – V. 66/1. – P. 75-79.
17. Aleksandrovsky A. S., Malakhovskii A. V., Zabluda V. N., Zaitsev A. I., Zamkov A. V. Optical and magneto-optical spectra of europium doped strontium tetraborate single crystals // J. Phys. Chem. Solids. – 2006. – V. 67, No.8. – P. 1908-1912.