

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

ТОМ 23
1/20

Индекс по каталогам «Пресса России» и «Урал Пресс» 47215



Учредитель:

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

*Известия высших учебных заведений.
Материалы электронной техники.
2020. Т. 23, № 1(89).*

Журнал основан в 1998 г.
Издается один раз в 3 месяца.

Издатель: Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Почтовый адрес редакции:
119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, МИСиС.

Тел.: (495) 638–45–31, внутренний 040–68,
e-mail: met.misis@inbox.ru.

*Отпечатано в типографии
Издательского дома «МИСиС»,
119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.
тел.: (499) 236–76–17.*

Подписано в печать 12.04.2020.
Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Заказ № 11754. Бумага офсетная.
Печ. л. 11,75. Тираж 150. Цена свободная.

Журнал зарегистрирован
в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых ком-
муникаций (ПИ № ФС 77–59522 от 23.10.2014),
предыдущее свидетельство
№ 016108 от 15.05.1997 (Минпечати РФ).

Редактор М. И. Воронова
Корректор А. В. Шемерова
Верстка А. А. Космынина

Главный редактор

ПАРХОМЕНКО ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ,

д-р физ.–мат. наук, проф. (АО «Гиредмет» ГНЦ РФ, Москва, Россия)

Заместители главного редактора

КИСЕЛЕВ Дмитрий Александрович, канд. физ.–мат. наук,
КОСТИШИН Владимир Григорьевич, д-р физ.–мат. наук, проф.
(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

Ответственный секретарь редакции

Космынина Арина Александровна

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Акчурин Р. Х., д-р техн. наук, проф. (МИТХТ, Москва, Россия)
Асеев А. Л., акад. РАН (ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия)
Барберо А., д-р биологии (Институт ядерных исследований, Мехико, Мексика)
Бдикин И. К., д-р физ.–мат. наук (Университет Авейро, Авейро, Португалия)
Бублик В. Т., д-р физ.–мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Васкес Л., проф., д-р физики (Университет Комплутенс, Мадрид, Испания)
Вуль А. Я., д-р физ.–мат. наук, проф. (ФТИ им. Иоффе РАН, Санкт–Петербург, Россия)
Гуляев Ю. В., акад. РАН (ИРЭ РАН, Москва, Россия)
Двуреченский А. В., проф., член–корр. РАН (ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия)
Казанский А. Г., д-р физ.–мат. наук (МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия)
Калошкин С. Д., д-р физ.–мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Кобелева С. П., канд. физ.–мат. наук, доц. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Кожитов Л. В., д-р техн. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Козлова Н. С., канд. физ.–мат. наук (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Литовченко В. Г., акад. УК АН (ИФП им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, Украина)
Ломонова Е. Е., д-р техн. наук (ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия)
Мансуров З. А., д-р хим. наук, проф. (Институт проблем горения, Алматы, Казахстан)
Маппс Д. Дж., проф. (Университет Плимута, Плимут, Великобритания)
Пенг Х. Х., проф. (Чжэцзянский университет, Ханчжоу, Китай)
Петров А. В., канд. физ.–мат. наук (НПЦ НАНБ по материаловедению, Минск, Беларусь)
Сафаралиев Г. К., проф., член–корр. РАН (ДГУ, Махачкала, Россия)
Соболев Н. А., проф. (Университет Авейро, Авейро, Португалия)
Солнышкин А. В., д-р физ.–мат. наук, проф. (ТГУ, Тверь, Россия)
Табачкова Н. Ю., канд. физ.–мат. наук (ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия)
Тодуа П. А., д-р физ.–мат. наук, проф. (ОАО «НИЦПВ», Москва, Россия)
Федотов А. К., проф. (БГУ, Минск, Беларусь)
Хернандо Б., проф. (Университет Овьедо, Овьедо, Испания)
Чаплыгин Ю. А., проф., член–корр. РАН (МИЭТ, Москва, Россия)
Шварцбург А. Б., д-р физ.–мат. наук (ОИВТ РАН, Москва, Россия)
Щербачев К. Д., канд. физ.–мат. наук (XRD Eigenmann GmbH, Шнайтта, Германия)

Журнал по решению ВАК Минобразования РФ включен в «Перечень периодических и научно–технических изданий, выпускаемых в Российской Федерации, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук».

Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Materialy elektronnoi tekhniki

Materials of Electronics Engineering

Vol. 23

1/20



Founders:

National University of Science
and Technology «MISIS»

**Izvestiya vuzov. Materialy
elektronnoi tekhniki =
Materials of Electronics
Engineering. 2020, vol. 23, no. 1**

*The journal was founded in 1998
and is published once in 3 months.*

Address of correspondence:

National University of Science
and Technology «MISIS»,
4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119991, Russia
Tel./fax: +7(495)638–45–31,
e-mail: met.misis@inbox.ru.
<http://met.misis.ru>

The journal

«Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii.
Materialy Elektronnoi Tekhniki =
Materials of Electronics Engineering»
is registered in Federal Service for Supervision
in the Sphere of Mass Communications
(PI number FS 77–59522 of 10.23.2014),
the previous certificate number 016108
from 15.05.1997.

Editor M. I. Voronova

Corrector A. V. Shchemerova

Editor-in-Chief

Yuri N. Parkhomenko, Prof., Dr. Sci. (Phys.–Math.),
Scientific Chief of the State Scientific–Research and Design Institute of Rare–Metal Industry «Giredmet» JSC

Deputy Editor-in-Chief

Dmitry A. Kiselev, PhD, Cand. Sci. (Phys.–Math.),
Department of the Material Science of Semiconductors and Dielectrics at the MISiS

Vladimir G. Kostishin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof.,
Head of Department of the Technology of Electronic Materials at the MISiS

Assistant Editor

Arina A. Kosmylina

EDITORIAL BOARD

- R. Kh. Akchurin**, Dr. Sci. (Eng.), Prof.,
*Lomonosov Moscow State University
of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia*
- A. L. Aseev**, Academician of the Russian Academy of
Sciences (RAS), *Institute of Semiconductor Physics,
SB RAS, Novosibirsk, Russia*
- I. K. Bdkin**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), *Aveiro Institute of
Nanotechnology (AIN), University of Aveiro, Aveiro,
Portugal*
- V. T. Bublik**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof.,
*National University of Science and Technology
«MISIS», Moscow, Russia*
- Yu. A. Chaplygin**, Corresponding Member of the Russian
Academy of Sciences (RAS), Prof., *National Research
University of Electronic Technology, Moscow, Russia*
- A. V. Dvurechenskii**, Corresponding Member of the
Russian Academy of Sciences (RAS), Prof.,
*Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS,
Novosibirsk, Russia*
- A. K. Fedotov**, Prof., *Belarusian State University,
Department of Energy Physics, Minsk, Belarus*
- Yu. V. Gulyaev**, Academician of the Russian Academy
of Sciences (RAS), *Kotelnikov Institute of Radio
Engineering and Electronics of RAS, Moscow, Russia*
- A. Heredia–Barbero**, PhD, Dr. (Biol.), *Instituto de
Ciencias Nucleares de la UNAM, Mexico City, Mexico*
- B. Hernando**, Prof., *Universidad de Oviedo, Oviedo, Spain*
- S. D. Kaloshkin**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *National
University of Science and Technology «MISIS»,
Moscow, Russia*
- A. G. Kazanskii**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), *Lomonosov
Moscow State University, Moscow, Russia*
- S. P. Kobeleva**, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assoc. Prof.,
*National University of Science and Technology
«MISIS», Moscow, Russia*
- L. V. Kozhitov**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *National
University of Science and Technology «MISIS»,
Moscow, Russia*
- N. S. Kozlova**, Cand. Sci. (Phys.–Math.), *National
University of Science and Technology «MISIS»,
Moscow, Russia*
- V. G. Litovchenko**, Academician of the Ukrainian
Academy of Sciences, *Institute of Semiconductors
Physics, National Academy of Sciences in Ukraine,
Kiev, Ukraine*
- E. E. Lomonova**, Dr. Sci. (Eng.), *A.M. Prokhorov General
Physics Institute, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*
- Z. A. Mansurov**, Dr. Sci. (Chim.), Prof., *Al Farabi Kazakh
National University, Institute of Combustion Problems,
Almaty, Kazakhstan*
- D. J. Mapps**, Prof., *University of Plymouth, Plymouth,
United Kingdom*
- H.–X. Peng**, Prof., *Zhejiang University, Hangzhou, China*
- A. V. Petrov**, Cand. Sci. (Phys.–Math.), *Scientific Practical
Materials Research Centre of NAS of Belarus, Minsk,
Belarus*
- G. K. Safaraliev**, Corresponding Member
of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof.,
*Dagestan State University, Makhachkala,
Russia*
- K. D. Shcherbachev**, Cand. Sci. (Phys.–Math.),
XRD Eigenmann GmbH, Schnaittach, Germany
- A. B. Shvartsburg**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), *Joint Institute
for High Temperatures Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*
- N. A. Sobolev**, Prof., *Aveiro University, Aveiro, Portugal*
- A. V. Solnyshkin**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Tver State
University, Tver, Russia*
- N. Yu. Tabachkova**, Cand. Sci. (Phys.–Math.),
*A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian
Academy of Sciences, Moscow, Russia*
- P. A. Todua**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Research
Center for Surface and Vacuum, Moscow, Russia*
- L. Vazquez**, Ph. D., Prof., *Universidad Complutense
de Madrid, Madrid, Spain*
- A. Ya. Vul'**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Ioffe Physico–
Technical Institute, Saint Petersburg, Russia*

In accordance with a resolution of the Higher Attestation Committee at the Ministry of Education of the Russian Federation, the Journal is included in the «List of Periodical and Scientific and Technical Publications Issued in the Russian Federation in which the Publication of the Main Results of Dr.Sci. Theses is Recommended».

СОДЕРЖАНИЕ

И. В. Кубасов, А. М. Кислюк, А. В. Турутин, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко
Бидоменные сегнетоэлектрические кристаллы: свойства и перспективы применения5

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

Г. Суханек, Л. Фельсберг, Г. Герлах
Материаловедческие вопросы термодинамического моделирования
тонкопленочных твердотельных электрокалорических охладителей57

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Н. А. Каланда
Электропроводность монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в условиях анионного упорядочения
в слоях $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ 71

У. А. Марьина, В. А. Воробьев, А. П. Марьин
ИК-люминесценция $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb}^{3+}$ при возбуждении излучением
с длиной волны 940 и 980 нм78

**И. Н. Ганиев, А. П. Абулаков, Дж. Х. Джайлоев, У. Ш. Якубов,
А. Г. Сафаров, В. Д. Абулхаев**
Влияние добавок висмута на теплофизические и термодинамические свойства
алюминиевого полупроводникового сплава E-AlMgSi (алдрей)86

Памяти Хасана Ильича Макеева (1930–2019 гг.)94

CONTENTS

**I. V. Kubasov, A. M. Kislyuk, A. V. Turutin,
M. D. Malinkovich, Yu. N. Parkhomenko**
Bidomain ferroelectric crystals: properties and prospects of application.....5–56

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

G. Suchanek, L. Felsberg, G. Gerlach
Materials issues in thermal modeling of thin film electrocaloric solid–state refrigerators.....57–70

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

N. A. Kalanda
Electrical conductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals
under conditions of anionic ordering in $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ layers.....71–77

U. A. Mar'ina, V. A. Vorob'ev, A. P. Mar'in
IR luminescence of $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb}^{3+}$ when excited by radiation
with a wavelength of 940 and 980 nm.....78–85

**I. N. Ganiev, A. P. Abulakov, J. H. Jayloev, U. S. Yakubov,
A. G. Safarov, V. D. Abulkhaev**
Influence of bismuth additives on the thermophysical and thermodynamic properties
of aluminum conductive alloy E–AlMgSi (Aldrey).....86–93

In memory of Khasan I. Makeev (1930–2019).....94

УДК 621.315.61

Бидоменные сегнетоэлектрические кристаллы: свойства и перспективы применения

© 2020 г. И. В. Кубасов^{1,§}, А. М. Кислюк¹, А. В. Турутин¹,
М. Д. Малинкович¹, Ю. Н. Пархоменко^{1,2}

¹ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*

² *АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет»,
ул. Электродная, д. 2, Москва, 111524, Россия*

Аннотация. Ниобат лития (LiNbO_3) и танталат лития (LiTaO_3) относятся к важнейшим и наиболее широко применяемым материалам когерентной и нелинейной оптики, а также акустики. Высокие требования, предъявляемые к однородности и воспроизводимости характеристик, стали основой для создания промышленной технологии выпуска высококачественных кристаллов, освоенной многими предприятиями мира. Однако использование LiNbO_3 и LiTaO_3 не ограничивается перечисленными выше областями техники благодаря выраженным пьезо- и сегнетоэлектрическим свойствам. Одним из перспективных направлений использования кристаллов является создание на их основе электромеханических преобразователей для прецизионных сенсоров и актюаторов. При этом высокая термическая стабильность пьезоэлектрических и механических свойств, отсутствие гистерезиса и крипа позволяют создавать электромеханические преобразователи, способные работать в широком диапазоне температур, недостижимом для обычно используемых для этих целей сегнетокерамических материалов. Главным преимуществом LiNbO_3 и LiTaO_3 перед другими монокристаллическими пьезоэлектриками является возможность направленного воздействия на характеристики устройств путем управления сегнетоэлектрической доменной структурой кристаллов. Одним из наиболее ярких примеров использования доменной инженерии для создания электромеханических преобразователей на основе кристаллов является формирование в них так называемой бидоменной структуры — двух доменов макроскопического размера, расположенных в одной кристаллической пластине, имеющих встречно направленные векторы спонтанной поляризации и разделенных заряженной доменной стенкой. Высокие коэрцитивные поля переключения делают инверсные домены стабильными вплоть до температуры Кюри (порядка 1140 °C у LiNbO_3 и 600 °C у LiTaO_3). В обзоре рассмотрены основные достижения в области формирования бидоменной структуры и приповерхностных инверсных доменов в кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 . Представлены методы визуализации доменной структуры в кристаллах и неразрушающие методы контроля положения междоменной границы. Проведен сравнительный анализ методов формирования инверсных доменов в кристаллах, обсуждены закономерности и технологические приемы управления доменной структурой. Приведены основные физические модели, предложенные в литературе для объяснения эффекта образования инверсных доменов, рассмотрены их сильные и слабые стороны. Кратко перечислены способы выбора кристаллографического среза для создания устройств, в которых используются бидоменные кристаллы. Приведены примеры реализации устройств на основе бидоменных кристаллов: актюаторов, сенсоров, акустических преобразователей, систем сбора бросовой энергии.

Ключевые слова: ниобат лития, танталат лития, бидоменный кристалл, диффузионный отжиг, кристаллографический срез, актюаторы, сенсоры, магнетоэлектрический эффект, пьезоэлектричество, одноосный сегнетоэлектрик, инверсный домен

Кубасов Илья Викторович^{1,§} — ассистент, кафедра Материаловедения полупроводников и диэлектриков, e-mail: ilya.kubasov@misis.ru; Кислюк Александр Михайлович¹ — инженер 1-й категории, кафедра Материаловедения полупроводников и диэлектриков, e-mail: akislyuk94@gmail.com; Турутин Андрей Владимирович¹ — инженер 1-й категории, кафедра Материаловедения полупроводников и диэлектриков, e-mail: aturutin92@gmail.com; Малинкович Михаил Давыдович¹ — канд. физ.-мат. наук, доцент, кафедра Материаловедения полупроводников и диэлектриков, e-mail: malinkovich@yandex.ru; Пархоменко Юрий Николаевич^{1,2} — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой Материаловедения полупроводников и диэлектриков (1), e-mail: parkh@rambler.ru

§ Автор для переписки

Введение

Ниобат лития (LiNbO_3 , **LN**) и танталат лития (LiTaO_3 , **LT**) относятся к наиболее широко применяемым в оптике и акустике оксидным кристаллам. Уникальное сочетание высоких значений нелинейнооптических и пьезоэлектрических коэффициентов, оптической прозрачности в широком диапазоне длин волн, а также возможности направленной модификации сегнетоэлектрической доменной структуры определили важное место LN и LT в науке и технике [1, 2]. Ключевыми областями применения LN и LT являются электро- и акустооптика [3—5], голография [6, 7], генерация кратных гармоник лазерного излучения [8, 9], интегральная оптика [10, 11].

В последние годы, однако, вырос интерес к применению LN и LT в механоэлектрических преобразователях. Монокристалличность в сочетании с высокими пьезоэлектрическими коэффициентами и температурной стабильностью позволяют осуществлять контролируемые механические перемещения или измерять малые деформации с очень высокой точностью и воспроизводимостью результата.

В настоящее время ведется поиск новых материалов для механоэлектрических пьезоэлектрических преобразователей. Он обусловлен тем, что широко используемые для этих целей материалы на основе перовскитных оксидных сегнетокерамик (например, титаната-цирконата свинца $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, **PZT**) с высокими значениями пьезоэлектрических модулей, обладают рядом недостатков, ограничивающих их применение в высокоточных сенсорах и актюаторах. Всем перовскитным сегнетокерамикам присущи значительный электромеханический гистерезис (до 20%), ползучесть (так называемый крип), а также эффект старения [12—17]. В большинстве своем эти материалы демонстрируют существенную зависимость пьезоэлектрических свойств от температуры и невысокую точку Кюри

и, как следствие, узкий температурный интервал применимости в составе приборов [4]. Монокристаллические пьезоэлектрики, в отличие от сегнетокерамик, не имеют перечисленных выше недостатков, однако, до недавнего времени они практически не рассматривались для применения в механоэлектрических преобразователях из-за низких (иногда на порядки меньших по сравнению с PZT) значений пьезоэлектрических модулей.

Возможность управления сегнетоэлектрической доменной структурой кристаллов LN и LT позволяет обойти это ограничение и повысить коэффициент преобразования электрического поля в механическое перемещение за счет формирования в монокристаллической пластине так называемой бидоменной структуры — двух монодоменных областей одинакового объема, векторы спонтанной поляризации в которых направлены противоположно друг другу и перпендикулярны междоменной границе (рис. 1). При приложении электрического поля к бидоменному кристаллу (**БК**) за счет обратного пьезоэлектрического эффекта один из доменов удлиняется, а другой, инвертированный относительно первого, укорачивается, что приводит к изгибу кристаллической пластины в целом. Таким образом, БК работает аналогично биморфному актюатору, имеющему последовательное (встречнополяризованное) соединение пьезоэлектрических пластин. Обратное также справедливо: изгиб БК приводит к индуцированию зарядов на поверхности вследствие прямого пьезоэлектрического эффекта. Поверхностные заряды могут быть зарегистрированы путем измерения тока, протекающего через внешнюю цепь при замыкании граней, или электрической разности потенциалов между гранями кристалла. Возможность формирования бидоменной структуры не является уникальной для LN и LT (например, диффузия рубидия или бария позволяет формировать инверсные домены в титанилфосфате калия — **КТР** [18]).

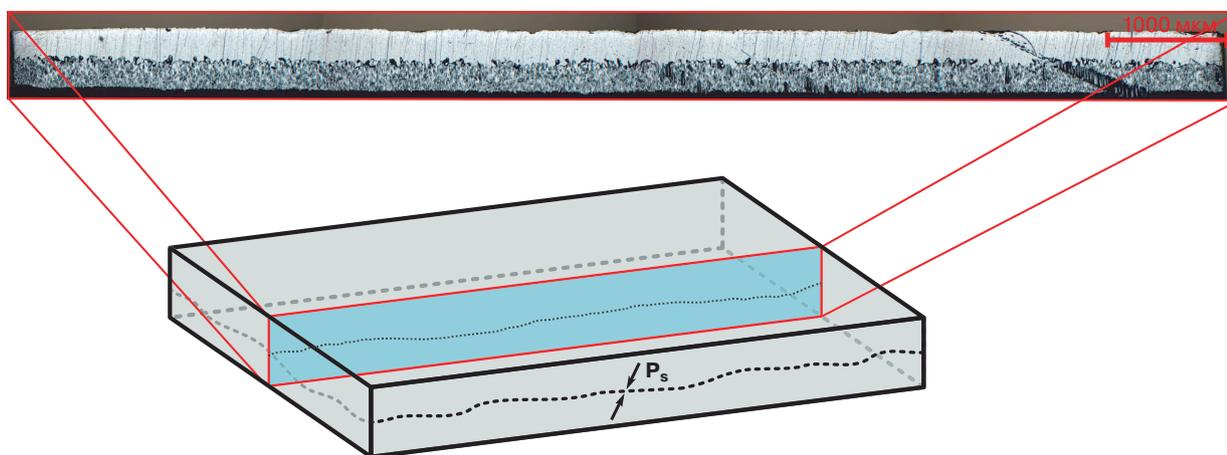


Рис. 1. Схематическое изображение бидоменной структуры
Изображение шлифа взято из работы [19] в соответствии с лицензией CC BY 4.0

Fig. 1. The schematic representation of a bidomain structure (The micrograph of the angle lap is reproduced from [19] according to CC BY 4.0 license)

Однако именно эти два материала вызывают наибольший интерес в связи с сочетанием высоких механоэлектрических свойств и температурной стабильности. Несмотря на то, что бидоменная структура не является термодинамически равновесной при нормальных условиях из-за наличия заряженной доменной стенки большой площади, высокие поля переключения доменов и внутреннее экранирование электрического поля заряженной доменной стенки делают БК метастабильными вплоть до температуры Кюри [19].

Одним из важнейших достоинств кристаллов LN и LT по сравнению со свинецсодержащими сегнетоэлектриками и пьезокерамиками является слабая и линейная зависимость пьезоэлектрических коэффициентов от температуры. Так, пьезоэлектрический модуль d_{15} изменяется у LN в диапазоне от 50 до 470 К от 63 до 71 пКл/Н ($\approx 11\%$); изменение остальных коэффициентов также незначительно. В режиме механического резонанса устройства на основе LN могут применяться при температурах выше 550 °С, причем ограничения, накладываемые увеличением электропроводности при таких температурах, могут быть преодолены за счет использования резонансной частоты прибора, превышающей время релаксации зарядов [20].

Способность кристаллов LN и LT, в объеме которых сформирована сегнетоэлектрическая бидоменная структура, с высокой эффективностью осуществлять преобразование электрической разности потенциалов в механическое перемещение и наоборот при отсутствии механоэлектрического гистерезиса и нелинейностей может использоваться для создания высокоточных сенсоров и актуаторов [21]. Ранние краткие обзоры по этой тематике [18, 22—24] охватывали в основном достижения конкретных научных групп и достаточно скудно описывали возможности применения БК.

Целью работы является обобщение современных результатов и перспектив в области исследования и применения БК. Обзор посвящен основным достижениям в этом направлении:

- кратко обсуждены структура и свойства кристаллов LN и LT, определяющие возможность формирования в них бидоменной структуры;
- проведен анализ механоэлектрических свойств пьезоэлектрических биморфов и параметров материала, необходимых для создания эффективных биморфов на основе БК;
- рассмотрены прототипы приборов на основе БК, изготовленные и испытанные на текущий момент, а также перспективы дальнейшего развития направления по применению кристаллов с бидоменной структурой в приборах и устройствах.

В связи с тем, что LN и LT являются смешанными оксидами с широкой областью гомогенности, многие свойства кристаллов сильно зависят от со-

става. Ниже обсуждаются наиболее доступные кристаллы конгруэнтного состава, если специально не оговорено иное.

Структура кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 и способы определения направления спонтанной поляризации

Кристаллические решетки LN и LT изоморфны друг другу, при комнатной температуре (ниже точки Кюри) имеют структуру псевдоильменита, относятся к пространственной группе симметрии $R\bar{3}c$ [1, 25, 26]. Кристаллохимическая структура LN и LT представлена чередованием эквидистантно расположенных вдоль оптической оси слоев атомов кислорода, образующих искаженную гексагональную упаковку, близкую к плотнейшей. Октаэдрические пустоты кислородной упаковки на $1/3$ заселены атомами Li, на $1/3$ атомами переходного металла (Nb или Ta) и на $1/3$ остаются свободными. В направлении, совпадающем с вектором спонтанной поляризации кристалла \mathbf{P}_s , слои атомов в кислородных октаэдрах чередуются следующим образом [26]:

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

где символом « \square » обозначен пустой октаэдр (рис. 2, а).

Переход в параэлектрическую фазу LN (LT) сопровождается фазовым переходом второго рода типа «порядок–беспорядок» [27, 28]. Атомы ниобия (тантала) занимают положения в центрах кислородных октаэдров, а атомы лития приобретают способность свободно перемещаться между двумя соседними октаэдрическими пустотами, что в среднем можно рассматривать, как расположение Li в плоскости кислородного слоя, разделяющего эти пустоты. Это приводит к исчезновению спонтанной поляризации и появлению в структуре центра симметрии (пространственная группа симметрии кристалла выше температуры Кюри $R\bar{3}c$) (рис. 2, б).

Кристаллы, относящиеся к тригональной сингонии, могут быть описаны в представлении как ромбоэдрической элементарной ячейки, так и гексагональной ячейки. Поэтому в литературе можно встретить определенную неоднозначность при описании тех или иных свойств LN и LT [29]. Сложность добавляет также тот факт, что для описания тензорных свойств используется третья система координат — прямоугольная декартова, содержащая 12 формульных единиц и не совпадающая с названными выше.

С целью избежать неоднозначности в настоящей работе используется прямоугольная декартова система координат, в которой оси x , y и z выбраны следующим образом:

- ось z направлена вдоль оптической оси кристалла (направление [0001] по Бравэ в гексаго-

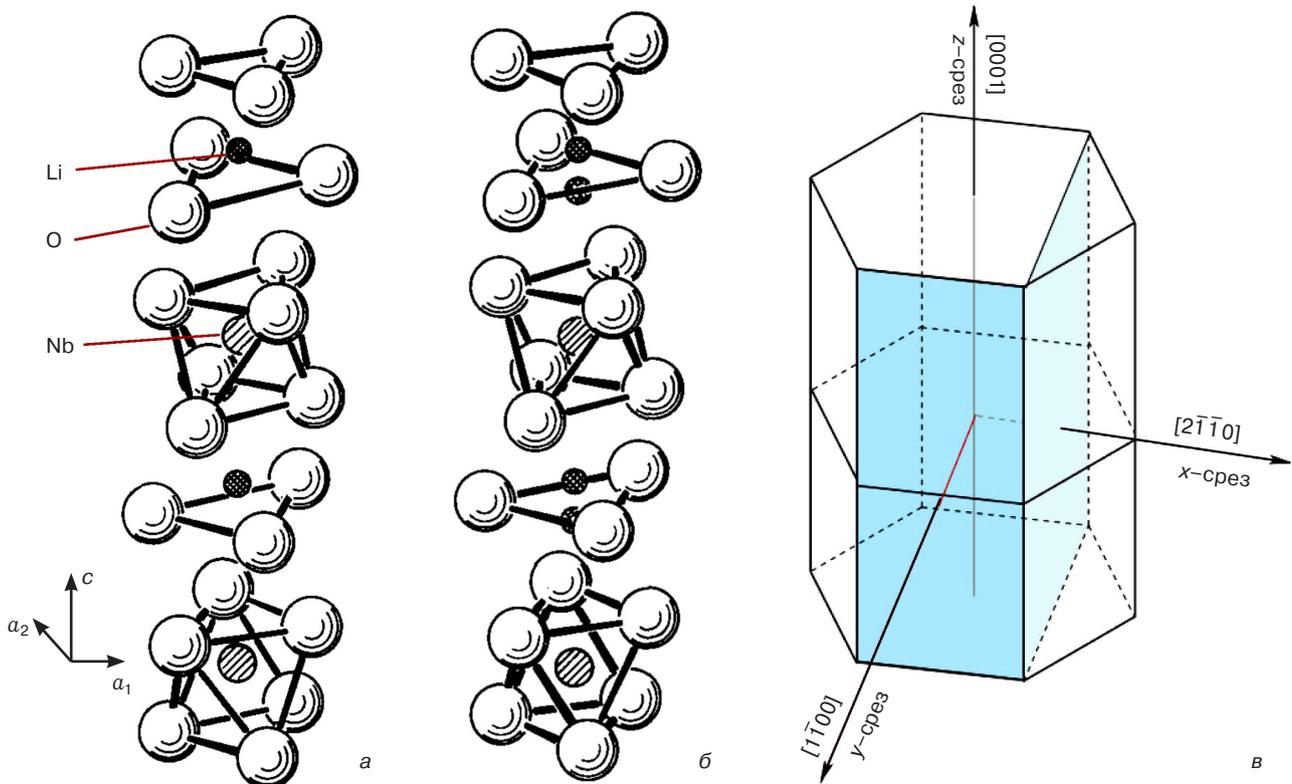


Рис. 2. Схематическое изображение структуры LN и LT в сегнетоэлектрической (а) и параэлектрической (б) фазах и определение осей, используемых для описания кристаллофизических свойств (в).

Изображения (а, б) скопированы из работы [31] с разрешения Elsevier © 1973. Изображение (в) скопировано из работы [29] с разрешения American Physical Society © 2010

Fig. 2. The schematic representation of the structure of LN and LT in the ferroelectric (a) and paraelectric (b) phases [31] and determination of the axes used to describe the crystallophysical properties (v) [29] (The images (a) and (b) are reprinted from [31] with permission from Elsevier © 1973; the image (v) is reprinted from [29] with permission from American Physical Society © 2010)

нальном представлении и $[111]$ по Миллеру в ромбоэдрическом представлении), положительное направление оси совпадает с направлением вектора спонтанной поляризации кристалла;

- ось x совпадает с направлением $[2\bar{1}\bar{1}0]$ по Бравэ в гексагональном представлении и $[1\bar{1}0]$ по Миллеру в ромбоэдрическом представлении;

- ось y совпадает с направлением $[1\bar{1}00]$ по Бравэ в гексагональном представлении и $[\bar{2}1\bar{2}]$ по Миллеру в ромбоэдрическом представлении.

При рассмотрении анизотропных физических свойств кристаллов, описываемых тензорными величинами, используется та же система координат. В этом случае все оси обозначаются x_i , причем оси x соответствует индекс «1», оси y — индекс «2», оси z — индекс «3» во всех кристаллофизических уравнениях. Такой выбор осей соответствует стандарту IEEE 176–1987 [30]¹ и позволяет однозначно определить кристаллографические срезы x , y и z (рис. 2, в).

Остальные широко используемые кристаллографические срезы LN и LT в подавляющем большинстве случаев образуются поворотом введенной

¹ Стандарт IEEE 176–1987 [30] устанавливает, что у кристаллов симметрии $3m$ оси должны выбираться таким образом, чтобы пьезоэлектрические модули d_{33} и d_{22} были положительными, а оси x , y и z образовывали правостороннюю прямоугольную декартову систему координат.

системы координат вокруг оси x против часовой стрелки на угол α и обозначаются $y + \alpha$, а индексы Бравэ плоскости, соответствующей срезу, могут

быть вычислены, как $\begin{pmatrix} 01\bar{1} & -2c_{\text{hex}} \text{tg}(\alpha) \\ & \sqrt{3}a_{\text{hex}} \end{pmatrix}$, где a_{hex}

и c_{hex} — параметры ячейки в гексагональном представлении. Так, например, широко используемый срез $y + 128^\circ$ ниобата лития близок к кристаллографической плоскости с индексами $(01\bar{1}4)$. При этом z -срезу кристалла в данной терминологии должен соответствовать $y + 90^\circ$ -срез (такое наименование z -среза, однако, не используется на практике по очевидным причинам) [31].

Для описания методов формирования бидоменной сегнетоэлектрической структуры в кристаллах LN и LT также необходимо ввести понятия «положительной» и «отрицательной» граней (положительного и отрицательного доменов в случае не монодоменного кристалла). Условимся в настоящей работе называть положительной ту грань кристалла, для которой направление проекции вектора спонтанной поляризации \mathbf{P}_s на нормаль к этой грани совпадает с направлением самой нормали; отрицательной будем считать грань, для которой эти направления антипараллельны.

Существует несколько способов экспериментально отличить друг от друга положительную и отрицательную грани.

1. Деформация сжатия вдоль оси Z приводит к смещению катионов в направлении их позиций в центросимметричной фазе и уменьшению дипольного момента кристалла. Как следствие, при таком воздействии положительная грань заряжается отрицательно [3]. На практике деформация сжатия с одновременным определением знака поверхностного заряда может быть осуществлена при помощи легкого удара по исследуемой грани щупом осциллографа. В этом случае знак первой полуволны (соответствующей сжатию кристалла) на дисплее прибора будет совпадать со знаком заряда, индуцированного на поверхности кристалла, и противоположен знаку исследуемой грани. Аналогичным образом может быть использован специально сконструированный прибор для определения знака поверхностного заряда при деформации кристалла — пьезотестер.

В БК противоположные поверхности кристаллической пластины имеют одинаковый знак и демонстрируют одинаковый пьезоэлектрический отклик при деформации, если один из доменов не является приповерхностным, т. е. глубина залегания междоменной границы не слишком мала. В противном случае, когда инверсный домен сформирован в тонкой приповерхностной области, положение междоменной границы можно оценить по частотным зависимостям импеданса кристалла по методике, предложенной в работах [32, 33].

Суть метода анализа частотных зависимостей импеданса заключается в следующем: при возбуждении переменным электрическим сигналом толщинных колебаний в монодоменной пластине на импедансных спектрах отсутствуют обертоны четных порядков, тогда как при наличии второго домена четные обертоны могут возбуждаться (рис. 3, а). Если граница отстоит на расстоянии Δ от одной из граней кристалла толщиной t (для расчета используют меньшее из расстояний), то коэффициент k_n электромеханической связи (**КЭМС**) n -й четной гармоники толщинного колебания зависит от толщины Δ меньшего из доменов как

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

где k_t — КЭМС на основной гармонике толщинного колебания монодоменного кристалла, аналогичного по геометрии изучаемому; $f_{r,n}$, $f_{a,n}$ — частоты резонанса и антирезонанса n -го обертона. Значение левой части уравнения (1) может быть определено из частотной зависимости импеданса БК в области n -го обертона. Для расчета правой части уравнения (1)

необходима информация о значении КЭМС монодоменного кристалла на основной гармонике, которую можно получить прямым измерением импеданса эталонного образца с геометрией, аналогичной геометрии исследуемого БК. Для снижения ошибки определения величины Δ может быть использован регрессионный анализ по результатам измерений на нескольких четных обертонах.

2. Нагрев кристалла также ведет к уменьшению дипольного момента кристалла (единственный пьезоэлектрический коэффициент $p_3 < 0$ в кристаллах LN и LT) и, как следствие, к возникновению на положительной грани отрицательного заряда вследствие пьезоэлектрического эффекта. На практике знак поверхности может быть определен по направлению тока, протекающего при нагреве кристалла через чувствительный электрометр или амперметр при накоротко замкнутых полярных гранях [34].

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

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

где γ — эффективный пьезоэлектрический коэффициент в направлении, перпендикулярном к плоскости БК; S — площадь электродов [35]. В случае идеального БК (домены имеют равный объем) пьезоэлектрический ток уменьшается до нуля (рис. 3, б). Формула (2) не учитывает конечную проводимость образца, и поэтому не может быть использована, например, для кристаллов LN и LT, прошедших термообработку в восстановительной среде. Более точное уравнение, позволяющее учесть конечную проводимость образцов, получено и приведено в работе [36].

Главным недостатком пьезоэлектрического метода оценки глубины залегания междоменной границы в БК является невозможность отличить регулярную доменную структуру от хаотической. Так, полностью полидоменный кристалл или БК с широкой полидоменной областью, в которых суммарные объемы доменов одной и другой поляризации равны, также будут давать при изменении температуры пьезоэлектрический ток, близкий к нулю. Это приведет к ложному выводу о положении междоменной границы на равном расстоянии от граней пластины.

Рассмотренные выше методы являются прямыми и просты в реализации. Однако они позволяют определять только макроскопическую поляризацию кристаллов, тогда как для исследователя зачастую

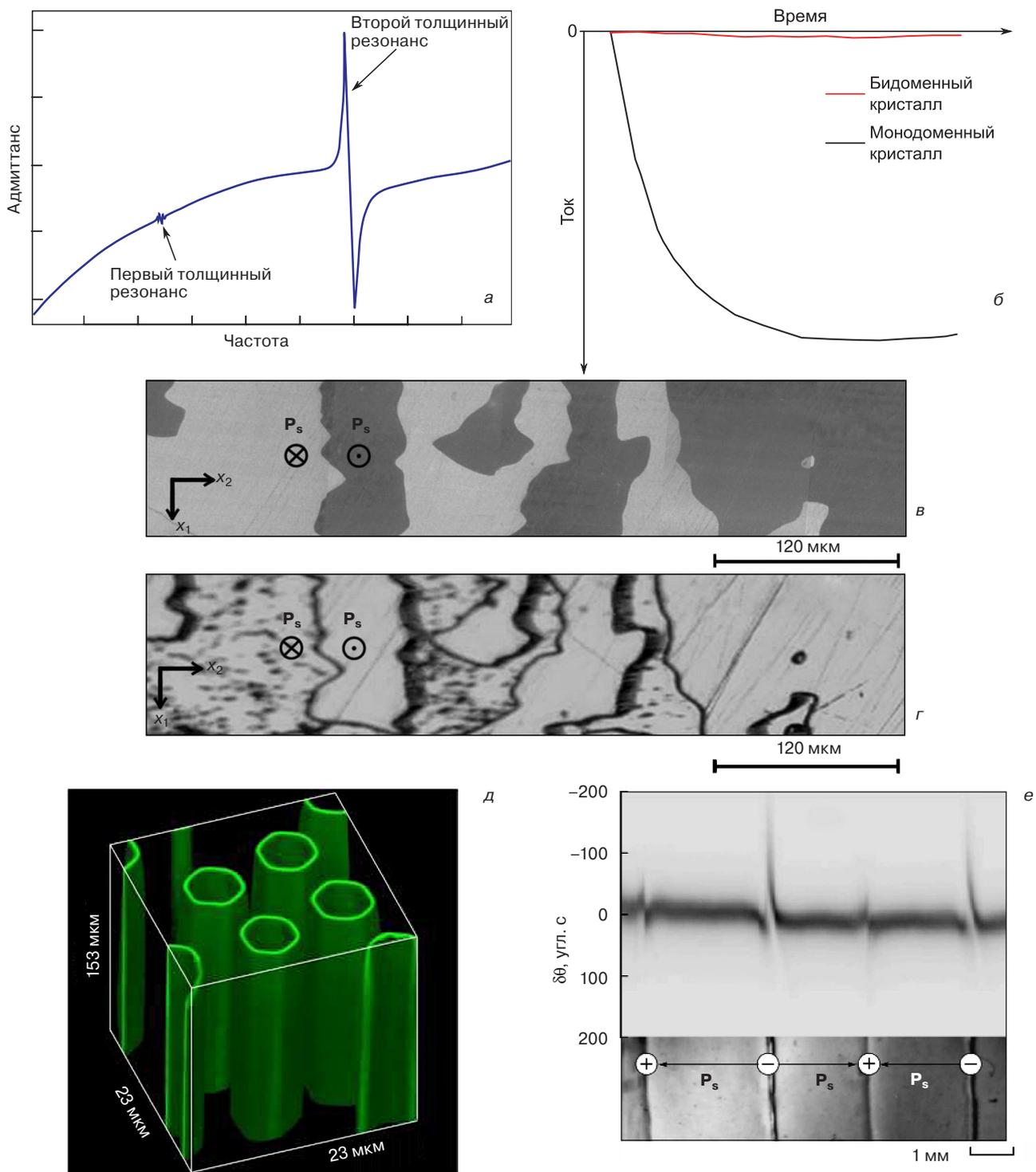


Рис. 3. Примеры методов контроля положения доменной стенки в LN и LT (а, б), взаимное соответствие картин пьезоэлектрического отклика (в) и селективного травления (г), визуализация доменных стенок типа «голова–к–хвосту» с помощью генерации второй гармоники по механизму Вавилова–Черенкова (д) и рентгеновская топограмма кристалла с заряженными доменными стенками:

а — импедансный спектр бидоменного кристалла (схематическое изображение на основе данных работы [33]); б — зависимость пьезоэлектрического тока от времени при нагреве для моно- и бидоменного кристаллов (адаптировано из работы [35] с разрешения Taylor & Francis Group © 1993); в, г — адаптировано из работы [46] с разрешения Springer Nature © 2015; д — скопировано из работы [59] с разрешения OSA Publishing © 2010; е — рентгеновская топограмма кристалла с заряженными доменными стенками (адаптировано из работы [62] с разрешения Springer Nature © 2009)

Fig. 3. Examples of methods for the inspection of the domain wall position in LN and LT:

(a) the impedance spectrum of a bidomain crystal (the schematic representation according to [33]); (b) pyroelectric current versus time generated by single domain and bidomain crystals (adapted from [46] with permission from Taylor & Francis Group © 1993); (v, r) mutual compliance between the piezoelectric response (v) and selective etching (r) (adapted from [46] with permission from Springer Nature © 2015); (d) visualization of “head-to-tail” domain walls by Čerenkov-type second harmonic generation laser scanning microscopy (reprinted from [59] with permission from OSA Publishing © 2010); (e) x-ray topograph of the crystal with charged domain walls (adapted from [62] with permission from Springer Nature © 2009)

более важен контроль строения сегнетоэлектрических доменов и междоменной границы на микро- и наноразмерном уровнях. Существует широкий набор методов, позволяющих визуализировать домены в кристаллах LN и LT. Однако для технологии БК наиболее важны селективное травление и силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика.

Среди химических травителей кристаллов LN и LT селективное действие на доменную структуру наиболее ярко выражено у плавиковой кислоты, которую для снижения активности часто разбавляют азотной кислотой, обычно в пропорции $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1 : 2$ (об.), следуя пионерской работе [37]. Травление области выхода отрицательного домена на полярную z -грань происходит более активно, чем области выхода положительного домена (рис. 3, в). После травления на поверхности кристалла можно наблюдать многочисленные треугольные холмы, по форме которых можно также определить латеральные направления осей x и y [38]. Скоростью травления можно управлять, изменяя величину разбавления раствора и его температуру [35, 39]. При экспресс-подготовке образцов для оптической микроскопии травление часто проводят в кипящем травителе. Для повышения воспроизводимости результатов при исследовании доменов малых размеров или тонких приповерхностных слоев с инвертированным вектором спонтанной поляризации может применяться травление при комнатной температуре в течение длительного времени [40]. Селективное действие плавиковой кислоты проявляется на всех полярных направлениях кристаллов LN и LT, что позволяет выявлять домены не только на гранях с ненулевой проекцией оптической оси на нормаль. В частности, травление позволяет выявлять домены в БК z -среза на поперечных срезах (шлифах), приготовленных перпендикулярно к направлениям $+y$ ($1\bar{1}00$) и $-y$ ($\bar{1}100$) (последнее травится быстрее) [41]. Следует также отметить, что травление LT по сравнению с LN происходит гораздо менее активно, и, следовательно, качественная визуализация доменной структуры зачастую требует более длительных выдержек в травителе с использованием подогрева.

Благодаря простоте реализации селективное травление используется для экспресс-контроля доменной структуры монокристаллов в подавляющем большинстве случаев, хотя метод и является разрушающим. Детальное исследование процесса химического травления граней ниобата лития проведено в работах [39, 42].

Селективное травление используется в основном для выявления доменов размером не менее 1 мкм, в то время как разрешение силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (*piezoresponse force microscopy*, **PFM**) позволяет исследовать особенности доменной структуры вплоть до субнано-

метровых размеров. Метод PFM впервые был предложен в 1992 г. [43] для визуализации сегнетоэлектрических доменов, поляризованных кантилевером зондового микроскопа в полимерной пленке. В наши дни PFM является одной из основных мод (методик) атомно-силовой микроскопии, используемых для изучения сегнетоэлектриков, и включается в качестве опции во многие коммерчески доступные зондовые микроскопы. При исследовании доменной структуры в режиме PFM кантилевер находится в контакте с поверхностью. Прикладываемый к зонду периодический электрический сигнал вызывает локальные механические колебания поверхности образца под действием обратного пьезоэлектрического эффекта, передающиеся на кантилевер. Анализ перемещений кантилевера позволяет различать домены с различной поляризацией, а также, используя информацию о кристаллографической ориентации образца, устанавливать направления вектора спонтанной поляризации в соседних доменах (рис. 3, г). Детальную информацию об особенностях применения PFM при исследовании образцов различных типов можно найти в обзорах [44, 45].

Для изучения доменной структуры в БК с помощью PFM готовят поперечные срезы кристаллов в виде тонких полированных пластин толщиной несколько сотен микрометров. С помощью электропроводящей пасты, выполняющей роль нижнего электрода, пластины закрепляют в держателе образцов атомно-силового микроскопа. Процедура подготовки кристаллов LN и LT для исследования с помощью PFM детально описана в работах [46—49].

Кроме четырех перечисленных методов, применение (на настоящий момент достаточно ограниченное) получили следующие неразрушающие методы:

- акустическая микроскопия [50] (в том числе в комбинации с зондовой микроскопией [51]);
- ряд оптических методик, включая: конфокальную рамановскую [52, 53] и люминесцентную [54] микроскопии; электрооптическую ближнепольную микроскопию [55]; оптическую когерентную томографию [56], регистрацию и анализ второй гармоники лазерного излучения, генерируемой на доменной стенке (в дальнепольном [57] и ближнепольном [57, 58] режимах, а также по механизму Вавилова—Черенкова [59—61]); рентгеновскую топографию [62].

Столь широкий набор методов обусловлен тем, что доменная стенка, являясь двумерным дефектом, создает в кристалле область с внутренними механическими напряжениями, измененным показателем преломления света, а также со скачкообразным изменением поляризации кристалла. Так как для реализации этих методов необходимо достаточно сложное оборудование, они получили меньшее рас-

пространение для рутинных исследований доменной структуры (или, как минимум, являются менее общеприменимыми) по сравнению с селективным травлением и PFM. Примеры изображений, полученных последними двумя из перечисленных методов, приведены на рис. 3, *д* и *е* соответственно.

Формирование бидоменной структуры в кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3

Бидоменную структуру в кристаллах LN или LT получают с помощью термообработок при температурах, близких к точке Кюри или превышающих ее. В зависимости от метода формирования доменов могут использоваться предварительные термообработки и выдержки в расплавах слабых органических кислот для создания необходимого распределения концентрации примеси или точечных дефектов в кристалле. Отжиг приводит к образованию в пластине двух доменов с встречно-направленными векторами спонтанной поляризации (если максимальная температура была выше точки Кюри) или к формированию приповерхностного инверсного домена в монодоменном кристалле (при отжиге ниже точки Кюри). В результате после охлаждения обе грани БК имеют один и тот же знак (обе положительные или обе отрицательные), а домены либо разделены резкой границей типа «хвост-к-хвосту» или «голова-к-голове» (согласно общепринятой терминологии [48, 49]), либо полидоменной переходной областью конечной ширины [46, 47]. Положением и морфологией междоменной границы можно управлять, изменяя условия отжига.

Для контроля доменной структуры при изготовлении БК чаще всего применяют селективное травление. Обычно на торцевой части пластины подготавливают полированный шлиф, предварительно удалив 1–2 мм материала с целью избежать неверного трактования результатов эксперимента из-за возможных краевых эффектов. Шлиф может быть выполнен как под прямым углом к плоскости пластины, так и под наклоном (косой шлиф). Во втором случае анализ картины травления упрощается, однако, при численных расчетах необходимо вносить поправку на увеличение ширины шлифа [46]. Необходимо, чтобы плоскость исследуемого шлифа не была близка к x -срезу кристалла, так как для неполярного направления x селективного действия травителей не обнаруживается.

Для формирования в кристалле двух или более доменов, разделенных заряженными доменными стенками типа «голова-к-голове» или «хвост-к-хвосту», необходимо наличие в объеме силового поля, представляющего собой пространственный градиент некоторого свойства или воздействия (потенциала), способного влиять на ориентацию вектора спонтанной поляризации. Наиболее очевидной

разновидностью такого силового поля является электрическое поле \mathbf{E} (противоположное по направлению градиенту электрического потенциала $\varphi(\mathbf{r})$, где \mathbf{r} — координата в трехмерном пространстве). Следует отметить, что здесь мы не конкретизируем это силовое поле, подразумевая возможность влияния градиентов различной природы на доменную структуру кристаллов. Однако так как величина и направление поляризации — это электрические свойства материала, то любое силовое поле, способное влиять на доменную структуру сегнетоэлектрического кристалла, может быть описано в терминологии некоторого эквивалентного электрического поля (внутреннего или внешнего).

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

Способы формирования бидоменной структуры можно разделить на две группы по характеру распределения потенциала в кристалле. Во-первых, силовое поле может превышать коэрцитивную величину в некотором ограниченном объеме, а в остальной части кристалла быть недостаточным для переключения поляризации. В этом случае потенциал силового поля на формируемой междоменной границе изменяется монотонно (рис. 4, *а*). Во-вторых, силовое поле может превышать коэрцитивную величину практически во всем объеме кристалла, изменяя направление на противоположное в некоторой области. Тогда в области формирования междоменной границы потенциал силового поля имеет экстремум (рис. 4, *б*).

Следует также различать формирование бидоменной структуры без перехода в параэлектрическую фазу и с таким переходом. В первом случае внутри исходно монодоменной области образуется домен противоположного знака (так называемый инверсный домен). При этом требуются поля значительной амплитуды, однако, граница между соседними доменами имеет менее развитую геометрическую форму. Во втором случае доменная структура формируется при охлаждении и переходе через точку Кюри, т. е. вся информация о предыдущей доменной структуре теряется. (Здесь мы не учитываем возможные эффекты памяти [63, 64], связанные, по-видимому, с внутренними силовыми полями той же

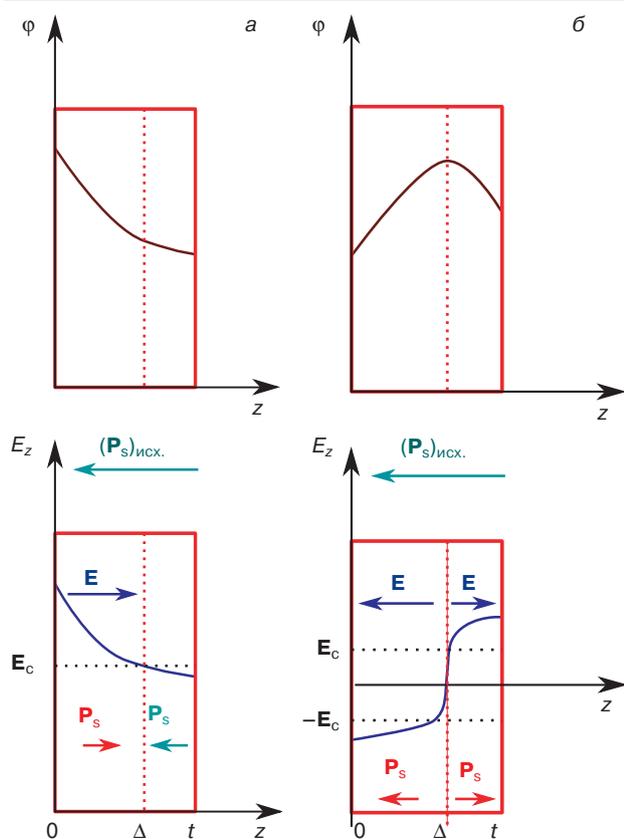


Рис. 4. Формирование бидоменной структуры на примере электрического поля $E = -\frac{d}{dz}\phi(z)$ с монотонно изменяющимся потенциалом (а) и с потенциалом, имеющим экстремум (б). $(P_s)_{исх.}$ — вектор спонтанной поляризации в исходном монодоменном состоянии; E_c — напряженность коэрцитивного электрического поля

Fig. 4. The bidomain structure formation illustrated on the example of the electric field $E = -\frac{d}{dz}\phi(z)$ having

monotonically changing potential (a) and potential with an extremum (b) (here $(P_s)_{initial}$ is the spontaneous polarization vector in the single-domain state, E_c is the coercive electric field)

природы, что отвечает за формирование бидоменной структуры). Следовательно, те области кристалла, где амплитуда силового поля недостаточна для однозначной «фиксации» направления спонтанной поляризации, остаются полидоменными, образуя протяженную переходную область между двумя макродоменами. Эта область, впрочем, не сильно ухудшает эксплуатационные характеристики актюаторов на основе БК (наибольший вклад в деформацию дают приповерхностные слои).

При низких температурах единственным известным на настоящий момент силовым полем, способным изменять ориентацию вектора спонтанной поляризации в кристаллах LN и LT, является электрическое поле. При комнатной температуре напряженность коэрцитивного электрического поля переключения в конгруэнтных кристаллах LN и LT составляет $\sim 2 \cdot 10^5$ В/см [2]. Следовательно, для формирования бидоменной структуры необходимо

создать такое распределение электрического потенциала в кристалле, чтобы нормальное к плоскости предполагаемой междоменной границы поле в одном из доменов превышало это коэрцитивное значение. Такая напряженность поля легко может быть получена в тонких пластинах посредством системы электродов, подключенных к внешнему высоковольтному источнику напряжения, зарядкой поверхности с помощью бомбардировки ионами или электронами. Кроме того, она может иметь пьезоэлектрическую или пьезоэлектрическую природу.

При низких температурах концентрации подвижных носителей зарядов в кристаллах LN и LT малы, а процессы объемного экранирования крайне медленны. Поэтому переполяризация происходит с образованием в первую очередь доменных стенок с малым углом наклона относительно полярной оси (доменная структура типа «голова-к-хвосту»), обладающих минимальными электрическим полем и потенциальной энергией [65]. Как следствие, все перечисленные выше способы получения в кристалле электрического поля, превышающего коэрцитивное, вызывают при низких температурах рост иглообразных доменов (как в полярных, так и неполярных кристаллографических срезам) [48, 66—71] и поэтому непригодны для формирования бидоменной структуры.

При нагреве кристалла напряженность коэрцитивного поля переключения уменьшается (до сотен В/см в LT и единиц В/см в LN вблизи точки Кюри [64, 72]), а концентрация подвижных носителей заряда увеличивается, и объемное экранирование становится более эффективным. Заряженные доменные стенки, направление нормали к которым составляет небольшой угол с полярной осью, образуются гораздо легче, и появляется возможность формирования плоских протяженных междоменных границ «голова-к-голове» и «хвост-к-хвосту», а количество силовых полей различной природы, способных влиять на доменную структуру, увеличивается.

Сформировать распределение электрического потенциала с экстремумом в средней плоскости кристаллической пластины можно с помощью внешнего источника напряжения. Для этого может использоваться электротермическая ячейка, предложенная в работе [73]. На некотором небольшом расстоянии над и под пластиной располагают с определенным периодом набор тонких проволочных электродов, находящихся под общим электрическим потенциалом. В роли второго (заземляемого) электрода используют или металлический внешний корпус печи, или металлические пластины большой площади, находящиеся снаружи печи. В случае, если проволочки в первом электроде тонкие, а второй электрод находится на достаточном удалении, реализуется радиальное распределение электрического потен-

циала вокруг проволочного электрода, а электрическое поле каждой отдельной проволоки уменьшается обратно пропорционально расстоянию от ее оси (рис. 5, а). Правильный подбор расстояния между проволоками и их толщины позволяет получить экстремум электрического потенциала и нулевое электрическое поле в некоторой плоскости внутри кристалла, как это изображено на рис. 5, б. Разность потенциалов прикладывают к электродам во время охлаждения через температуру Кюри.

Несмотря на кажущуюся простоту, отжиг в электротермической ячейке не нашел широкого применения для формирования бидоменной структуры по двум причинам. Во-первых, небольшое смещение электродов друг относительно друга, например из-за удлинения проволоки при нагреве, приводит к значительной асимметрии электрического поля и формированию доменных стенок «голова-к-хвосту» (рис. 5, в и г). Во-вторых, высокая электропроводность LN при температурах в области точки сегнетоэлектрического фазового перехода обуславливает экранирование электростатического поля на небольшой глубине, вследствие чего метод неприменим к толстым пластинам (понятно, что

на LT с фазовым переходом при температуре порядка 600 °С это замечание не распространяется). Отдельную сложную технологическую задачу представляет подвод электрического потенциала к электротермической ячейке: при высокой температуре повышается электропроводность оснастки печи, что приводит к трудно обнаруживаемым утечкам тока и необходимости применять сложные вводы, изолированные кварцем или сапфиром.

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

Так, при переходе из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую на доменную структуру начинает оказывать влияние пространственный градиент температуры. Возможность поляризации кристаллов LN во внешнем неоднородном тепловом поле была продемонстрирована на заре исследований LN и LT М. Тассоном с соавторами в экспериментах по измерению поляризации кристаллов со сме-

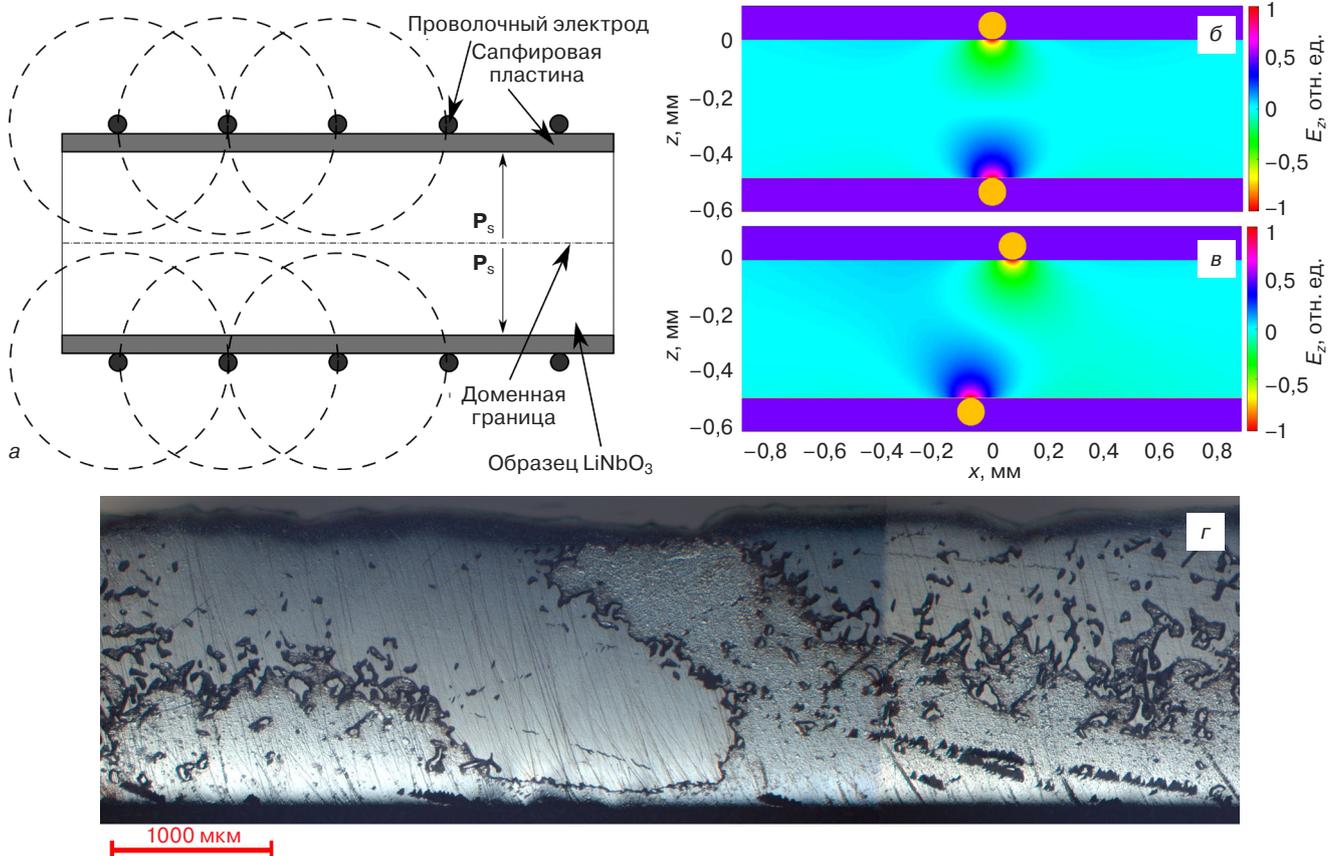


Рис. 5. Схема электротермической ячейки, предложенной для формирования бидоменной структуры (а), распределение электрического потенциала при симметрично расположенных (б) и смещенных друг относительно друга (в) электродах, а также доменная структура, формирующаяся при смещении электродов (г). Изображения адаптированы из работы [73] с разрешения Springer Nature © 2016

Fig. 5. The schematic representation of the electrothermal cell suggested for the bidomain structure formation (a); the electrical potential distribution for symmetrically located electrodes (b) and electrodes shifted relative to each other (c); domain structure formed in crystal between the shifted electrodes (d). The images are adapted from [73] with permission from Springer Nature © 2016

щением образцов относительно центра симметрии теплового поля печи [63, 74]. Исходно монодоменные пластины LN z -среза толщиной 0,5 мм нагревали на 20° выше точки Кюри и затем охлаждали в области с пространственным градиентом температуры $100^\circ\text{C}/\text{см}$ (перепад температуры на образце $\sim 5^\circ\text{C}$). При фазовом переходе ориентация вектора спонтанной поляризации соответствовала наличию положительного электрического потенциала на грани кристалла с меньшей температурой (т. е. \mathbf{P}_s поворачивался в направлении градиента температуры).

Явление моно- и бидоменизации кристаллов LN в направлении проекции пространственного градиента температуры на полярную ось наблюдается при выращивании кристаллов малого размера. Так, в нитевидных кристаллах LN, выращенных в направлении оси z методом бестигельной зонной плавки с лазерным нагревом, вектор спонтанной поляризации в перекристаллизовавшейся части материала ориентирован в направлении горячей зоны [75, 76]. При этом доменная структура затравки не наследуется; при несовпадении направления спонтанной поляризации в затравке с направлением, диктуемым тепловым полем, ребра, ограничивающие

кристалл, поворачиваются вокруг оси z на 60° . В нитевидных кристаллах, выращенных в неполярном направлении x , образуется бидоменная структура с междоменной границей типа «хвост-к-хвосту», перпендикулярной оси z (рис. 6). Ориентация векторов \mathbf{P}_s соседних доменов «из объема» обусловлена вогнутой формой фронта кристаллизации с минимумом температуры в центральной части кристалла. Изменяя условия выращивания, можно добиться смещения минимума температуры от оси кристалла и, как следствие, смещения междоменной границы. В массивных кристаллах, выращенных по методу Чохральского, возникновение бидоменной структуры не наблюдается в связи с малыми перепадами температуры внутри були.

Градиент температуры внутри кристалла может быть использован для формирования бидоменной структуры в пластинах LN и LT, предназначенных для последующего применения в приборах. Одним из способов, предложенных в литературе для формирования неоднородного теплового поля в кристаллах, является термообработка в малоинерционной печи (например, содержащей инфракрасные лампы в качестве нагревательных элементов) с хорошей латеральной однородностью теплового поля. Управление распределением температуры осуществляется с помощью изменения условий отражения потоков инфракрасного излучения от верхней и нижней части пластины, а также скоростью охлаждения. Формирование бидоменной структуры происходит при охлаждении из параэлектрической фазы, причем может быть реализован как технологический процесс с монотонно изменяющимся пространственным распределением температуры [77], так и с экстремумом внутри пластины [78]. Вторым методом проще в реализации, так как достаточно симметричное тепловое поле в кристалле может быть сформировано при относительно быстром охлаждении пластины (порядка $50^\circ\text{C}/\text{мин}$) в области температуры фазового перехода. Следует отметить, что, если температурный профиль изменяется плавно в области экстремума, то между двумя макродоменами образуется протяженная полидоменная область [46, 47]. Отжиг в неоднородном тепловом поле может с одинаковым успехом быть применен к полярным срезам LN и LT, причем во втором случае переходная область значительно уже (рис. 7).

Наряду с неоднородным распределением температуры на доменную структуру влияет градиент концентрации собственных компонентов, а также некоторых примесей. Такие градиенты могут быть сформированы в кристалле при выращивании, а также созданы с помощью диффузионных процессов, проводимых как выше, так и ниже точки Кюри.

Известно, что LN и LT являются смешанными оксидами с широкой областью гомогенности, склон-

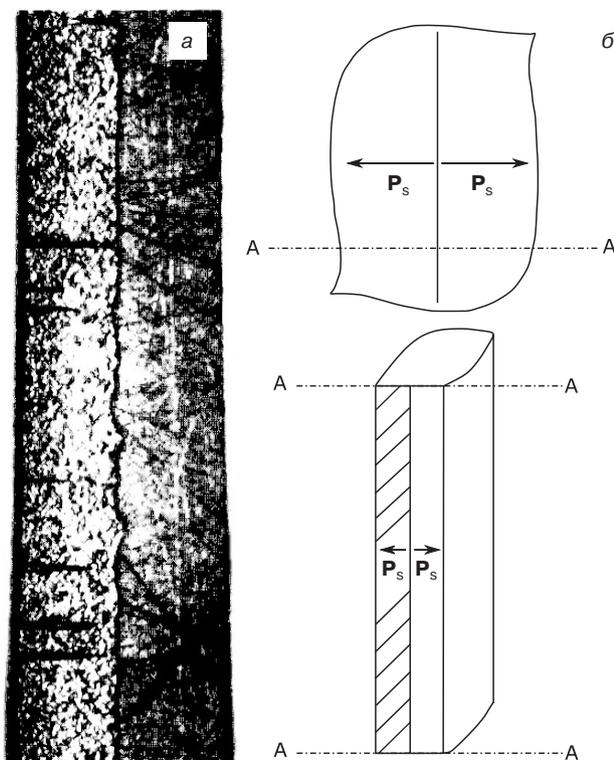


Рис. 6. Бидоменная структура, формирующаяся в нитевидных кристаллах LN, выращенных методом бестигельной зонной плавки с лазерным нагревом в направлении оси x , — протравленная поверхность (а) и схема доменной структуры (б).
Обработано и приведено на основе данных работы [75] с разрешения Elsevier © 1986

Fig. 6. The bidomain structure forming in single-crystal LN fibers grown along x axis by laser heated pedestal process: etched surface (a) and the sketches of the domain structure (b).
(The images are processed and reprinted from [75] with permission from Elsevier © 1986)

ными к обеднению по оксиду лития при термообработке [79—83] без изменения кристаллической структуры вплоть до концентраций Li_2O порядка 45 % (мол.) [84, 85]. Важным практическим следствием этого факта, в частности, является возможность получения кристаллов практически любого состава VTE-методом (*vapor transport equilibration*, уравнивание состава массопереносом в газовой фазе). Этот метод заключается в длительном (десятки и сотни часов) отжиге кристаллов в непосредственной близости (без соприкосновения) от поликристаллического агломерата, содержащего оксид лития в концентрации, отличающейся от концентрации в исходном кристалле [86, 87].

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

Исторически первым из методов, предложенных для формирования бидоменной структуры в кристаллах LN и LT, являлся отжиг с выдержкой при температуре несколько ниже точки Кюри. В пионерских работах Н. Ф. Евлановой и Л. Н. Рашковича (СССР) [88, 89] и независимо в работе Н. Огниши (Япония) [90] было показано, что при такой термообработке на исходно положительной z -границе кристалла LN образуется тонкий слой с инвертированным направлением вектора спонтанной поляризации. Образовавшаяся доменная стенка типа «голова-к-голове» параллельна полярной грани кристалла и отстоит от нее на расстоянии, определяемом временем и температурой выдержки. Наличие зависимости характера доменной структуры от атмосферы [22, 79], а также анализ состава кристалла на различном расстоянии от поверхности [82, 83] позволяют сделать вывод о том, что возникновение инверсного домена при отжиге ниже точки Кюри связано с изменением состава кристалла в приповерхностной области.

При диффузионном отжиге ниже точки Кюри основной объем кристалла сохраняет исходную поляризацию на протяжении всего времени термообработки. Инверсный по отношению к этой поляризации домен постепенно «разрастается» вместе с увеличением объема приповерхностной области,

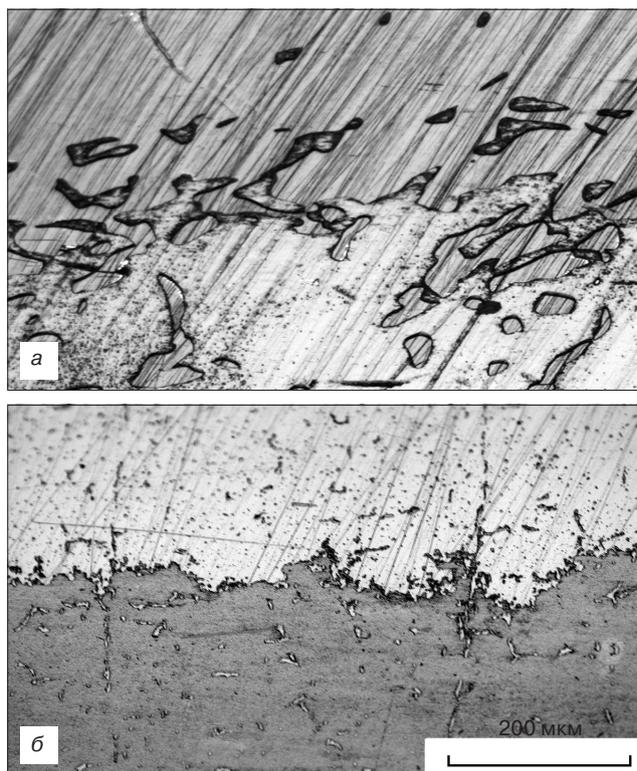


Рис. 7. Фотографии протравленных шлифов в области междоменной переходной области в кристаллах LN (а) и LT (б). Скопировано из работы [47] с разрешения Springer Nature © 2016

Fig. 7. Micrograph of etched angle laps taken in the vicinity of the multidomain region between two adjacent domains in bidomain crystals of LN (a) and LT (б) (The images are reprinted from [47] with permission from Springer Nature© 2016)

имеющей градиент состава. Это приводит к постепенному перемещению междоменной границы в глубь кристалла, вплоть до ее стационарного состояния, совпадающего со средней плоскостью пластины. Минимальная температура, необходимая для формирования инверсного домена, который можно наблюдать после селективного травления с помощью оптического микроскопа, находится, по данным различных источников, в диапазоне от 800—900 [90] до 1000 °С [91] и, по-видимому, достаточно сильно зависит от атмосферы отжига. Так, в работе [79] для полной «бидоменизации» пластины LN z -срезы толщиной 0,5 мм требовалось порядка 10 ч отжига при 1110 °С в смеси аргона и водяного пара и 5 ч при отжиге на воздухе, а в работах [92, 93] — порядка 1 ч при 1100 °С.

По данным работы [79], на толщину инверсного слоя также может влиять скорость охлаждения, что легко объясняется тем, что градиент температуры в кристалле также относится к силовым полям, способным изменять направление спонтанной поляризации.

В технологически важном случае отжига на воздухе при не очень быстрых скоростях изменения температуры минимальная температура и время, необходимые для образования инверсного припо-

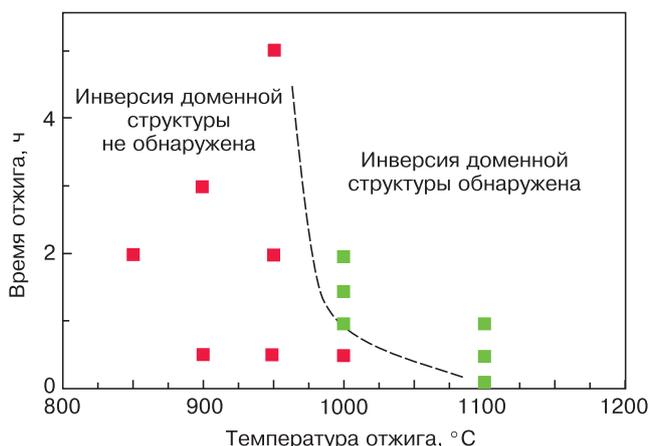


Рис. 8. График иллюстрирующий условия появления инверсного слоя на +z-границе LN : Mg в зависимости от температуры и времени отжига. Адаптировано из работы [91] с разрешения OSA Publishing © 1993

Fig. 8. The graph illustrating the appearance of the inverted domain layer near +z face of LN : Mg as a function of temperature and annealing time. (Adapted from [91] with permission from OSA Publishing © 1993)

верхностного домена толщиной 1 мкм, составляют ~1000 °C и 1 ч, соответственно [91] (рис. 8).

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

При такой термообработке выше точки Кюри весь кристалл деполаризуется, и морфология образовавшейся при охлаждении доменной структуры определяется (в отсутствие других силовых полей, способных влиять на направление \mathbf{P}_s) объемным градиентом концентрации Li_2O . В зависимости от времени выдержки сформированная доменная структура может содержать два макродомена со встречно-направленными векторами спонтанной поляризации, разделенных или переходной полидоменной областью, или границей с сильно развитой поверхностью. Ширина переходной области уменьшается с увеличением времени выдержки, что дает возможность получать в кристаллах LN бидоменную структуру с характеристиками, которые схожи с аналогичными параметрами для случая отжига в неоднородном тепловом поле (рис. 9, а). В кристаллах LT диффузионные процессы при тех же температурах происходят гораздо медленнее. Это приводит к тому, что градиент концентрации Li_2O , достаточный для изменения направления спонтанной поляризации, формируется в узком приповерхностном слое, а основная часть кристалла остается полидоменной (рис. 9, б). Как в случае LN, так и в случае LT доменная структура, образующаяся при диффузионном отжиге выше точки Кюри, имеет морфологию типа «голова-к-голове», т. е. спонтанная поляризация направлена от поверхности в объем кристалла [94].

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

Идеи формирования бидоменной структуры путем отжига пластин LN при температурах несколько ниже точки Кюри нашли развитие в работах К. Накамуры с соавторами [22, 23, 33, 79]. Было показано, что возникновение инверсного домена происходит не только в кристаллах z-среза, но также в пластинах $y + 36^\circ$, $y + 127,86^\circ$ и $y + 163^\circ$ -срезов, являющихся пригодными для изготовления изгибных и крутильных пьезоэлектрических преобразователей. На начальных стадиях термообработки междоменная граница являлась достаточно ровной, однако, по достижении середины пластины доменная стенка становилась изрезанной, а величина отклонения от прямой

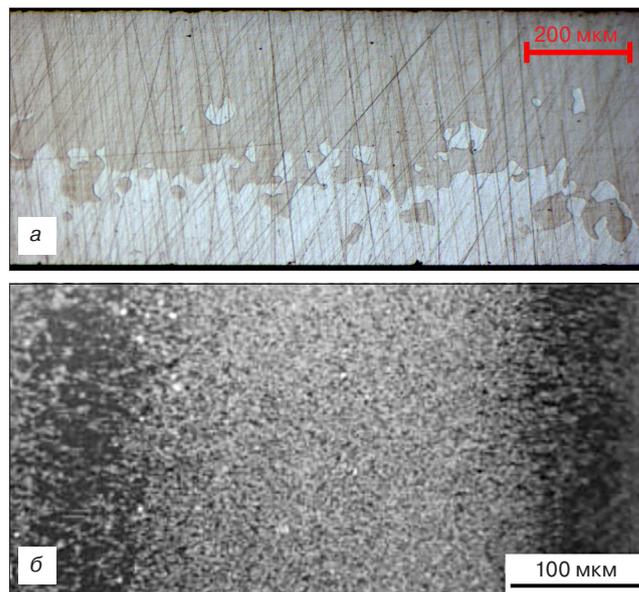


Рис. 9. Микрофотографии протравленных поперечных срезов кристаллов LN и LT с доменной структурой, сформированной в условиях аут-диффузии Li_2O при отжиге выше точки Кюри на воздухе: а — ниобат лития, выдержка на воздухе при 1150 °C в течение 1 ч; б — танталат лития, отжиг стехиометрического кристалла на воздухе при 1100 °C в течение нескольких часов. Микрофотография (б) скопирована из работы [95] с разрешения Taylor & Francis Ltd © 2018

Fig. 9. Micrographs of etched cross sections of LN and LT crystals with the domain structure formed by Li_2O out-diffusion in the annealing at temperature higher than the Curie point: (a) lithium niobate, holding in the air ambient at 1150 °C for 1 hour; (b) stoichiometric lithium tantalate, holding in the air ambient at 1100 °C for several hours. (Micrograph (b) is reprinted from [95] with permission from Taylor & Francis Ltd © 2018)

линии на протравленном поперечном шлифе достигала 50 мкм. В некоторых случаях длительный отжиг приводил к появлению в БК двух дополнительных тонких приповерхностных доменов, инверсных по отношению к ранее образовавшейся конфигурации «голова–к–голове» (тетрадоменная структура) [79]. В кристаллах x - и y -срезов возникновение бидоменной структуры не наблюдалось [33, 79]. Отсюда следует, что для формирования инверсного приповерхностного домена необходимо наличие ненулевой проекции градиента концентрации Li_2O внутри кристалла на направление сегнетоэлектрической поляризации (ось z).

Создавая асимметричные условия для аут-диффузии, можно добиться того, что толщина инверсного по отношению к исходной структуре домена превысит половину толщины пластины. Так, при отжиге двух кристаллов, сложенных вместе $-z$ -гранями, значительно снижается возможность аут-диффузии Li_2O из соприкасающихся поверхностей. Это приводит к тому, что максимум концентрации оксида лития в кристаллах оказывается на исходно отрицательных гранях кристалла, и междоменная граница при достаточно длительной термообработке смещается в объем дальше середины пластины. Схожее влияние на положение междоменной границы при диффузионном отжиге ниже точки Кюри оказывает порошок LiNbO_3 , нанесенный на поверхность пластины. В этом случае большая удельная площадь поверхности приводит к тому, что аут-диффузия Li_2O из порошка происходит активнее, чем из монокристалла, и парциальное давление паров оксида лития локально повышается, ограничивая аут-диффузию из кристалла [93, 96]. Однако на практике способность междоменной границы «проникать» при отжиге с асимметричными условиями диффузии на расстояние, превышающее половину толщины пластины, мало востребована, так как получаемая доменная структура аналогична случаю, когда толщина инверсного домена не успевает достичь середины пластины. В то же время, с фундаментальной точки зрения влияние асимметрии на образующуюся при отжиге бидоменную структуру подтверждает диффузионную природу образующегося инверсного домена, а исследование подобных процессов позволяет установить многие важные закономерности доменообразования при диффузионных отжигах LN и LT.

Простой диффузионный отжиг дает возможность сформировать бидоменную структуру «голова–к–голове» по всей площади кристалла. Этого достаточно, например, когда на основе кристалла в дальнейшем изготавливается простой изгибный актюатор или устройство сбора бросовой энергии. Однако практический интерес также представляет возможность формирования встречно-поляризованных доменов, разделенных границами

«голова–к–голове» или «хвост–к–хвосту». Например, кристаллы с периодическими доменными структурами могут применяться в системах генерации кратных гармоник лазерного излучения, актюаторах или сенсорах с нестандартной геометрией. Кроме того, такие доменные стенки сами по себе интересны с фундаментальной точки зрения и могут являться активными компонентами новых устройств на стыке электроники, оптики и акустики [97]. Для решения этой задачи можно наносить на поверхность материалы-геттеры, активизирующие аут-диффузию оксида лития, противодиффузионные барьеры, а также вносить в кристалл примеси, способные влиять на доменную структуру.

Нанесение некоторых оксидов на поверхность LN может способствовать ускорению диффузии Li_2O из объема кристалла при высокотемпературной термообработке. Так, после отжига кристаллов с нанесенной по маске пленкой оксида кремния SiO_x при температуре 1080 °C наблюдается образование инверсных доменов под участками с пленкой [98–100]. (Отметим, что в работе [101] описана ситуация, когда инверсия доменов при формировании регулярных доменных структур (РДС) в LN происходила вне слоя SiO_x , т.е. оксид кремния выступал противодиффузионным барьером. Нам, однако, не удалось найти в литературе других свидетельств подобного явления, и, следовательно, можно предположить, что причиной расхождения с экспериментальными данными из других источников стала ошибка трактования картин травления в работе [101] или радикально отличающиеся условия опыта).

Нами было установлено, что схожим с SiO_x влиянием на доменную структуру в кристаллах LN обладает оксид Al_2O_3 . Одним из косвенных подтверждений стимулированного массопереноса Li_2O между LN и упомянутыми выше оксидами также является помутнение кварцевой и сапфировой оснастки в печи на участках, находившихся при отжиге в непосредственной близости к кристаллу. Влияние материала оснастки на аут-диффузионные процессы снижается в случае термообработки в непрерывном потоке газа [102], однако такой подход значительно усложняет технологический процесс и требует более дорогостоящего оборудования.

В то же время оксид магния может использоваться при высокотемпературных отжигах как противодиффузионный барьер: при отжиге инверсия доменов происходит на участках, где отсутствует маска из MgO_x [91]. При этом сам оксид магния широко применяется при легировании LN в качестве примеси, увеличивающей оптическую стойкость, но радикально доменную структуру не изменяет, лишь несколько увеличивая ее стабильность в кристаллах с ростовой (см. ниже) РДС [103].

Влияние рассмотренных выше оксидов может быть объяснено путем анализа фаз и соединений,

образующихся в системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}$. Так, в квазибинарной системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ при температурах ниже 1100°C образуется ряд промежуточных силикатов, в том числе Li_8SiO_6 , Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 и $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (не учитывая метастабильных) [104—106], а в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ — алюминатов Li_5AlO_4 , LiAlO_2 и LiAl_5O_8 [107, 108]. Таким образом, свободная энергия интерфейса «кристалл — оксидная пленка» ступенчато понижается с образованием новых соединений, чему также способствует поликристаллическое строение нанесенной маски.

Напротив, в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}$ наблюдается простая эвтектика при 1416°C , ниже этой температуры оксид лития и оксид магния сосуществуют в виде двух отдельных фаз с ограниченной взаимной растворимостью [109, 110]. Область твердых растворов с кристаллической решеткой LN при температурах ниже 1150°C ограничена концентрацией $\text{MgO} \sim 6$ ат. % [111]. Коэффициент диффузии магния D_{Mg} в LN ниже коэффициента диффузии лития D_{Li} на 1—2 порядка (в зависимости от температуры; например, при 1000°C $D_{\text{Mg}} \approx 1,6 \cdot 10^{-11}$ cm^2/s [112], а $D_{\text{Li}} \approx 8 \cdot 10^{-10}$ cm^2/s [82]). Поэтому при достаточной толщине пленки MgO_x ионы Mg не проникают глубоко в кристалл [113], формируя на поверхности при термообработке противодиффузионный барьер. Более того, легирование приповерхностных слоев магнием приводит к локальному увеличению температуры Кюри [114], т. е. к повышению потенциального барьера переключения домена, что дополнительно стабилизирует доменную структуру и предотвращает локальную инверсию доменной структуры. Учитывая идентичное влияние на температуру Кюри [114], близкие значения предельной растворимости в твердой фазе при температурах $\sim 1000^\circ\text{C}$ [115, 116] и схожий вид фазовых диаграмм $\text{MeO}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ [110, 116, 117], можно предположить, что в ряду металлов ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Ca}$), образующих оксиды с валентностью «+2», могут быть также обнаружены элементы, способные эф-

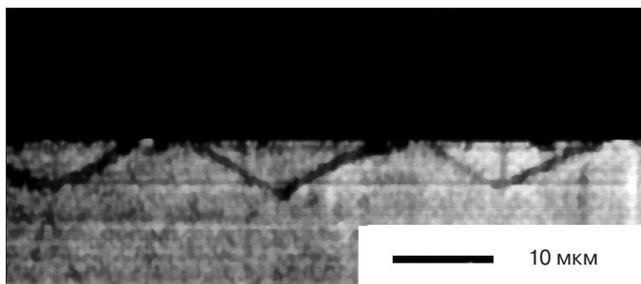


Рис. 10. Протравленная поверхность кристалла LiNbO_3 с РДС, сформированной при помощи ин-диффузии Ti (период 10 мкм). Микрофотография адаптирована из работы [127] с разрешения AIP Publishing © 1991

Fig. 10. Selectively etched surface of LiNbO_3 crystal with RDS formed by Ti in-diffusion (period of the RDS is 10 μm). (Micrograph is adapted from [127] with permission from AIP Publishing © 1991)

фективно подавлять аут-диффузию с поверхности LN и LT. Это косвенно подтверждается тем, что нанесение тонких пленок LN на кремниевые подложки с буферными слоями MgO или ZnO позволяет получать структуры более высокого качества, чем при нанесении на подложку без буферного слоя [118, 119]. Отметим, однако, что имеются также свидетельства того, что слой MgO может проявлять и геттерирующие свойства по отношению к Li_2O [120], что не позволяет сделать однозначного вывода о характере аут-диффузионных процессов с нанесением таких масок и говорит о необходимости более детальных исследований.

Подавлять аут-диффузию Li_2O могут тонкие пленки платины или палладия (как минимум при температурах ниже 1000°C [121]), что также может применяться для создания аут-диффузионных масок.

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

Среди металлов, традиционно используемых для формирования инверсных доменов в кристаллах LN по маске, необходимо отдельно упомянуть титан. Исторически легирование титаном приповерхностных слоев LN использовалось для создания областей с измененным показателем преломления с целью получения оптических волноводов (см., например, работу [122]) для устройств интегральной оптики. Возникновение инверсного домена при отжиге кристаллов с пленкой титана на поверхности было впервые обнаружено в работе [123] при анализе картин травления поверхности образцов, отожженных при температурах от 980 до 1100°C , и сначала рассматривалось как нежелательный эффект, ухудшающий характеристики Ti-диффузионных волноводов. Было установлено, что выдержка кристалла с нанесенной на его поверхность пленкой Ti толщиной всего 50 нм в течение 5 ч при температурах от 980 до 1020°C приводит к частичной реполяризации $+z$ -поверхности кристалла, а при температурах от 1030 до 1100°C — к полной, причем толщина инверсного слоя достигала 20 мкм. Эффект формирования приповерхностного инверсного домена не наблюдался при диффузии титана в $-z$ -поверхность кристалла LN (Позднее было показано, что диффузия Ti в отрицательную полярную грань кристалла в целом происходит медленнее [124] и приводит к увеличению поверхностной плотности холмов положительных микродоменов на картинах травления $-z$ -грани [124, 125]).

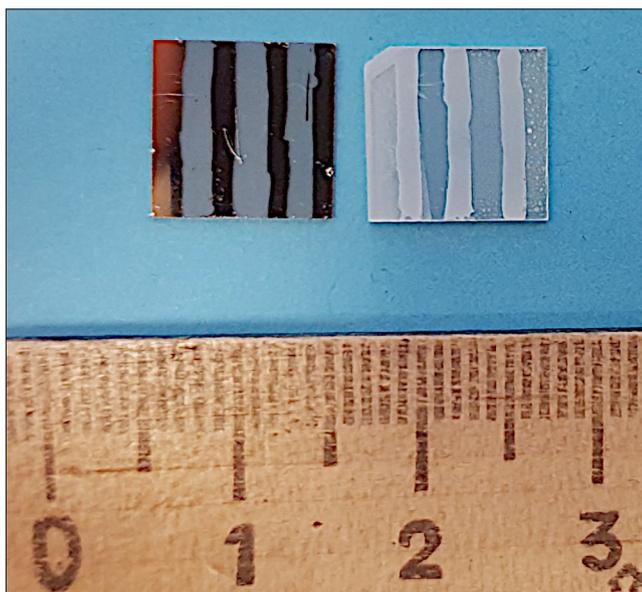


Рис. 11. Фотография поверхности кристалла LN с нанесенными полосками титана различной толщины (слева направо: 100, 200, 300 и 400 нм) до (слева) и после (справа) отжига на воздухе в течение 2 ч при температуре 1100 °С

Fig. 11. The photograph of the LN crystal surface with the strips of titanium having different thicknesses (from left to right: 100, 200, 300 and 400 nm) before (left sample) and after (right sample) annealing in the air ambient at 1100 °C for 2 hours

В дальнейшем взгляды на возникновение инверсных доменов при ин-диффузии титана, как на негативное явление, были пересмотрены. Возможность формирования РДС в приповерхностных слоях $+z$ -границ кристаллов делает Ti-диффузионный отжиг полезным методом для создания эффективных устройств генерации второй гармоники лазерного излучения, применяемых в приборах интегральной оптики. Так, в работах [126, 127] на РДС с периодом ~ 20 мкм (рис. 10) получена генерация второй гармоники с эффективностью преобразования 4—5 %/(Вт·см²) и предсказана возможность достижения величины 95 %/(Вт·см²), а годом позже авторам работы [128] удалось экспериментально достигнуть эффективности преобразования 38 %/(Вт·см²). При этом в случае необходимости формирования оптических волноводов ин-диффузией Ti без формирования инверсного домена может использоваться $-z$ -грань кристалла [129].

Атомы титана способны растворяться в LN в достаточно больших концентрациях (до 20 % (ат.) при 1187 °С в кристаллах конгруэнтного состава [130]) и значительно понижать температуру Кюри (с 1143 до 973 °С). Для сравнения аут-диффузия Li₂O до концентраций, соответствующих границе между LiNbO₃ и двухфазной областью LiNb₃O₈ + LiNbO₃ приводит к понижению температуры Кюри до 1035 °С [131]. Коэффициент диффузии титана в LN при 1000 °С составляет $D_{Ti} \approx 1,7 \cdot 10^{-12}$ см²/с [132], что примерно на порядок ниже коэффициента диффузии магния и на три порядка меньше коэффициента диффузии лития.

Среди возможных причин формирования инверсных доменов в Ti-диффузионных волноводах рассматривали внутреннее электрическое поле, создаваемое неоднородным распределением ионов титана [18], а также внутренние напряжения, вносимые в кристаллическую решетку примесью [125]. Однако причиной возникновения приповерхностного инверсного домена на участках, содержащих пленку Ti, также может быть и геттерирование приповерхностного слоя, как это происходит в случае с оксидами SiO₂ и Al₂O₃. При отжиге на воздухе титан окисляется, и слой TiO₂ «вытягивает» Li₂O из кристалла, образуя ряд промежуточных соединений (на фазовой диаграмме Li₂O—TiO₂ стабильны Li₄TiO₄, Li₂TiO₃, Li₄Ti₅O₁₂ и Li₂Ti₃O₇ [133], промежуточной фазой при образовании этих соединений является, по-видимому, твердый раствор LiNb₃O₈ в TiO₂, имеющий структуру рутила [134, 135]). После отжига на тех участках поверхности кристаллов, где была нанесена достаточно толстая пленка Ti, остается слой желтоватого цвета, который, вероятно, представляет собой смесь перечисленных выше соединений (рис. 11). Однако, даже если толщина пленки не превышает нескольких десятков нанометров, при отжиге могут возникать встречные диффузионные потоки атомов Li и Ti, способные становиться причиной возникновения пространственного градиента концентрации Li₂O в кристалле и вызывать формирование инверсного домена. Возникает ситуация, когда сосредоточенные вблизи поверхности ионы титана, с одной стороны, понижают потенциальный барьер переключения доменной структуры, а с другой — имеется слой с высоким сродством к Li₂O, вызывающий обеднение по литию и приводящий к ситуации, аналогичной случаю аут-диффузионного отжига.

Это предположение подтверждается также тем, что РДС, образующиеся при отжиге как с маской SiO_x, так и с маской Ti имеют в поперечном сечении одинаковую треугольную форму, а также возможностью «стирать» (обратно переполаризовывать) Ti-диффузионные инверсные домены длительным VTE-отжигом ниже температуры Кюри в атмосфере, обогащенной Li₂O [129]. Отметим также, что, согласно работе [40], пленка TiO₂, нанесенная на кристалл LN, при низких температурах (менее 950 °С) и коротких по времени выдержках, напротив, способна препятствовать аут-диффузии Li₂O.

Температуры, при которых происходит формирование инверсного домена под действием аут-диффузии, стимулированной маской геттерирующей примеси на поверхности, достаточно высоки для того, чтобы вызвать также переполаризацию на участках без пленки за счет аут-диффузии Li₂O. Для подавления процессов аут-диффузии в окружающую газовую фазу предложен ряд методов, в общем случае заключающихся в изменении состава

атмосферы при отжиге. Так, установлено, что аут-диффузию Li_2O частично подавляет термообработка кристаллов в атмосфере, насыщенной парами воды [136]. (Однако следует отметить, что приповерхностные Ti-диффузионные домены, сформированные в LN термообработкой во влажном аргоне, проявляют тенденцию к «слипанию» [22]). Кроме того, кристалл может быть размещен в непосредственной близости от внешнего источника оксида лития, например, навески порошка Li_2O [137] или LiNbO_3 [126, 138, 139]. При необходимости более точного контроля состава приповерхностной области может быть использован двухстадийный отжиг (сначала в атмосфере Li_2O , затем в атмосфере O_2 [140]), а также предварительное легирование поверхности кристалла избытком оксида лития посредством отжига в порошке Li_2CO_3 при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов [141]. Перечисленные технологические приемы были предложены в первую очередь для подавления аут-диффузии Li_2O при формировании приповерхностных оптических волноводов, однако, с не меньшим успехом могут применяться для контроля доменной структуры при отжиге с формированием инверсных доменов по заданному рисунку.

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

В принципе, отжиг достаточной длительности в среде с повышенным или пониженным содержанием Li_2O при температурах выше $1100\text{ }^\circ\text{C}$ позволяет сформировать в пластине LT два встречно-поляризованных домена, разделенных широкой полидоменной областью (см. рис. 9), однако, характеристики такого БК для практического применения будут невысокими. Использование геттерирующих масок при температуре выше $1200\text{ }^\circ\text{C}$ не всегда возможно. Например, в диапазоне $1250\text{—}1300\text{ }^\circ\text{C}$, когда коэффициент диффузии Li в LT достигает значений, оптимальных с технологической точки зрения, наблюдается эвтектическое плавление на интерфейсе (границе раздела) $\text{LiTaO}_3\text{—TiO}_2$ [142]. Поэтому среди диффузионных методов формирования инверсного домена в кристаллах LT практически безальтернативным является отжиг протонзамещенных кристаллов.

Протонное замещение (или протонный обмен, *proton exchange*) — это один из способов модификации приповерхностных слоев кристаллов LN и LT,

широко используемый для формирования оптических волноводов для устройств интегральной оптики. Метод представляет собой легирование кристаллов атомами водорода и ведет свое начало от пионерских работ [143—146], авторы которых обнаружили топотактическое превращение $\text{LiNbO}_3 \rightarrow \text{HNbO}_3$ и $\text{LiTaO}_3 \rightarrow \text{HTaO}_3$, происходящее при обработке ниобата лития и танталата лития в некоторых кислотах. При такой реакции происходит замена значительной доли (до 50 % (ат.)) ионов Li^+ в кристаллах LN и LT на протоны без изменений кристаллической симметрии, что приводит к изменению показателя преломления света в приповерхностном слое.

Приповерхностные протонзамещенные волноводы в LN и LT обычно формируют путем обработки кристаллов в расплавах слабых кислот (бензойной или пирофосфорной с добавлением различных модификаторов) при температурах $\sim 150\text{—}400\text{ }^\circ\text{C}$. При такой обработке протоны H^+ диффундируют в глубь кристалла, частично замещая ионы лития, частично занимая межузельные позиции. Исследования методом вторично-эмиссионной масс-спектрометрии (ВИМС) показали, что распределение протонов по глубине после протонного замещения имеет выраженный ступенчатый характер. Для снижения потерь в формируемых таким методом оптических волноводах кристаллы обычно отжигают при температурах от 300 до $400\text{ }^\circ\text{C}$ [147].

Протонное замещение является обменной реакцией, при которой происходит не только внедрение протонов в кристалл, но также и выход из него ионов лития. Таким образом, появляется возможность сформировать неоднородное распределения ионов Li^+ при температурах, гораздо меньших температуры фазового перехода, аналогично тому, как это происходит при отжиге с аут-диффузией Li_2O . Более того, в некоторых случаях протонное замещение может приводить к образованию фазы LiNb_3O_8 , обедненной относительно LN по литию и не проявляющей пьезоэлектрических свойств [148]. Поэтому отжиг протонзамещенных кристаллов при температурах, близких к точке Кюри, позволяет реализовать условия для возникновения инверсных доменов в приповерхностном слое, причем как в LN, так и в LT.

Первыми, по-видимому, возможность формирования бидоменной структуры в кристаллах LT, прошедших протонное замещение, продемонстрировали К. Накамура и Х. Шимизу [149]. В их экспериментах кристаллы обрабатывали в расплавленной бензойной кислоте при $220\text{ }^\circ\text{C}$ в течение различных промежутков времени и затем отжигали при $590\text{ }^\circ\text{C}$ (примерно на $10\text{ }^\circ\text{C}$ ниже точки Кюри). Возникновение в образцах инверсных доменов с толщинами до 100 мкм было подтверждено независимо селективным травлением и импедансной спектроскопией по возникновению четных обертонов толщинных колебаний (см. уравнение (1)). Позже было показано,

что толщина инверсного домена в первом приближении пропорциональна времени протонного замещения и может на порядок превышать толщину протонзамещенного слоя [150].

Необходимо отметить, что в протонзамещенных кристаллах ЛТ инверсные домены при отжиге образуются на исходно отрицательной грани, т. е. формируется бидоменная структура типа «хвост–к–хвосту» [149]. Это отличает ЛТ от LN, где инверсный домен формируется на исходно положительной грани (бидоменная структура «голова–к–голове»), за исключением пироэлектрического низкотемпературного переключения (см. ниже). Образование инверсного домена на отрицательных гранях при отжиге протонзамещенных кристаллов ЛТ позволяет создавать комплексные структуры со слоистым расположением доменных стенок различного типа, например, формируя положительные инверсные домены внутри отрицательных, предварительно полученных аут–диффузионным отжигом [94].

Подвижность ионов H^+ и Li^+ в кристаллической решетке высока уже при температурах $\sim 600^\circ C$, поэтому при медленном нагреве или недостаточном количестве введенных в решетку протонов диффузионный профиль может «разгладиться» раньше, чем индуцируемое им внутреннее силовое поле превысит коэрцитивное значение для данной температуры. Поэтому для формирования инверсных доменов наилучшим решением являются малоинерционные отжижки в печах с инфракрасными нагревательными лампами. В этом случае время нагрева до температуры выдержки может быть уменьшено до десятков секунд, что позволяет снизить размывание концентрационных профилей H^+ и Li^+ в приповерхностном слое. Минимальная скорость нагрева, необходимая для возникновения инверсного домена, оценивается для ЛТ значением порядка $4^\circ C/мин$ [151]. Следует отметить, что важна именно скорость нагрева, дальнейшая выдержка может составлять десятки минут.

Для создания протонзамещенных слоев с целью дальнейшего формирования инверсных доменов в LN и ЛТ используют в основном бензойную или пирофосфорную кислоту. У последней ниже парциальное давление паров и отсутствует точка кипения: она остается жидкой до $300^\circ C$ (тогда как у бензойной кислоты — $260^\circ C$) и при дальнейшем повышении температуры разлагается с образованием ортофосфорной кислоты [152]. Кристаллы обрабатывают в расплавленной кислоте в течение нескольких часов. Чтобы формирование инверсных доменов стало возможным, температура расплава должна быть не ниже $200^\circ C$, а время обработки в кислоте должно превышать несколько десятков минут [150]. Увеличение длительности и температуры процедуры протонного замещения позволяет увеличить толщину инверсного домена, однако, указанные зависимости

не являются линейными, и при достижении некоторых пороговых значений выходят на насыщение [153]. После протонного замещения кристаллы отмывают от остатков кислоты и проводят отжиг вблизи температуры фазового перехода.

Формирование инверсного домена в протонзамещенных кристаллах ЛТ происходит в некотором интервале температур. Отжиг при температурах ниже $450^\circ C$ не вызывает изменения доменной структуры [153–155]. При термообработке кристаллов в интервале $450^\circ C < T < T_c$ толщина инверсного домена тем больше, чем выше температура отжига.

Превышение точки Кюри при отжиге приводит к возникновению бидоменной структуры типа «хвост–к–хвосту», сложным образом эволюционирующей со временем [156]. Короткая выдержка (менее 10 мин.) выше температуры фазового перехода вызывает формирование приповерхностных макродоменов, разделенных широкой полидоменной областью. Увеличение времени термообработки приводит к постепенному уменьшению толщины макродоменов за счет приповерхностной области, которая после охлаждения становится полидоменной. В предельном случае макродомены исчезают, и структура становится полностью полидоменной (рис. 12).

Анализ доменной структуры образцов ЛТ, протонзамещенных в пирофосфорной кислоте и отожженных при различных температурах и временах выдержки, показал, что инверсный домен начинает прорастать в глубь кристалла не от поверхности, а от границы между протонзамещенным слоем и не измененным при обработке в кислоте объемом

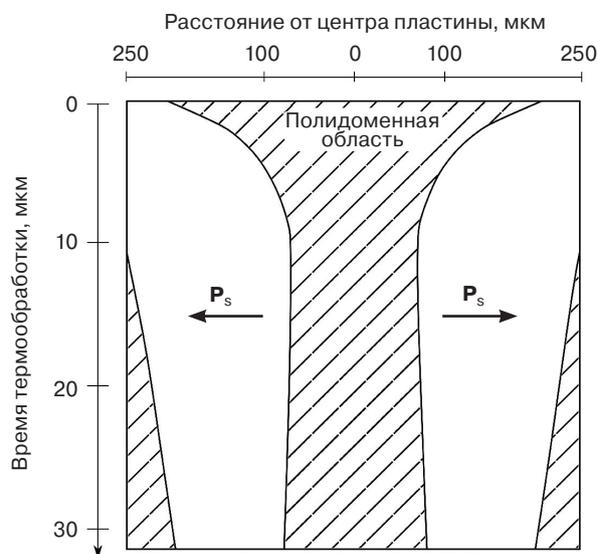


Рис. 12. Зависимость морфологии доменной структуры в протонзамещенном кристалле ЛТ z–среза от времени выдержки при температуре выше точки Кюри ($640^\circ C$). Схема адаптирована из работы [156] с разрешения AIP Publishing © 1994

Fig. 12. The dependence of the morphology of the domain structure formed in a proton-exchanged LT z-cut crystal on the time of holding at the temperature higher than the Curie point ($640^\circ C$). (The scheme is adapted from [156] with permission from AIP Publishing © 1994)

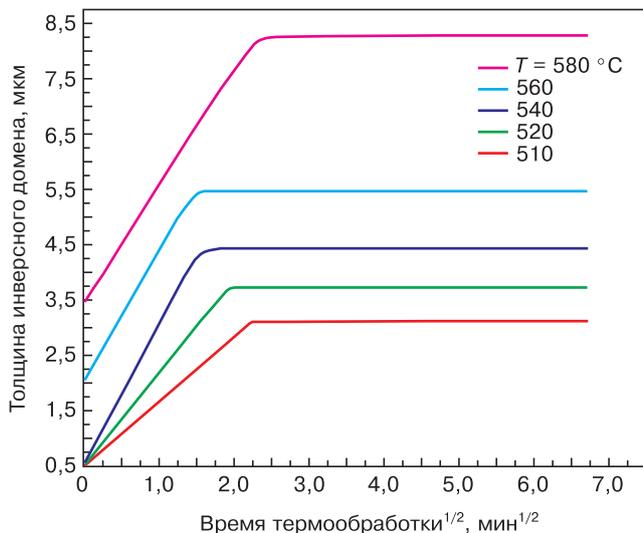


Рис. 13. Зависимости толщины инверсного домена в кристалле LN z-среза от времени и температуры отжига (предварительное протонное замещение проводилось в пиррофосфорной кислоте в течение 40 мин при 260 °С, скорость нагрева до температуры выдержки составляла 80 °С/с). График адаптирован из работы [157] с разрешения AIP Publishing © 1994

Fig. 13. The dependence of the domain-inversion depth in z-cut LN crystal on the annealing time and temperature (the crystal was preliminary proton-exchanged pyrophosphoric acid at 260 °C, temperature rising rate at the annealing stage was 80 °C/s). (The graph is adapted from [157] with permission from AIP Publishing © 1994)

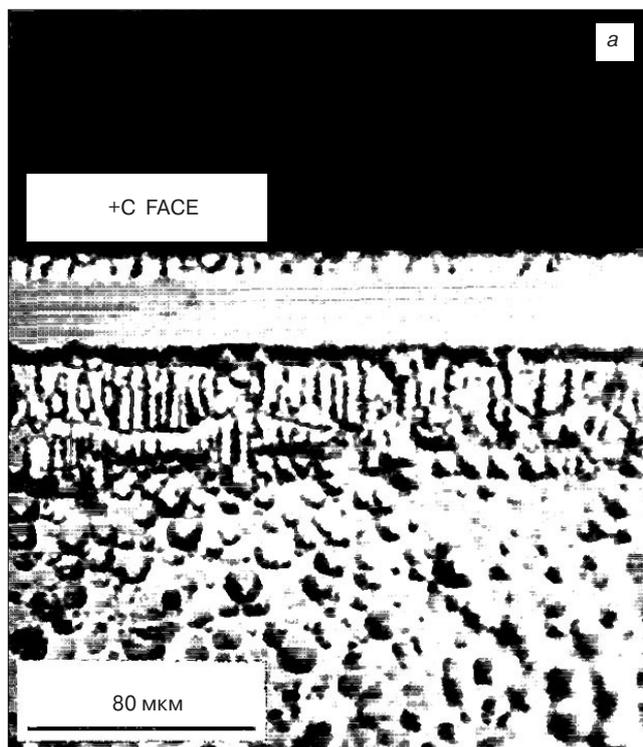


Рис. 14. Инверсные домены, сформированные в LN после протонного замещения и длительной (40 мин) термообработки при 1100 °С (а) и ВИМС-профили концентраций ионов Li⁺ и H⁺ в исходно положительной грани (б). Изображения адаптированы из работы [160] с разрешения AIP Publishing © 1995

Fig. 14. Inverted domains formed in LN after proton exchange and long-lasting (40 min) thermal treatment at 1100 °C (a) and SIMS profiles of Li⁺ and H⁺ concentrations in the initially positive face (b). (The images are adapted from [160] with permission from AIP Publishing © 1995)

кристалла [157]. На первой стадии процесса переполаризации по всей площади участка с протонным замещением возникает тонкий инверсный домен, толщина которого увеличивается пропорционально квадратному корню из времени выдержки. Инверсный домен достаточно быстро разрастается в радиальном направлении и имеет полукруглое сечение. Через несколько минут рост инверсного домена останавливается, и дальнейший отжиг приводит лишь к появлению в нем иглообразных микродоменов [152] (рис. 13).

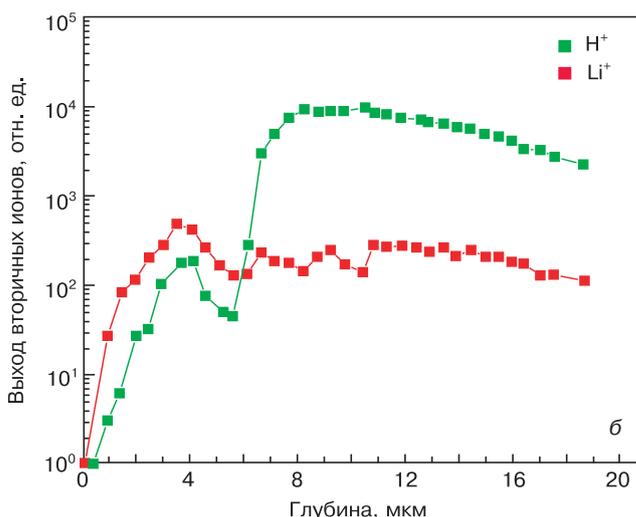
Расстояние Δ , на которое смещается доменная стенка при отжиге, может быть ассоциировано с некоторой диффузионной длиной и соответствующим ей коэффициентом диффузии D доменной стенки:

$$\Delta = 2\sqrt{D(T)\tau} + \Delta_0; \quad (3)$$

$$D(T) = D_0 \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right), \quad (4)$$

где T — температура; τ — время; k_B — постоянная Больцмана; Δ_0 — толщина протонзамещенного слоя; D_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации. Для случая роста инверсного домена в кристалле LN в направлении оси z $D_0 = 1,28 \times 10^9$ см²/с и $E = 3$ эВ, что значительно больше аналогичных констант для диффузии протонов. Это позволяет сделать вывод, что возникновение инверсного домена не связано напрямую с диффузией протонов при отжиге [157].

В протонзамещенных кристаллах LN инверсный домен возникает только при отжиге выше 1000 °С, причем наиболее ярко влияние протонного замещения на приповерхностную доменную структуру проявляется при импульсном нагреве. Кинети-



ка роста инверсного домена имеет более сложный по сравнению с ЛТ характер, что, по-видимому, связано с наличием одновременно протекающих аут-диффузионных процессов, также оказывающих влияние на доменную структуру. Кратковременная выдержка (менее 10 мин при 1000 °С) приводит к образованию инверсного домена на положительной грани протонзамещенного LN, аналогично тому, как это происходит в случае аут-диффузионного отжига. Однако увеличение времени отжига ведет к формированию двух дополнительных инверсных доменов на обеих гранях кристалла (тетрадоменная структура) [158, 159]. При этом на ВИМС-профилях концентраций ионов Li^+ и протонов H^+ в исходно положительной грани наблюдается резкий спад, что свидетельствует об активной аут-диффузии обоих компонентов (рис. 14). Интересно, что профиль концентрации протонов имеет два максимума, приблизительно совпадающих по глубине с положением междоменных границ «хвост-к-хвосту» и «голова-к-голове» [160]. В полидоменных протонзамещенных кристаллах LN длительный отжиг приводит к формированию приповерхностных доменов на обеих гранях, причем обе после термообработки становятся положительными [161, 162].

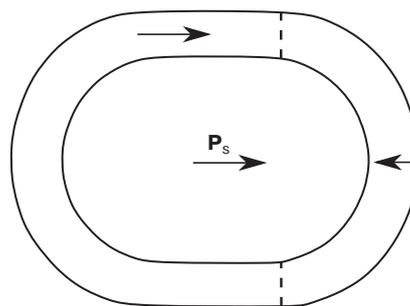
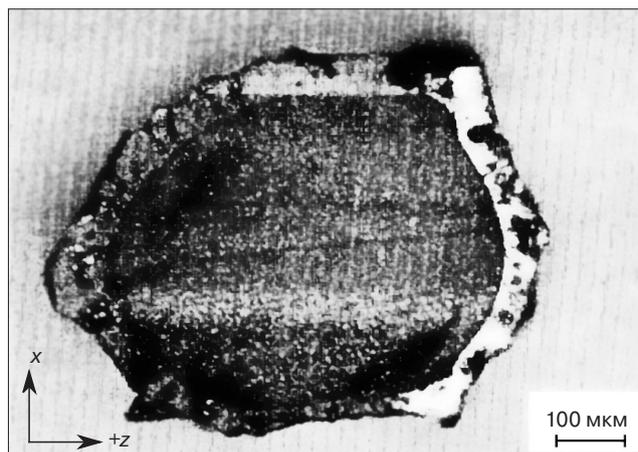
Большим преимуществом протонного замещения является возможность проводить его локально через маску. Области формирования инверсного домена впоследствии совпадают с участками, где в маске были сформированы окна. Маску чаще всего наносят магнетронным распылением металла, не вступающего в реакцию с кислотой при протонном замещении, например, тантала. Важной особенностью, характеризующей протонзамещенные инверсные домены в ЛТ являются полукруглые в поперечном сечении края, что отличает их от доменов в LN, края которых прямые и наклонены по отношению к поверхности кристалла под углом $\approx 30^\circ$ [98, 151]. РДС, сформированные в кристаллах ЛТ методом протонного замещения по маске с последующим отжигом, демонстрируют более высокую эффективность преобразования излучения во вторую гармонику по сравнению с аналогичными РДС, полученными в кристаллах LN Ti-диффузионным отжигом [98]. Это, предположительно, связано с меньшими оптическими потерями и более вертикальной (по отношению к поверхности кристалла) доменной стенкой.

Инверсный домен также может быть выращен при помощи жидкофазной эпитаксии на поверхности LN. Так, в работах [163, 164] показано, что при использовании флюса системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ могут быть выращены монокристаллические пленки легированного и нелегированного ниобата лития. При этом, благодаря использованию флюса, температура процесса может быть понижена до 800 °С, т. е. кристаллизация пленки происходит уже в сегнетоэлектрической фазе. Интересной закономерностью,

обнаруженной при исследовании выращенных этим методом пленок, является их поляризация противоположно направлению поляризации подложки на $+z$ -границе в случае легирования расплава MgO (рис. 15). При этом в случае гомоэпитаксии нелегированного LN на подложку из номинально чистого LN доменная структура растущего слоя имела направление спонтанной поляризации, совпадающее с подложкой.

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

Наиболее распространенным методом формирования встречнополяризованных РДС в кристаллах LN и ЛТ при выращивании является легирование расплава веществами, способными влиять на доменобразование, с одновременным созданием условий для возникновения периодических флуктуаций концентрации легирующей примеси по длине выра-



--- Доменная граница

Рис. 15. Фотография протравленного торца кристалла и схема доменной структуры, сформировавшейся в слое легированного магнием LN, выращенного на поверхности номинально чистого LN с помощью жидкофазной эпитаксии.

Изображения адаптированы из работы [163] с разрешения Elsevier © 1997

Fig.15. The photograph of the etched cross-section of the crystal as well as the schematic representation of the domain structure formed in the layer of Mg-doped LN applied onto the surface of nominally pure LN by the liquid phase epitaxy. (The images are adapted from [163] with permission from Elsevier © 1997)

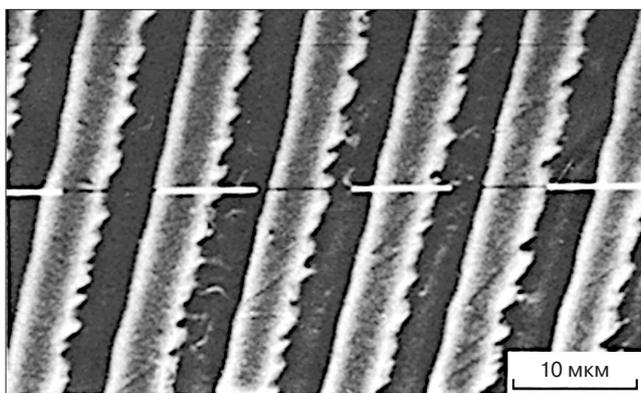


Рис. 16. Морфология *as-grown* доменной структуры в кристалле LN, легированном иттрием и выращенном со смещением оси вращения кристалла от оси симметрии теплового поля.

Микрофотография адаптирована из работы [165] с разрешения Springer Nature © 1982

Fig. 16. The morphology of the *as-grown* domain structure in the LN crystal doped with yttrium and grown by the off-centered Czochralski technique (The micrograph is adapted from [165] with permission from Springer Nature © 1982)

циваемой були, например, смещением оси вращения кристалла на некоторое расстояние от оси симметрии теплового поля при выращивании по методу Чохральского. Такое асимметричное расположение кристалла приводит к периодическим флуктуациям температуры на фронте кристаллизации и возникновению выраженных полос роста на поверхности. Так как выращивание происходит выше точки Кюри, сами по себе эти флуктуации не способны повлиять на доменную структуру, однако, приводят к модуляции скорости роста и неоднородному вхождению примеси в кристалл [165], что в итоге приводит к формированию периодически расположенных доменов разного знака. В качестве альтернативного способа формирования периодического неоднородного распределения примеси в кристалле может использоваться приложение переменной разности потенциалов между кристаллом и расплавом, способной влиять на эффективный коэффициент распределения примеси [166, 167].

Набор примесей, способных влиять на ростовую доменную структуру, достаточно широк и включает переходные и редкоземельные металлы: хром [74], неодим [168], иттрий [165], эрбий [169], иттербий [170], диспрозий и европий [103]. Например, введение в расплав 1 % (мас.) Y приводит к ориентации вектора спонтанной поляризации в полосах роста вдоль направления градиента концентрации иттрия [171]. Период такой *as-grown* доменной структуры, образующейся при легировании иттрием кристаллов LN, может достигать 10 мкм и менее, а доменные границы «голова-к-голове» и «хвост-к-хвосту» практически перпендикулярны направлению z (рис. 16).

Другим способом формирования в LN и LT РДС со встречнополяризованными доменами, разделенными границами «голова-к-голове» и «хвост-к-хвосту», является постростовой термоэлектри-

ческий отжиг, при котором кристалл перемещают через область, в которой он локально нагревается до температуры выше точки Кюри. При этом к кристаллу прикладывается периодически изменяющееся знак электрическое напряжение, что позволяет локально поляризовать домены в области кристалла, где происходит фазовый переход параэлектрик— сегнетоэлектрик [172, 173]. Метод позволяет получать РДС с периодом в несколько микрометров.

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

Модели, предложенные для объяснения формирования инверсных доменов

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

Одним из первых объяснений формирования инверсных доменов в условиях градиента температуры и/или градиента концентрации состава стала пироэлектрическая модель. Согласно этой модели, изменение температуры при охлаждении вызывает возникновение в кристалле пироэлектрического поля, направленного вдоль вектора спонтанной поляризации. Предполагается, что ауто-диффузия Li_2O и легирование приповерхностного объема примесными атомами (Ti, H) локально понижают температуру Кюри и приводят к тому, что приповерхностные участки кристалла переходят в параэлектрическое состояние. На границе раздела между пара- и сегнетоэлектрической фазами при охлаждении возникает связанный пироэлектрический заряд, который компенсируется подвижными носителями из параэлектрической фазы, приводя к возникновению в ней

внутреннего электрического поля. Поле со стороны исходно отрицательной грани направлено вдоль вектора \mathbf{P}_s сегнетоэлектрической части кристалла и против вектора \mathbf{P}_s со стороны исходно положительной грани, что должно вызывать при охлаждении формирование инверсного домена и границы типа «голова–к–голове» [79, 123, 174].

Значение пироэлектрического коэффициента по модулю в кристаллах LN и LT растет с температурой и вблизи точки фазового перехода значительно превышает значения при комнатной температуре [175, 176], в то время как поле переключения домена, наоборот, мало. Учитывая, что при комнатной температуре пироэлектрические поля, индуцированные даже небольшим изменением температуры, способны превышать поле переключения спонтанной поляризации [35, 71, 177, 178], можно предположить, что при температуре несколько ниже точки Кюри пироэлектрическое поле любой величины заведомо должно приводить к переполяризации домена.

В то же время электропроводность LN вблизи точки Кюри составляет $\sim 0,1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [179], что в совокупности с достаточно низкой подвижностью, характерной для оксидных кристаллов, позволяет сделать вывод о высокой концентрации свободных носителей заряда. В наиболее консервативном случае ($T \approx 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, носители зарядов — электроны, ионизация происходит по межзонному механизму) можно считать, что электропроводность составляет $\sigma \sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, концентрация свободных носителей заряда — не менее $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [179], а диэлектрическая проницаемость $\epsilon \sim 1000$ [180], откуда следует, что дебаевская длина L_D и время релаксации внутреннего поля τ не превышают следующих значений:

$$L_D \leq \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon k T}{n e^2}} \approx 80 \text{ нм}; \quad (5)$$

$$\tau \leq \frac{\epsilon \epsilon_0}{\sigma} \approx 10 \text{ нс}. \quad (6)$$

Эти оценки, а также анализ рядом авторов [22, 181] собственных экспериментальных результатов показали, что даже значительное по величине пироэлектрическое поле практически полностью и достаточно быстро экранируется уже на расстоянии порядка 1,1 мкм (уменьшается на 7 порядков на расстоянии $14L_D$) в LN при температурах термообработки, характерных для формирования инверсных доменов диффузией.

В кристаллах LT фазовый переход происходит при более низкой температуре, что означает меньшую электропроводность ($\sim 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [182]) и, следовательно, скорость экранирования электрического поля. Поэтому в случае LT пироэлектрическая переполяризация инверсного домена становится возможной. Однако в связи с тем, что диффузионные отжиги (с примесью и без) не находят применения

для формирования бидоменной структуры в LT из-за необходимости нагрева до очень высоких температур, в литературе отсутствуют данные, достаточные для подтверждения или опровержения этой модели. Следует также отметить, что очевидным следствием того, что при охлаждении на полярных гранях в LN и LT индуцируются заряды одинакового знака, должно являться совпадение типов формируемых доменных структур. Это опровергают эксперименты с протонзамещенными кристаллами, в которых образуется доменная структура «хвост–к–хвосту». При этом замыкание полярных граней кристаллов LT при термообработке не влияет на характер доменной структуры [24, 152], что также свидетельствует против пироэлектрической модели.

Еще одним эффектом, способным приводить к возникновению внутреннего электрического поля, является пьезоэлектричество. В работах [166, 183] выдвинуто предположение о том, что аут-диффузия Li_2O или внедрение примесных атомов приводят к изменению постоянной решетки в приповерхностном объеме и, как следствие, к возникновению пьезоэлектрического поля, имеющего ненулевую проекцию на полярную ось и способного вызвать переключение поляризации. В простейшем случае z -среза за возникновение пьезоэлектрического эффекта отвечает различие параметра решетки a в объеме и приповерхностном слое. Механические напряжения, вызванные градиентом параметра решетки a , направлены в плоскости пластины и могут быть оценены по формуле

$$\sigma_1^{\Delta a} \approx \frac{1}{s_{11}} \cdot \frac{1}{1 - \frac{s_{12}}{s_{11}}} \frac{\Delta a}{a}, \quad (7)$$

где s_{11} и s_{12} — компоненты матрицы упругих податливостей (см. табл. 1). В простейшем случае аут-диффузии Li_2O параметр решетки монотонно возрастает с обеднением по литию и почти линейно изменяется с температурой [28, 184]. Как для LN, так и для LT наклон зависимости $\Delta a(C_{\text{Li}_2\text{O}})$ составляет около $0,0002 \text{ нм}/\%$ (ат.) [80]. Известно, что обеднение приповерхностной области по оксиду лития идет достаточно активно и способно приводить к возникновению фазы триниобата лития. В этом случае разница параметров решетки Δa между конгруэнтным составом и границей однофазной области составит порядка $0,0008 \text{ нм}$, а механическое напряжение $\sigma_1^{\Delta a} \sim 300 \text{ МПа}$. Очевидно, что это верхняя оценка, справедливая только для случая резкой границы между областью с исходным и измененным параметром решетки, что не реализуется на практике при диффузионных процессах (но реализуется при эпитаксии!). Механические напряжения возрастают при увеличении Δa . Например, при легировании титаном они могут приводить к появлению на поверхности микротрещин [185].

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

$$E_3 = \frac{P_3}{\epsilon_{33}\epsilon_0} \approx \frac{2\sigma_1^{\Delta a} d_{31}}{\epsilon_{33}\epsilon_0}, \quad (8)$$

где d_{31} — поперечный пьезоэлектрический модуль (см. табл. 1). Оценка, согласно формуле (8), дает напряженность электрического поля, равную ~600 В/см для консервативного расчета со значением модуля d_{31} при комнатной температуре (при нагреве абсолютное значение d_{31} увеличивается [186]). Очевидно, что такой напряженности электрического поля достаточно для переключения направления спонтанной поляризации. Даже снижение этой оценки на два порядка за счет экстремума диэлектрической проницаемости в области фазового перехода и «плавного» изменения параметра решетки дает значения напряженности электрического поля, способные вызывать переполяризацию доменной структуры при высоких температурах, особенно в слоях с пониженным за счет легирования энергетическим барьером переключения. Формула (8) не учитывает продольный пьезоэффект, описываемый пьезомодулем d_{31} , так как считается, что бидоменная структуры формируется в пластине z -среза. В случае кристаллов других срезов или с ростовой доменной структурой вклад механических напряжений в направлении оптической оси должен быть учтен дополнительно [183].

Если параметр решетки a в приповерхностном слое увеличивается, то возникают механические напряжения сжатия, и $\sigma_1^{\Delta a}$ принимает положительные значения (как это принято при рассмотрении пьезоэлектрического эффекта [187]). В кристаллах LN и LT поперечный пьезоэлектрический модуль $d_{31} < 0$. Это означает, что в приповерхностных слоях возникает электрическое поле, направленное противоположно вектору спонтанной поляризации в объеме кристалла, т. е. возле положительной грани должна формироваться доменная структура типа «голова-к-голове», а возле отрицательной — «хвост-к-хвосту». Напротив, уменьшение параметра решетки кристалла должно приводить к формированию электрического поля, направленного из объема к поверхности и к отсутствию доменообразования в слое. При этом в последнем случае механические напряжения сжатия испытывает слой кристалла, в котором параметр решетки сохранился неизменным в ходе термообработки, и, следовательно, доменообразование должно происходить, начиная с некоторой глубины.

Аргументом в пользу пьезоэлектрической теории является, например, различие в типе доменной структуры в кристаллах LN и LT, формируемой

при отжиге после протонного замещения: согласно литературным данным, параметр гексагональной ячейки a при введении протонов в кристалл в ниобате лития уменьшается [188], а в танталате лития увеличивается [189]. Кроме того, инверсный домен в протонзамещенных кристаллах начинает разрастаться не от поверхности, а от некоторой плоскости в объеме кристалла, соответствующей, по данным ВИМС, ступенчатому переходу между протонзамещенной и неизменной областями кристалла. Таким образом, переполяризацию вызывают механические напряжения не в протонзамещенном слое, а в неизменном объеме кристалла. Другим косвенным подтверждением возникновения пьезоэлектрического поля в приповерхностных областях кристаллов является образование микродоменов на отрицательной грани LN, отождествленной в контакте с пленкой титана [124, 125]. С помощью просвечивающей электронной микроскопии было показано [190], что такие микродомены являются следствием образования приповерхностных дислокаций и, по-видимому, связаны с релаксацией значительных механических напряжений. Интересно, что параметр решетки a при ин-диффузии титана уменьшается [185], что, однако, не противоречит пьезоэлектрической модели, если принять во внимание, что ионы Ti не диффундируют глубоко в кристалл, но слой TiO_2 способен эффективно обеднять приповерхностный объем по Li (см. выше). Третьим важным фактом, свидетельствующим в пользу пьезоэлектрической модели, является формирование бидоменной структуры при жидкостной эпитаксии пленок LN, легированных Mg, на подложках номинально чистого LN. Увеличение параметра решетки a при добавлении магния [191] объясняет формирование инверсного домена с границей «голова-к-голове» в случае выращивания легированной пленки и отсутствие такого домена при гомоэпитаксии [163]. Модель пьезоэлектрического поля также хорошо объясняет положение доменных стенок на участках со скачкообразным изменением концентрации примеси Sr в кристаллах с ростовыми доменами [166].

В то же время пьезоэлектрическая теория предсказывает возникновение трех-, а не двухдоменной структуры, так как вектор пьезоэлектрического поля должен быть направлен против вектора спонтанной поляризации с обеих сторон пластины. В некоторых работах, действительно, сообщалось о возникновении дополнительного тонкого инверсного домена на исходно отрицательной стороне кристалла, однако, это явление имело трудно воспроизводимый характер и проявлялось после достаточно долгой выдержки при высокой температуре [79, 192].

Еще одной моделью доменообразования, признаваемой многими авторами, является поляризация за счет объемного электрического поля, связанного с градиентом концентрации заряженных

дефектов и атомов примеси. В разных источниках в качестве кандидатов на роль заряженных центров, приводящих к формированию внутреннего электрического поля, предложены ионы лития [63], кислородные вакансии V_O [92], антиструктурные дефекты Nb_{Li} [193], а также различные примесные атомы [171, 181, 194].

В общем случае предполагается, что при аут-диффузии или легировании примесью в приповерхностном слое образуется пространственный градиент концентрации некоторых заряженных центров $\nabla N(\mathbf{r}, t)$, или в одномерном случае $\partial N/\partial z$. Концентрационный профиль электрически активных центров изменяется во времени, сглаживаясь в объеме. Для случая аут-диффузии из граней тонкой пластины толщиной t получено следующее решение второго уравнения Фика, описывающее распределение концентрации $N(z, t)$ в одномерном случае [82, 193]:

$$N(z, t) = N_0 \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{\frac{t}{2} + z}{2\sqrt{D\tau}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{\frac{t}{2} - z}{2\sqrt{D\tau}} \right) \right], \quad (9)$$

где N_0 — концентрация центров на поверхности в конце диффузионного процесса; D — коэффициент диффузии; τ — время диффузии. В формуле (9) предполагается, что скорости аут-диффузии Li_2O с положительной и отрицательной граней одинаковы.

Градиент концентрации медленно диффундирующих заряженных центров приводит к возникновению неоднородного распределения концентрации свободных носителей заряда (электронов), диффузия которых приводит к появлению внутреннего электрического поля, препятствующего разделению зарядов. Напряженность электрического поля E_{in} , ассоциированного с этим градиентом заряженных центров, может быть описана формулой

$$E_{in}(z, t) = \frac{-kT}{q} \frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial z}, \quad (10)$$

где q — заряд одного центра. Распределение напряженности электрического поля, описываемое уравнением (10), имеет симметричный относительно средней плоскости пластины вид с двумя экстремумами в приповерхностной области (рис. 17). С увеличением времени термообработки концентрационный профиль сглаживается, приводя к уменьшению высоты пиков на распределении напряженности электрического поля.

Уравнение (10) предсказывает разные направления электрического поля на $+z$ и $-z$ гранях. Это хорошо согласуется с формированием инверсного домена только на одной грани, что и наблюдается на практике.

Для объяснения влияния на доменную структуру легирования кристаллов редкоземельными

металлами при выращивании кристаллов в направлении оси z по методу Чохральского со смещением оси вращения кристалла от оси симметрии теплового поля в работе [171] была предложена следующая модель. Согласно этой модели, процесс поляризации обусловлен сосуществованием в материале двух внутренних полей: поля E_{sc} пространственного заряда, связанного с амбиполярной диффузией примеси Y^{3+} и компенсирующих ее зарядов, а также поля E_{eq} , эквивалентного возникновению дополнительной поляризации в связи с неоднородным распределением примеси Y и связанными с ним механическими напряжениями. В первом приближении и изотропном рассмотрении материала оба этих поля пропорциональны градиенту концентрации примеси в кристалле и в сумме дают общее внутреннее электрическое поле $E_{in} = (C_1 + C_2)\nabla C_{imp}$, где C_{imp} — концентрация легирующей примеси; C_1, C_2 — константы. В стационарном случае распределение поляризации внутри сегнетоэлектрика описывается уравнением Ландау—Гинзбурга—Девоншира, которое, если пренебречь старшими степенями разложения свободной энергии относительно параметра порядка, в изотропном одномерном случае может быть записано как

$$\left(a + bP_z^2 + c \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) P_z = |E_{in}|_z, \quad (11)$$

где a, b, c — константы; P_z и $|E_{in}|_z$ — проекции поляризации и внутреннего электрического поля на по-

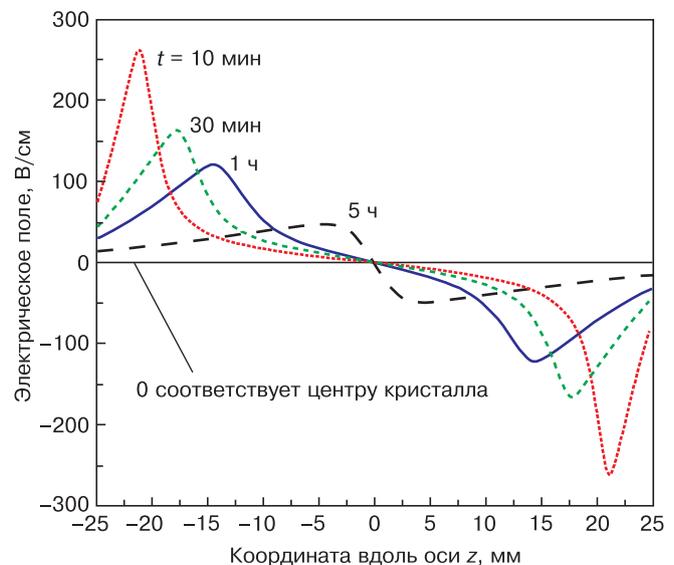


Рис. 17. Зависимость проекции напряженности внутреннего электрического поля на оптическую ось $E_{in}(z, t)$ в пластине LN, рассчитанной с помощью уравнения (10) для случая симметричной аут-диффузии.

Приведено на основе данных работы [193] с разрешения AIP Publishing © 1994

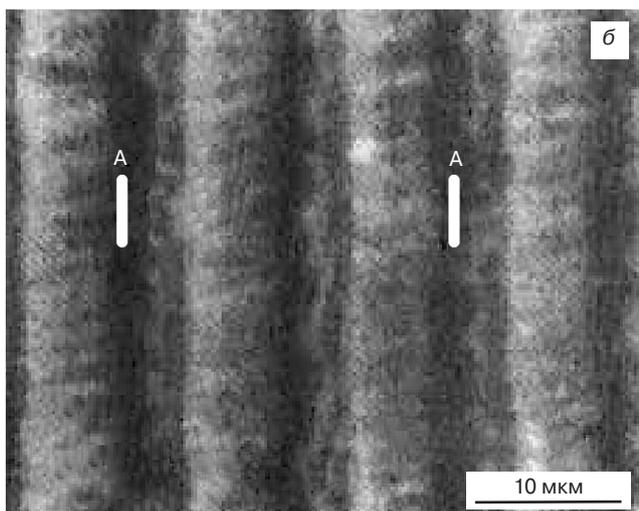
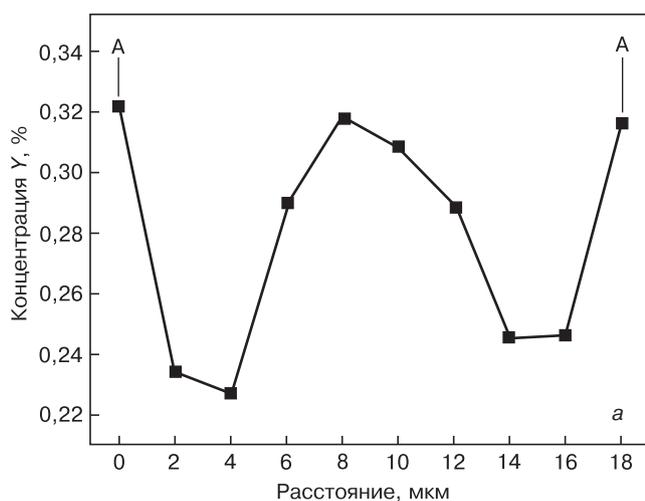
Fig. 17. The projection of the internal electric field $E_{in}(z, t)$ vector onto the optic axis of the LN crystal plate calculated by the equation (10) for the case of the symmetrical out-diffusion. (The image is adapted from [193] with permission from AIP Publishing © 1994

лярную ось. В областях кристалла, где возрастание концентрации примеси сменяется убыванием (экстремум концентрационного профиля $C_{\text{imp}}(z)$), электрическое поле равняется нулю, и тогда уравнение (11) имеет решение:

$$P_z = P_{z0} \tanh\left(z\sqrt{\frac{a}{2c}}\right), \quad (12)$$

где P_{z0} — спонтанная поляризация вдали от доменной стенки. Зависимость (12) имеет ступенчатый вид и справедлива как для резких доменных стенок, так и для размытых полидоменных переходных областей (схожее выражение было получено для описания поляризации в области заряженных 180° -ных доменных стенок позднее в работе [195]).

Согласно экспериментальным данным, изменению направления поляризации соответствует смена знака градиента концентрации примеси. Если экстремум концентрационного профиля имеет плавный



вид, то E_{in} равняется нулю на достаточно широком участке толщины кристалла, что вызывает флуктуации направления спонтанной поляризации и приводит к формированию пилообразной границы или полидоменной области между соседними доменами. В случае, когда концентрационный профиль имеет выраженный экстремум, то и направление E_{in} также изменяется в небольшом участке объема, приводя к формированию ровной заряженной доменной стенки (рис. 18).

Отдельно для случая поляризации в условиях неоднородного распределения температуры следует выделить термоэлектрическую модель. Согласно этой модели, причиной возникновения внутреннего электрического поля, приводящего к поляризации домена, является объемное термоэлектрическое поле, связанное с градиентом концентрации носителей зарядов [63, 75]. Действительно, в более нагретой области количество свободных носителей заряда выше, чем в менее нагретой, что вызывает протекание диффузионного тока и возникновение объемного электрического поля, препятствующего разделению зарядов. Коэффициент термоЭДС α в LN при температуре порядка 1000°C составляет по разным оценкам от $0,55\text{ мВ}/^\circ\text{C}$ [179] до $0,8\text{ мВ}/^\circ\text{C}$ [75].

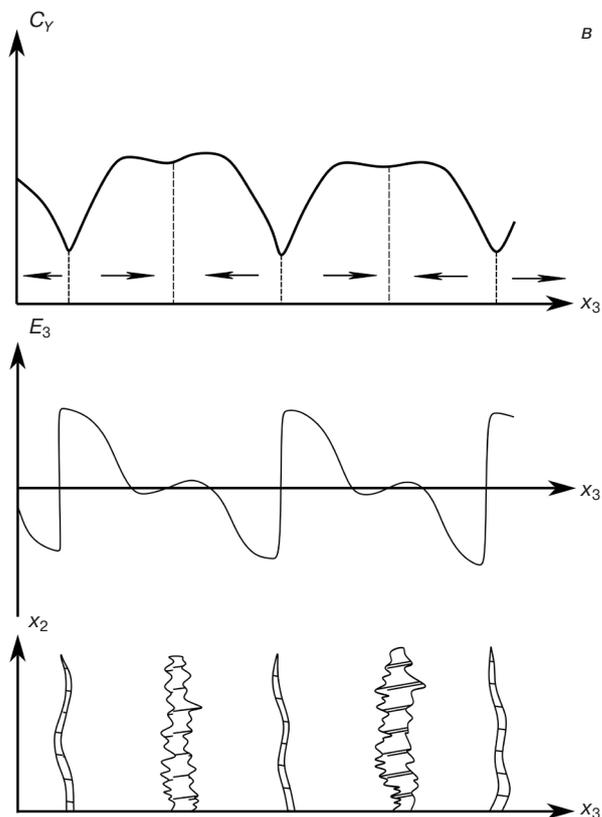


Рис. 18. Профиль концентрации иттрия (а) вдоль сечения А—А, схематически изображенного на протравленном участке кристалла (б) с ростовой РДС (приведено по данным работы [196] с разрешения Taylor & Francis Group © 2001), а также схематическая иллюстрация (в) соответствия распределения концентрации иттрия по длине кристалла LN, внутреннего электрического поля $|E_{\text{in}}|_z$ и морфологии доменной границы (адаптировано из работы [171] с разрешения AIP Publishing © 1989)

Fig. 18. (a) The concentration profile of dopant yttrium in LN crystal along the section A—A; (b) the etched region of the crystal surface with the section A—A shown; (c) the schematic representation showing the correspondence among the Y solute distributions, the total electric field $|E_{\text{in}}|_z$, and the domain wall morphology. (The images (a) and (b) are reprinted from [196] with permission from Taylor & Francis Group © 2001; the image (c) is adapted from [171] with permission from AIP Publishing © 1989)

Электрическое поле, возникающее в условиях пространственного градиента температуры, определяется градиентом температуры ∇T как

$$E = a\nabla T. \quad (13)$$

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

Однако, согласно литературным данным, электропроводность LN при высоких температурах реализуется отрицательными носителями зарядов, и, следовательно, коэффициент термоЭДС должен быть меньше нуля. Тогда в реализуемом на практике случае, когда грани пластины имеют температуру ниже, чем объем, электрическое поле E будет направлено из объема к граням, а формирующаяся доменная структура имеет тип «хвост–к–хвосту», что не соответствует имеющимся экспериментальным результатам. Кроме того, не снимается вопрос объемного экранирования: переход в сегнетоэлектрическую фазу должен происходить быстрее компенсации внутреннего поля подвижными носителями заряда.

Перечисленные выше модели обнаруживают ряд недостатков, вследствие чего ни одна из них не принята в качестве общепризнанной. Так, открытым остается вопрос об экранировании внутреннего

электрического поля свободными носителями при высоких температурах. LN и LT обладают выраженной поляронной проводимостью, которая достаточно быстро компенсирует внутренние поля, связанные с пьезо- и пьезоэлектричеством, уже при температурах порядка 500 °С [20].

Другим недостатком описанных моделей является невозможность объяснить возникновение дополнительного инверсного домена только при термообработке достаточной длительности. Это явление заключается в формировании трехдоменной структуры с выходом на одну грань хвоста вектора спонтанной поляризации, а на другую — головы (рис. 19). Образование дополнительного инверсного домена наблюдалось в аут-диффузионных отжигах [79] и опытах с диффузией титана [192]. Интерес представляет как доменообразование в бикристаллах, которое несмотря на то, что происходит в асимметричных условиях аут-диффузии, также способно приводить к формированию бидоменной структуры [197], так и вторичная переполаризация бидоменных кристаллов с образованием тетрадоменной структуры.

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

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

Уравнения биморфа и выбор оптимального кристаллографического среза

Основным направлением применения БК являются биморфные механоэлектрические преобразователи для сенсоров и актюаторов. Характеристики таких биморфов зависят, в первую очередь, от пьезоэлектрических и эластомеханических свойств используемых кристаллов и их срезов. В настоящем разделе приведены уравнения, описывающие связь между механической деформацией и электрическим полем в БК, а также дан краткий анализ кристаллографических срезов, обеспечивающих наилучшие характеристики монокристаллических биморфов.

Смещение δ свободного конца биморфа, зафиксированного в виде консоли с одной стороны, под дей-

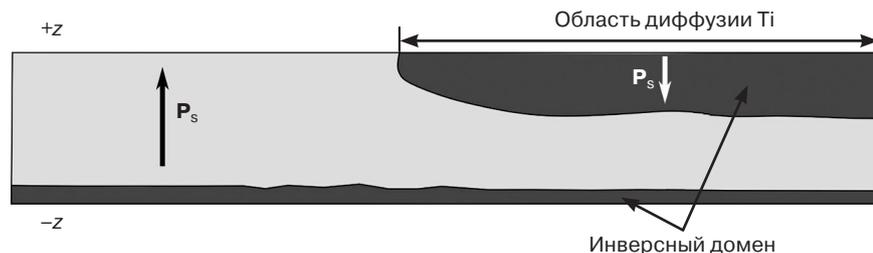


Рис. 19. Трехдоменная структура, сформированная в пластине LN $y + 36^\circ$ -среза диффузионным отжигом с маской титана в течение 33 ч при 1150 °С. Темному контрасту соответствует направление спонтанной поляризации «вниз», светлому — «вверх» (схематическое изображение на основе данных работы [192])

Fig. 19. Tridomain structure formed in LN $y + 36^\circ$ -cut wafer with the Ti pattern by diffusion annealing for 33 hours at 1150 °С. Dark and light contrast correspond to spontaneous polarization vector directed downward and upward, respectively (the schematic representation based on data from [192])

ствием электрического напряжения описывается уравнением [198]:

$$\delta = \frac{3}{2} d_{ij} V_{\text{ext}} \left(\frac{l}{t} \right)^2, \quad (14)$$

а угол α , на который отклоняется свободный конец такого биморфа, может быть рассчитан по формуле:

$$\alpha = 3d_{ij} V_{\text{ext}} \frac{l}{t^2}, \quad (15)$$

где d_{ij} — значение поперечного пьезоэлектрического модуля, соответствующего деформации расширения–сжатия в направлении, параллельном длинной стороне биморфа и перпендикулярном приложенному к пластине электрическому полю ($i, j = 1, 2, 3; i \neq j$); V_{ext} — приложенное к кристаллу электрическое напряжение; l — длина биморфной пластины; t — толщина биморфной пластины.

В важном с практической точки зрения случае, когда к свободному концу биморфа приложена внешняя сила F , перемещение δ_F будет составлять

$$\delta_F = \frac{3}{2} d_{ij} V \left(\frac{l}{t} \right)^2 - \frac{4s_{jj}^E}{w} \left(\frac{l}{t} \right)^3 F, \quad (16)$$

где s_{jj}^E — диагональный коэффициент матрицы упругих податливостей материала биморфа, измеренный при постоянном электрическом поле и связывающий механические напряжения и механические деформации в направлении, параллельном длинной стороне биморфа; w — ширина биморфной пластины.

Уравнение (16) позволяет получить формулу для важной характеристики биморфа — блокирующей силы F_t , при приложении которой к свободному концу перемещение $\delta_F = 0$:

$$F_b = \frac{3}{8} \frac{d_{ij} V}{s_{jj}^E} \left(\frac{t}{l} \right) w. \quad (17)$$

Следует отметить, что уравнения (14)—(17) хорошо описывают статические деформации и усложняются в случае, когда биморфный актуатор должен осуществлять перемещения с ненулевой частотой. Теория функционирования биморфов под действием изменяющегося во времени управляющего сигнала описана в работах [199, 200]. Не приводя громоздких выкладок, отметим лишь, что для увеличения диапазона рабочих частот и снижения потерь на поляризацию материала под действием переменного тока необходимо снижать электрическую емкость биморфа. При неизменной геометрии устройства это означает уменьшение значения диэлектрической проницаемости материала вдоль оси, совпадающей с направлением приложения управляющего электрического поля.

Напротив, смещение свободного конца последовательного биморфа, зафиксированного в виде консоли с одной стороны, вызывает возникновение между электродами на поверхности электрической разности потенциалов V_{ind} , которую можно определить как [201]

$$V_{\text{ind}} = \frac{d_{ij} \delta}{2s_{jj}^E \epsilon_{ii}^T \epsilon_0} \left(\frac{t}{l} \right)^2, \quad (18)$$

где ϵ_{ii}^T — статическая диэлектрическая проницаемость в направлении приложенного к пластине электрического поля, измеренная в изотермических условиях; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

Анализ уравнений (14)—(18) показывает, что для улучшения характеристик биморфа необходимо выбирать материалы, для которых отношение

$\left| \frac{d_{ij}}{s_{jj}^E \epsilon_{ii}^T} \right| \rightarrow \max$. Схожая формула описывает другую важную характеристику пьезоэлектрического материала — поперечный коэффициент электро-механической связи (**КЭМС**) $k_{ij} = \sqrt{\frac{d_{ij}^2}{s_{jj}^E \epsilon_{ii}^T}}$, харак-

теризующий способность преобразовывать энергию механической деформации в запасенную электрическую энергию [202, 203]. Этот коэффициент важен с точки зрения резонансных применений бидоменных кристаллов и кристаллов с инверсными доменами, например, устройств сбора бросовой вибрационной энергии.

Следовательно, тот материал (или тот срез кристалла) имеет лучшие характеристики, у которого выше поперечный пьезомодуль, ниже податливость в направлении деформации (удлинения или сжатия) и меньше потери на переполаризацию (диэлектрическая проницаемость).

В уравнениях (14)—(18) целенаправленно не указаны числовые индексы в матричных коэффициентах, описывающих свойства материала. Действительно, анизотропная природа монокристаллов LN и LT оставляет достаточно много свободы для оптимизации характеристик биморфов на основе БК путем выбора наилучшего кристаллографического среза пластин для сенсоров и актуаторов. При этом в зависимости от выбора среза могут изменяться индексы искомых элементов матриц, описывающих свойств материала.

В большинстве работ, посвященных изготовлению и исследованию сенсоров и актуаторов на основе пьезокерамических биморфов принято в качестве направления приложения электрического поля использовать ось z , а в качестве направления деформации удлинения (сокращения) слоев биморфа использовать ось x , что соответствует пьезоэлектрическому коэффициенту d_{31} . Однако коммерчески

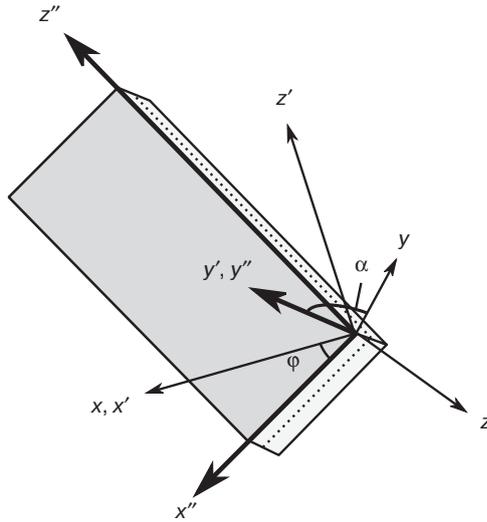


Рис. 20. Схема последовательных поворотов на углы α и φ
Fig. 20. The schematic representation of rotations by angles α and φ in sequence

доступные монокристаллические пластины LN и LT чаще всего представляют собой срезы, полученные поворотом кристалла на определенный угол вокруг оси x , причем за нормаль к пластине принимают ось y' (количество «штрихов» у наименования оси означает число поворотов системы координат, в результате которых получена данная ось или материальная константа). В связи с этим ниже в качестве направления приложения электрического поля принята ось y , а в качестве направления деформации — ось z (пьезомодуль d_{23}). Отсюда следует, что искомыми значениями тензора диэлектрической проницаемости и матрицы упругих податливостей будут ϵ_{22}^T и s_{33}^E соответственно.

Следуя рассуждениям, изложенным в работах [23, 201, 204], рассмотрим сегнетоэлектрический кристалл, принадлежащий пространственной группе симметрии $R3c$. Кристалл изготовлен в форме прямоугольной пластины с линейными размерами $l \times w \times t$ (длина, ширина и толщина соответственно). Направим оси x'' , y'' и z'' декартовой системы координат вдоль ребер пластины, как это изображено на рис. 20.

Неизвестное в системе координат x'' , y'' , z'' значение тензорной величины определяется последовательностью и углами поворотов исходной системы координат x , y , z , для которой значения искомой тензорной величины известны. Формулы для вычисления значения тензора в повернутой системе координат зависят от ранга тензора:

– тензор диэлектрической проницаемости ϵ_{ij} (2 ранг):

$$\epsilon_{kl} = a_{ki} a_{lj} \epsilon_{ij}; \quad (19)$$

– тензор пьезоэлектрических коэффициентов d_{ijk} (3 ранг):

$$d_{lmn} = a_{li} a_{mj} a_{nk} d_{ijk}; \quad (20)$$

– тензор упругих податливостей s_{ijkl} (4 ранг):

$$s_{mnop} = a_{mi} a_{nj} a_{ok} a_{pl} s_{ijkl}, \quad (21)$$

где $a_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta \in \{1, 2, 3\}$) — значения матриц направляющих косинусов поворота. Формулы (19)–(21) подразумевают суммирование по повторяющимся индексам (правило Эйнштейна).

Для вычисления значений материальных констант в срезах, повернутых вокруг оси x и имеющих в качестве нормали к плоскости ось y' необходимо осуществить последовательно два поворота, которые в совокупности определяются матрицей:

$$a = a_{y'} a_x \quad (22)$$

где

$$a_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & \sin \alpha \\ 0 & -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}, \quad a_{y'} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & 0 & -\sin \varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \varphi & 0 & \cos \varphi \end{pmatrix}$$

матрицы поворота системы координат вокруг осей x и y' соответственно.

Тогда матрица поворота a будет иметь вид:

$$a = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \sin \alpha & -\sin \varphi \cos \alpha \\ 0 & \cos \alpha & \sin \alpha \\ \sin \varphi & -\cos \varphi \sin \alpha & \cos \varphi \cos \alpha \end{pmatrix}. \quad (22)$$

Учтя характер записи искомых величин ϵ_{22}^T , d_{23} и s_{33}^E для кристаллов, принадлежащих к точечной группе $3m$, в стандартной установке, а также правила преобразования из матричных обозначений в тензорные и наоборот [187], получим следующие угловые зависимости:

– тензор диэлектрической проницаемости:

$$\epsilon_{22}^T(\alpha) = \epsilon_{11}^T \cos^2 \alpha + \epsilon_{33}^T \sin^2 \alpha; \quad (24)$$

– матрица пьезоэлектрических коэффициентов:

$$d_{23}(\alpha, \varphi) = \sin^2 \varphi (-d_{22} \cos \alpha + d_{31} \sin \alpha) + \cos^2 \varphi (-d_{15} \sin \alpha \cos^2 \alpha + d_{22} \sin^2 \alpha \cos \alpha + d_{31} \sin^3 \alpha + d_{33} \sin \alpha \cos^2 \alpha); \quad (25)$$

– матрица упругих податливостей:

$$s_{33}^E(\alpha, \varphi) = s_{11}^E (a_{31}^2 + a_{32}^2)^2 + s_{33}^E a_{33}^4 + (2s_{13}^E + s_{44}^E) a_{33}^2 (a_{31}^2 + a_{32}^2) + 2s_{14}^E [a_{32} a_{33} (3a_{31}^2 - a_{32}^2)]. \quad (26)$$

Значения материальных констант кристаллов LN и LT в стандартной установке приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения материальных констант кристаллов LN и LT в стандартной установке [205]

[Dielectric, piezoelectric and elastic constants for standard setting of LN and LT crystals]

Свойство	LN	LT
Тензор диэлектрической проницаемости ϵ_{ij}^T	$\epsilon_{11}^T = 84$ $\epsilon_{33}^T = 30$	$\epsilon_{11}^T = 51$ $\epsilon_{33}^T = 45$
Матрица пьезоэлектрических коэффициентов d_{ij} , пКл/Н	$d_{15} = 68$ $d_{22} = 21$ $d_{31} = -1$ $d_{33} = 6$	$d_{15} = 26$ $d_{22} = 7$ $d_{31} = -2$ $d_{33} = 8$
Матрица упругих податливостей s_{ij}^E , ТПа ⁻¹	$s_{11}^E = 5,78$ $s_{33}^E = 5,02$ $s_{44}^E = 17$ $s_{12}^E = -1,01$ $s_{13}^E = -1,47$ $s_{14}^E = -1,02$	$s_{11}^E = 4,87$ $s_{33}^E = 4,36$ $s_{44}^E = 10,8$ $s_{12}^E = -0,58$ $s_{13}^E = -1,25$ $s_{14}^E = 0,64$

Используя формулы (24)—(26), можно вычислить значения ϵ_{22}^T , d_{23} и s_{33}^E , а также значение отношения $|d_{23}/(s_{33}^E \epsilon_{22}^T)|$ для всех коммерчески доступных срезов LN и LT. Рассмотрим некоторые из этих угловых зависимостей.

На рис. 21 приведены графики изменения коэффициента диэлектрической проницаемости ϵ_{22}^T ,

соответствующего направлению приложения электрического поля нормально к плоскости пластины. Очевидно, что минимальные значения ϵ_{22}^T достигаются при повороте кристалла вокруг оси x на 90° и 270° (z -срез). При этом для кристаллов LT изменение диэлектрической проницаемости при повороте на угол α достаточно мало, и им можно в ряде случаев пренебречь. Среди коммерческих $y + \alpha$ -срезов LN наименьшее значение ϵ_{22}^T достигается в $y + 64^\circ$ и $y + 127,86^\circ$ -срезах.

Более сложное поведение демонстрируют угловые зависимости $s_{33}^E(\alpha, \varphi = 0)$ (рис. 22). Особенностью является наличие максимума в области коммерческого среза с $\alpha = 127,86^\circ$ на графике, построенном для LN. Среди коммерчески доступных срезов минимальные значения s_{33}^E наблюдаются у срезов $y + 64^\circ$ и $y + 163^\circ$ для LN и у среза $y + 36^\circ$ для LT. Следует заметить, что так же, как и в случае с диэлектрической проницаемостью ϵ_{22}^T , изменение упругой податливости s_{33}^E при повороте вокруг оси x невелико в кристаллах LT. Кроме того, меньшее значение s_{33}^E по сравнению с LN позволяет частично компенсировать меньшие значения пьезоэлектрического коэффициента d_{23} у кристалла LT (см. ниже).

Среди характеристик, отвечающих за пригодность БК для применения в сенсорах и актюаторах, определяющим является поперечный пьезоэлектрический коэффициент. Действительно, в отличие от ϵ_{22}^T и s_{33}^E , которые в зависимости от среза кристалла изменяются на десятки процентов, значение d_{23} в LN трижды переходит через ноль при повороте системы координат вокруг

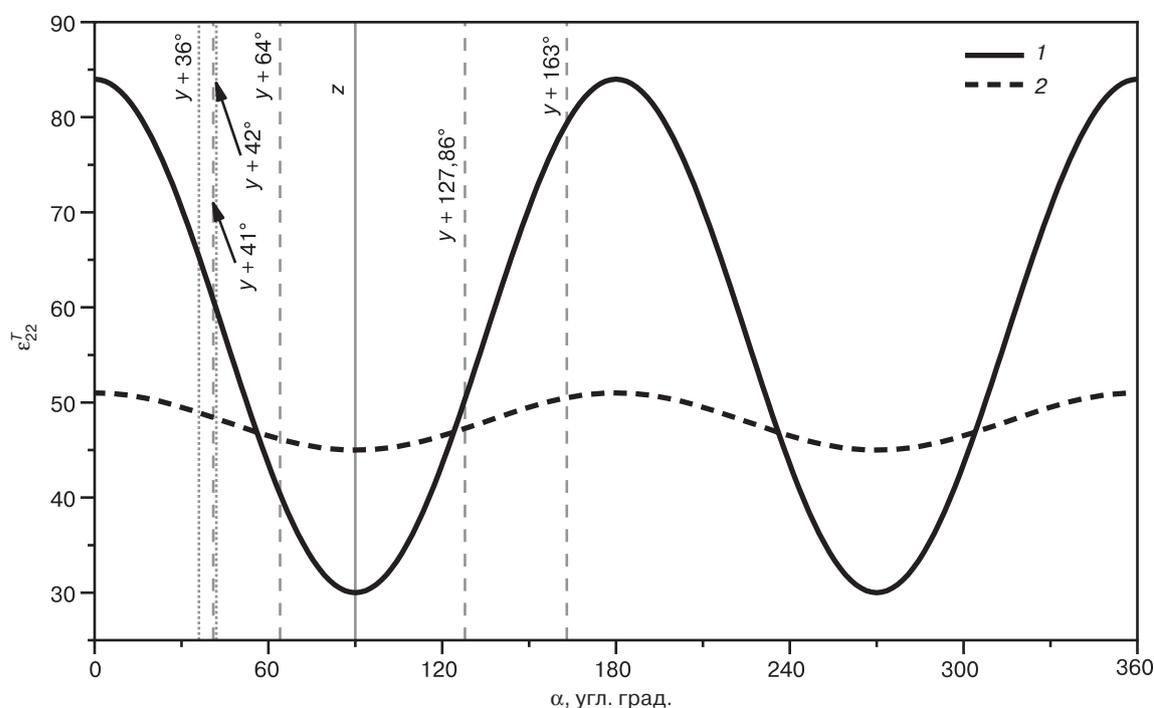


Рис. 21. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_{22}^T в кристаллах LN (1) и LT (2) при комнатной температуре от угла поворота α вокруг оси x

Fig. 21. The room temperature dielectric permittivity ϵ_{22}^T of LN (1) and LT (2) crystals versus the rotation on the angle of α around x axis

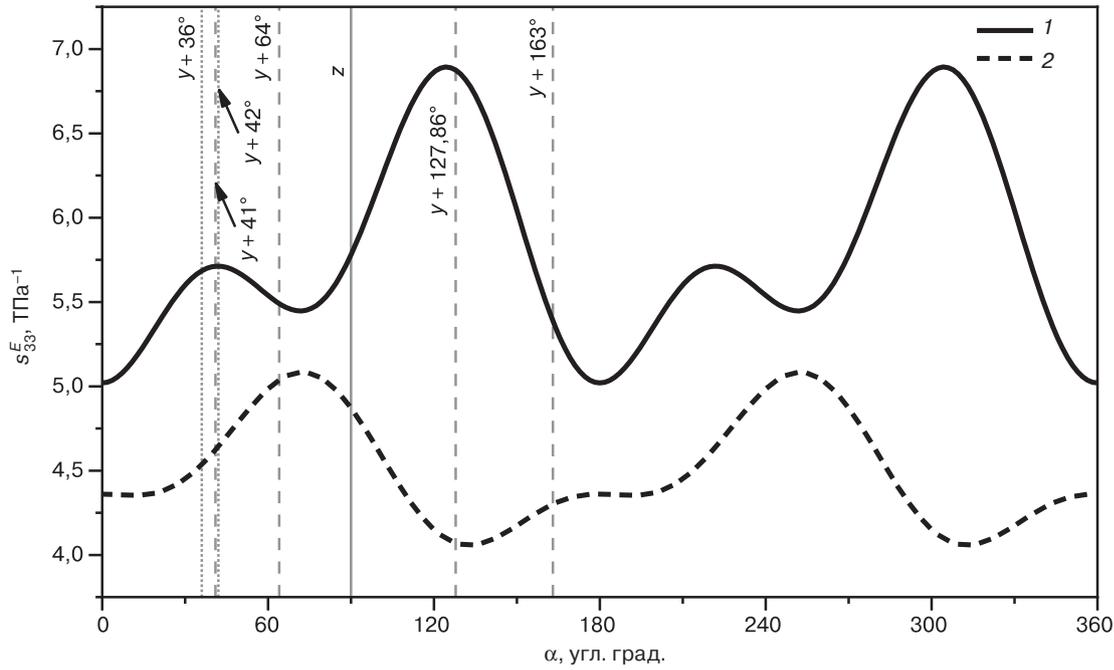


Рис. 22. Зависимости коэффициента упругой податливости s_{33}^E в кристаллах LN (1) и LT (2) при комнатной температуре от поворота на угол α вокруг оси x
 Fig. 22. The room temperature compliance s_{33}^E of LN (1) and LT (2) crystals versus the rotation on the angle of α around x axis

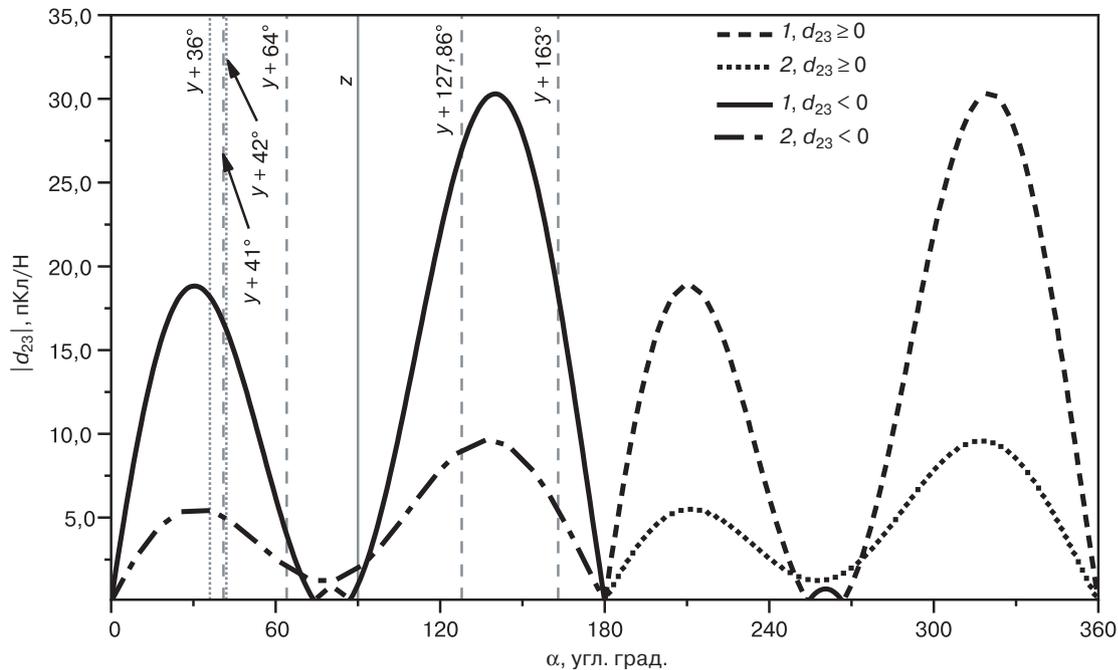


Рис. 23. Зависимости пьезомодуля $|d_{23}|$ в кристаллах LN (1) и LT (2) при комнатной температуре от поворота на угол α вокруг оси x
 Fig. 23. The room temperature piezoelectric coefficient $|d_{23}|$ of LN (1) and LT (2) crystals versus the rotation on the angle of α around x axis

оси x на угол $0 \leq \alpha \leq 180^\circ$, возрастая до значения ≈ 30 пКл/Н в случае $y + 140^\circ$ -среза. Для кристалла ЛТ диапазон изменения поперечного пьезомодуля не так велик, однако, и в этом случае d_{23} изменяется от 0 до ≈ 10 пКл/Н (рис. 23).

Коэффициенты ϵ_{22}^T и d_{23} в любом фиксированном срезе $y + \alpha$ изменяются также при повороте на угол φ вокруг нормали к плоскости кристаллической

пластины. Это приводит к тому, что для создания прибора становится важным не только правильный выбор среза, но и ориентация длинной стороны БК относительно оси x (неподвижной при первом повороте на угол α). В частности, изменение знака пьезоэлектрического коэффициента d_{23} при повороте вокруг оси y' на угол $\varphi = 56,2^\circ$ приводит к седлообразной деформации бидоменных пластин [204],

а также позволяет изготавливать крутильные актюаторы [206].

В табл. 2 приведены значения материальных констант для различных коммерческих срезов LN и LT.

Псевдотрехмерные графики зависимости отношения $|d_{23}/(s_{33}^E \epsilon_{22}^T)|$ и КЭМС k_{23} от углов поворота α и φ , построенные для кристаллов LN и LT, представлены на рис. 24. Анализ этих зависимостей позволяет установить, что наилучшими с точки зрения изготовления сенсоров и актюаторов, в которых БК используются в качестве изгибающегося биморфа, являются срезы $y + 130,5^\circ$ в LN и $y + 135,2^\circ$ в LT. При этом за счет меньших значений диэлектрической проницаемости ϵ_{22}^T и упругой податливости s_{33}^E в LT, отношение $|d_{23}/(s_{33}^E \epsilon_{22}^T)|$ в нем лишь в два раза ниже, чем в LN. В совокупности с более высокой температурной стабильностью это делает кристаллы LT перспективными для изготовления устройств на основе БК. Для создания устройств, работающих на частоте изгибного резонанса, наилучшими (максимальный КЭМС) являются $y + 136,6^\circ$ –срез LN и $136,4^\circ$ –срез LT.

Очевидно, что среди коммерчески доступных $y + 127,86^\circ$ –срез LN является наилучшим для изготовления БК, используемых в качестве изгибных биморфов. В то же время кристаллографических срезов LT, близких к оптимальному $y + 135,4^\circ$ –срезу, в широкой продаже нет. Наилучшим из коммерчески доступных в данном случае является $y + 36^\circ$ –срез, для которого, однако, величина $|d_{23}/(s_{33}^E \epsilon_{22}^T)|$ значительно ниже и составляет 0,0295 ($\varphi = 123^\circ$), а значение КЭМС — $k_{23} \approx 0,1489$ ($\varphi = 90^\circ$). Отметим, что в $y + 36^\circ$ – и $y + 42^\circ$ –срезах LT максимальные значения пьезоэлектрического коэффициента d_{23} достигаются при $\varphi = 90^\circ$ и составляют $-6,84$ и $-6,54$ пКл/Н соответственно.

Применение бидоменных кристаллов

Бидоменные кристаллы LN и LT перспективны для целого спектра приложений в качестве эффективных механоэлектрических преобразователей со стабильными свойствами и воспроизводимыми характеристиками. Это достигается благодаря монокристаллической природе и уникальному спектру свойств LN и LT, а также хорошо отработанной технологии получения массивных монокристаллов для оптики и акустики. В связи с меньшими значениями пьезоэлектрических коэффициентов и более высокой сложностью формирования бидоменной структуры кристаллы LT практически не рассматриваются в литературе в качестве биморфных преобразователей. Однако более высокая химическая и температурная стабильность и меньшая электропроводность делают LT перспективным материалом для устройств, работающих в условиях повышенных температур и агрессивных условий. Далее под бидоменным кристаллом понимается кристалл ниобата лития, если не оговорено иное.

Наиболее очевидным применением БК является создание на их основе прецизионных актюаторов. Линейная зависимость деформации от приложенной разности потенциалов наблюдается, в принципе, и у склеенных или спеченных композитных актюаторов [207, 208]. Однако максимальная возможная термическая стабильность, механическая прочность и добротность при деформации на резонансной частоте могут быть достигнуты только при отсутствии каких-либо межфазных границ. Идея использовать монокристаллический биморф для осуществления точных перемещений была предложена практически сразу после открытия возможности формирования с помощью диффузионного отжига бидоменной структуры в пластинах большой площади [203].

Таблица 2

Расчетные значения d_{23} , ϵ_{22}^T , s_{33}^E для различных коммерчески доступных срезов LN и LT
[Calculated values of d_{23} , ϵ_{22}^T , and s_{33}^E for different commercially available crystal cuts of LN and LT]

Материал	Срез	d_{23} , пКл/Н	s_{33}^E , ТПа ⁻¹	ϵ_{22}^T	$ d_{23}/(s_{33}^E \epsilon_{22}^T) $, Кл/м ²	$k_{23} = \sqrt{d_{23}^2 / (s_{33}^E \epsilon_0 \epsilon_{22}^T)}$
LN	$z (\equiv y + 90^\circ)$	-1,00	5,02	84,00	0,0058	0,0255
	$y + 36^\circ$	-18,19	5,68	65,34	0,0490	0,3172
	$y + 41^\circ$	-16,63	5,71	60,76	0,0479	0,3001
	$y + 64^\circ$	-3,00	5,49	40,38	0,0180	0,0903
	$y + 127,86^\circ$	-26,96	6,88	50,34	0,0779	0,4872
	$y + 163^\circ$	-18,32	5,39	79,38	0,0428	0,2977
LT	$z (\equiv y + 90^\circ)$	-2,00	4,36	51,00	0,0091	0,0454
	$y + 36^\circ$	-5,37	4,54	48,92	0,0242	0,1213
	$y + 42^\circ$	-4,92	4,64	48,31	0,0219	0,1105

Примечание: Расчет проводили по формулам (24)—(26) для комнатной температуры и $\varphi = 0$.

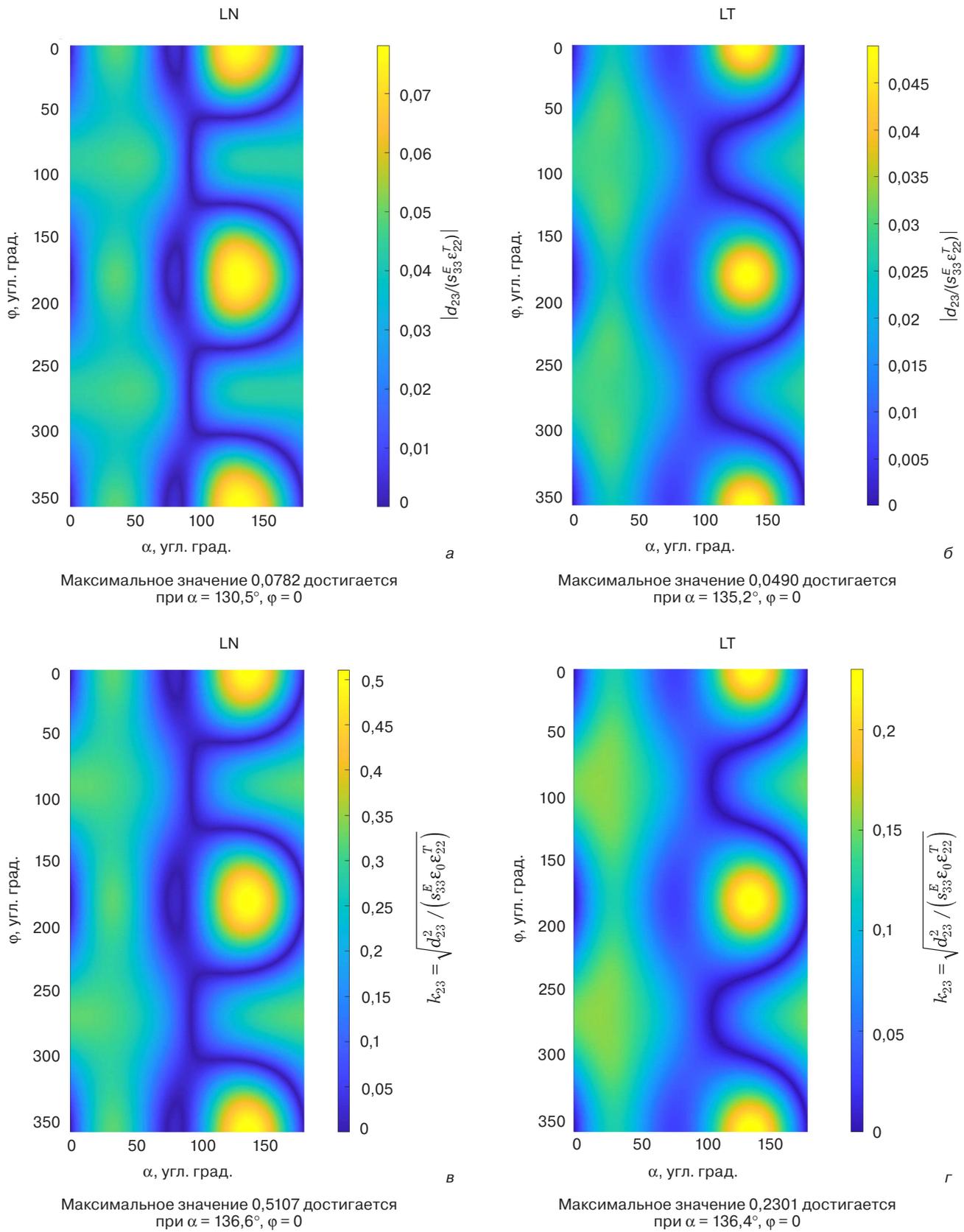


Рис. 24. Зависимости отношения $|d_{23}/(s_{33}^E \epsilon_{22}^T)|$ (а, б) и КЭМС (в, г) при комнатной температуре от углов поворота α и ϕ , рассчитанные для кристаллов LN (а, в) и в LT (б, г)

Fig. 24. The room temperature values of the fraction $|d_{23}/(s_{33}^E \epsilon_{22}^T)|$ (a, б) and the electromechanical coupling factor (в, г) versus the rotation on the angle of α and ϕ around x axis, calculated for LN (a, в) and LT (б, г) crystals

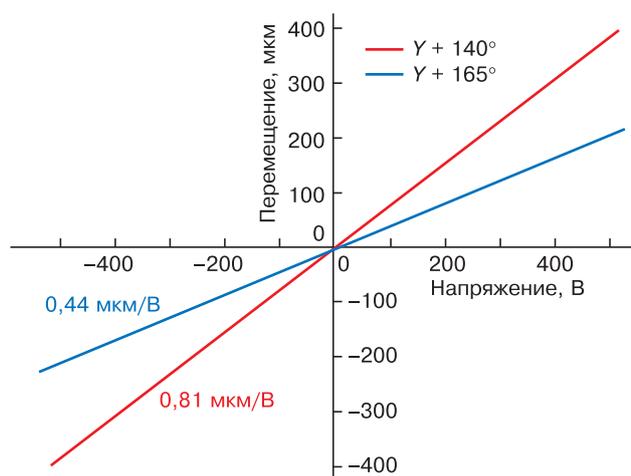


Рис. 25. Зависимости перемещения свободного конца консоли, выполненной из БК ниобата лития $y + 140^\circ$ -среза и $y + 165^\circ$ -среза, от приложенного напряжения (размеры консоли $26 \times 5 \times 0,2 \text{ мм}^3$).
Адаптировано из работы [210]

Fig. 25. Tip deflection of a cantilever produced from $y + 140^\circ$ -cut and $y + 165^\circ$ -cut lithium niobate bidomain crystal plates versus applied voltage (dimensions of the console were $26 \times 5 \times 0,2 \text{ mm}^3$). (Redrawn based on data from [210])

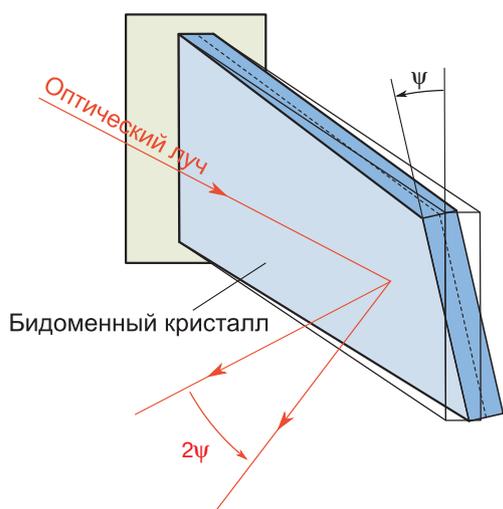


Рис. 26. Схема поворотного актюатора на основе БК ниобата лития, предложенная в работе [212]

Fig. 26. The schematic representation of a torsion actuator based on lithium niobate BC according to [212]

Простейший монокристаллический биморфный актюатор представляет собой БК оптимального кристаллографического среза с нанесенными на полярные грани сплошными электродами. Наибольшая величина пьезоэлектрического модуля d_{23} достигается в кристалле LN $y + 140^\circ$ -среза, т. е. наибольшее перемещение при изгибной деформации, согласно уравнению (14), может быть получено на прямоугольном консолюбно закрепленном БК этого среза с длинной стороной, перпендикулярной к оси x . В работе [209] такой актюатор был изготовлен на основе бидоменной пластины LN $y + 140^\circ$ -среза (отжиг во влажном аргоне в течение 10 ч при 1140°C). Перемещение свободного конца консоли длиной 7,3 мм

и толщиной 0,5 мм составило порядка 7,5 мкм при напряжении 100 В и практически не отличалось от значения, полученного из уравнения (14). Величина крипа была очень мала, а максимальная амплитуда деформации при приложении электрического напряжения достигалась практически мгновенно. Позже линейность, отсутствие гистерезиса и крипа неоднократно подтверждались в работах других авторов, в том числе на кристаллах коммерчески доступного $y + 128^\circ$ -среза, а также на кристаллах $y + 165^\circ$ -среза (рис. 25) [77, 210].

В связи с отсутствием крипа ступенчатое изменение напряжения на консольном актюаторе приводит к возникновению высокооборотных колебаний на резонансной частоте. Наиболее простым способом погасить такие колебания является механическое демпфирование [210].

Прямоугольный БК $y + 128^\circ$ -среза (или иного с близким углом поворота), вырезанный так, что длинная сторона повернута вокруг нормали к пластине на угол $\varphi \approx 55^\circ$ позволяет реализовать актюатор, способный поворачиваться вокруг оси биморфа (рис. 26). Угол поворота ψ линейно зависит от приложенного напряжения и может быть определен по формуле

$$\psi = \frac{3}{2} d_{25} V_{\text{ext}} \frac{l}{t^2}. \quad (27)$$

Экспериментальная зависимость $\psi(V_{\text{ext}})$ почти совпадает с рассчитанной по уравнению (27), а угол поворота может достигать нескольких градусов без какого-либо насыщения [206, 211, 212].

Среди примеров успешного использования актюаторов на основе БК можно назвать систему механического переключения оптоволоконных световодов (время срабатывания 10 мс) [210], систему отклонения пучка для рентгеновского дифрактометра [213—216], трехкоординатное устройство позиционирования для зондового микроскопа [217, 218], актюатор для растяжения биологических объектов [219], а также поворотный оптический фильтр на базе эталона Фабри—Перо [211].

В колебательном режиме консоли на основе БК демонстрируют высокие добротность и поперечный коэффициент электромеханической связи ($k_{23} = 0,51$ в кристаллах LN $y + 137^\circ$ -среза), что выше значений для распространенных марок пьезокерамики PZT-5Н, PZT-4 и PZT-8 [220]. Благодаря этому на основе БК могут быть изготовлены пьезоэлектрические осцилляторы с меньшим емкостным коэффициентом (отношение статической емкости к динамической на первой резонансной частоте для $y + 128^\circ$ -среза составляет $C_0/C_k = 7,02$ и может быть дополнительно уменьшено изменением конфигурации электродов), что представляет интерес для создания пьезоэлектрических генераторов [203].

Как отмечалось выше, наличие в кристалле бидоменной структуры приводит к возбуждению

четных гармоник толщинных колебаний с полным исчезновением нечетных гармоник в случае залегания междоменной границы посередине пластины. При этом четные обертоны, для которых половина длины волны близка к половине толщины пластины, возбуждаются с гораздо большей амплитудой колебаний, чем нечетные обертоны в монодоменной пластине. Поэтому достаточно тонкие БК могут быть использованы в качестве эффективных высокочастотных резонаторов и ультразвуковых преобразователей [33]. Важным достоинством ультразвуковых устройств на основе бидоменных кристаллов, работающих в режиме толщинных колебаний, является значительное снижение интенсивности так называемых ложных мод колебаний, которые возникают в монодоменных пластинах вследствие интерференции различных типов колебаний [221]. Кроме того, тонкий инверсный домен является волноводом для поверхностной акустической волны, что позволяет сконцентрировать энергию волны у поверхности и снизить температурный коэффициент задержки [22]. Подробный теоретический анализ колебательных процессов, возбуждаемых в бидоменных кристаллах, представлен в работах [222—225].

Оригинальная конструкция с локальной инверсией в кристалле $\text{LN } y + 36^\circ$ -среза была успешно использована для одновременного излучения и приема акустического излучения в устройстве ультразвуковой гармонической визуализации [192]. Возможность формирования приповерхностного домена при помощи отжига с титановой маской позволила реализовать активную часть устройства в одной монокристаллической пластине (рис. 27). Неинвертированный участок окружал инверсную область и служил излучателем ультразвука на основной частоте. Участок кристалла со сформированным инверсным доменом являлся приемником второй гармоники отраженного излучения. Высокая эффективность приема второй гармоники была реализована благодаря свойству бидоменного

участка кристалла возбуждаться на четных обертонах толщинных колебаний. Авторами получено значительное улучшение качества ультразвукового изображения по сравнению с аналогичным преобразователем на монодоменном кристалле.

В работе [226] предложена конструкция пьезоэлектрического гироскопа на основе бидоменной пластины z -среза. Благодаря равенству сдвиговых пьезоэлектрических коэффициентов и симметрии механических свойств в плоскости пластины возбуждаются сдвиговые колебания одной частоты в перпендикулярных направлениях. Благодаря отсутствию нечетных обертонов сила Кориолиса, связанная с поворотом, уравнивается внутри кристалла и не передается на систему закрепления, что позволяет улучшить стабильность работы гироскопа и увеличить добротность колебаний.

В ряде работ отмечена также возможность генерации второй гармоники лазерного излучения с эффективностью преобразования до 18 %/Вт на приповерхностных РДС, состоящих из инверсных доменов, полученных диффузионным отжигом [98, 101, 151]. Кроме того, предложен ряд решений для создания высокочастотных резонаторов и рефлекторов на приповерхностных РДС с целью применения в приборах на объемных и поверхностных акустических волнах [22, 23, 33]. Однако эти приложения не получили дальнейшего развития в связи с появлением методов формирования РДС более высокого качества без необходимости нагрева кристаллов до высоких температур.

БК могут применяться не только в качестве прецизионных актюаторов, но также в режиме прямого пьезоэффекта в сенсорах и системах сбора бросовой энергии. Разность потенциалов на электродах монокристаллического биморфа линейно зависит от величины его изгиба и может быть использована в качестве полезного сигнала. В статическом режиме (деформация БК не меняется во времени) напряжение, сгенерированное в результате

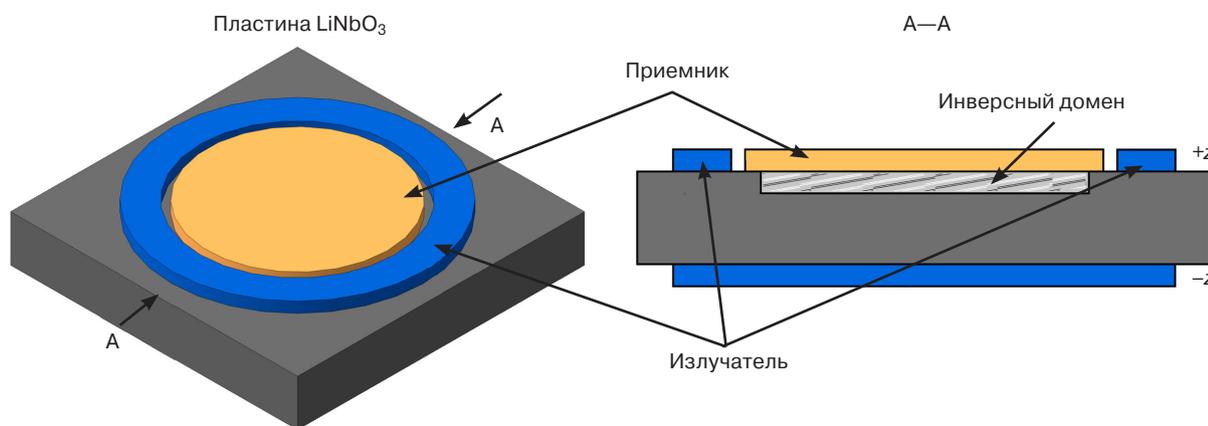


Рис. 27. Схема устройства ультразвуковой визуализации второй гармоники, предложенного в работе [192]: слева — вид сверху; справа — поперечное сечение

Fig. 27. The schematic representation of a transducer for second harmonic imaging according to [192]: Top view (leftwards), cross — sectional view (rightwards)

пьезоэлектрического отклика, будет уменьшаться со временем вследствие утечек зарядов конечных объемной и поверхностной проводимостей, а также наличия внешней измерительной цепи. Несмотря на достаточно высокое сопротивление LN и LT при комнатной температуре, возможность разместить чувствительный элемент сенсора в вакууме или осушенном инертном газе и наличие на рынке измерителей напряжения с высокоомным входом на полевых транзисторах, полностью исключить сток зарядов невозможно. Это ограничивает применение БК в качестве статически деформируемых сенсоров.

Напротив, периодически изменяющийся изгиб БК может быть измерен в виде электрического сигнала уже на частотах в несколько Гц, что находит применение в датчиках сверхслабых вибраций и датчиках слабых магнитных полей с чувствительным элементом на основе БК. Кроме того, высокая эффективность преобразования деформации в напряжение позволяет создавать на основе БК устрой-

ства сбора бросовой энергии для питания маломощных автономных устройств.

Простейшая конструкция высокочувствительного вибрационного сенсора с бидоменным кристаллом LN в качестве чувствительного элемента представляет собой закрепленный на некотором основании в виде балки монокристаллический биморф, деформируемый вследствие вибрации системы закрепления. С целью повысить жесткость и термическую устойчивость система закрепления может быть изготовлена из сапфира или корундовой керамики типа ВК-100. Функционирование такого датчика исследовано теоретически и экспериментально в работах [19, 201, 227].

Было предложено два способа передачи вибрационного воздействия на чувствительный элемент. В первом случае кристалл закрепляется с двух сторон, причем одно из закреплений при вибрации является неподвижным, а второе совершает возвратно-поступательные движения вместе с вибрирующим объектом (рис. 28, а) [227].

Во второй схеме кристалл консольно закреплен в жестком держателе и возбуждается посредством вибрации устройства как целого (рис. 28, б) [19].

Прототип сенсора, в котором перемещение квазисвободного конца биморфа проводили с помощью штока, продемонстрировал достаточно низкую чувствительность ($\sim 0,28$ В/г на резонансной частоте, $g = 9,8$ м/с² — ускорение свободного падения). Однако несмотря на сложность конструкции, диапазон рабочих частот такого сенсора несколько шире, чем у простой консоли (в работе [227] резонансная частота для кристалла длиной 70 мм и толщиной 0,5 мм достигалась при 500 Гц).

Недостатком конструкции с простой консолью является низкая резонансная частота и меньшая жесткость по сравнению с двухсторонним закреплением. В то же время именно в такой конфигурации достигается максимальная чувствительность и появляется возможность измерения сверхмалых колебаний вдали от резонанса. Исследованный в работе [19] сенсор с чувствительным элементом из бидоменного кристалла LN $y + 128^\circ$ -среза с длиной рабочей части 70 мм и толщиной 0,5 мм при измерении с помощью синхронного усилителя (т. н. *lock-in*) продемонстрировал способность достоверно

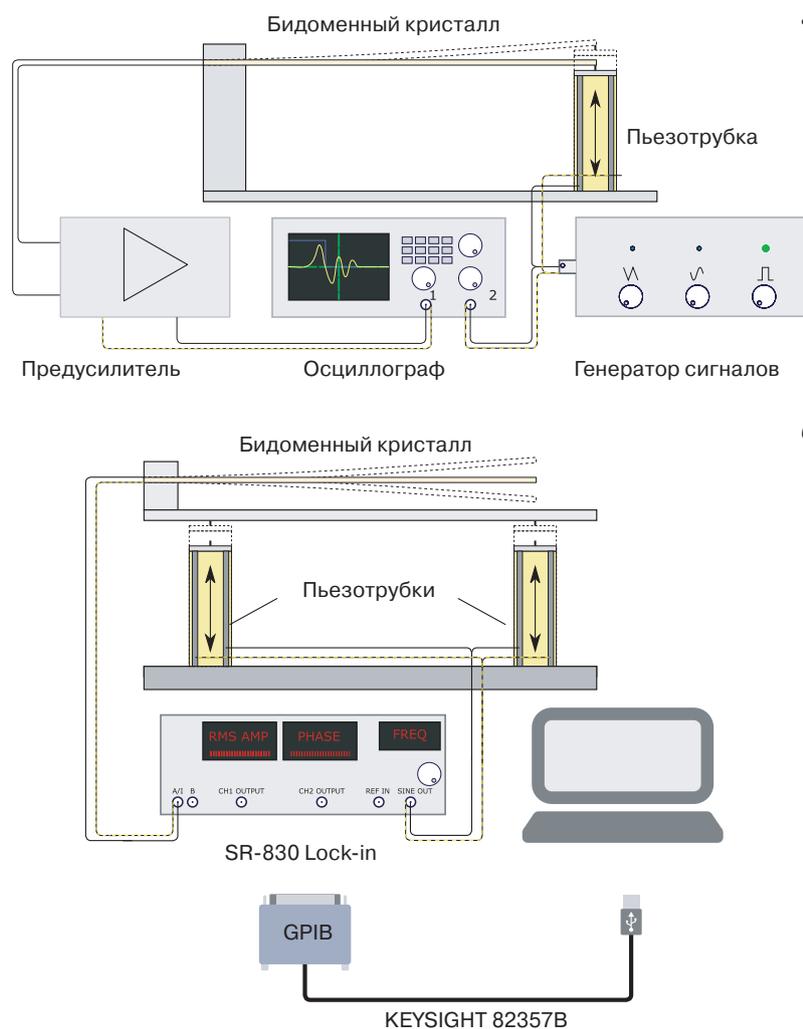


Рис. 28. Конструкции сенсора вибрации с бидоменным кристаллом LN в качестве чувствительного элемента, исследованные в работах [227] (а) и [19] (б)

Fig. 28. Two configurations of a vibration sensor containing sensing element based on lithium niobate BC according to studies [227] (a) and [19] (b)

обнаруживать синусоидальные вибрации с амплитудой 0,1 нм при частотах выше 38 Гц, а с амплитудой 100 нм — при частотах выше 7 Гц. На резонансной частоте (~97 Гц) чувствительность сенсора составила 2443 В/г, вдали от резонанса — 7 В/г, что является рекордным значением для датчиков такого типа. Очевидно, что использование высокоомного предусилительного каскада, а также применение дифференциальных схем может повысить чувствительность еще примерно на порядок.

Одним из важных достоинств вибрационных сенсоров, использующих пьезоэлектрический эффект, является их низкая стоимость по сравнению с интерферометрическими бесконтактными виброметрами. Однако наличие клеевых соединений в композитных биморфах снижает чувствительность и воспроизводимость результатов, особенно в условиях изменяющихся температур и значительных амплитуд вибрации. Преимуществом сенсоров с чувствительным элементом на основе БК является близость передаточной характеристики к идеальному случаю, описываемому достаточно простыми моделями [201].

Другим перспективным направлением использования бидоменных сегнетоэлектрических монокристаллов в сенсорике является создание на их основе магнитоэлектрических композитов для высокочувствительных сенсоров сверхмалых магнитных полей. Магнитоэлектрический эффект в таких композитах возникает вследствие упругой связи между магнитоэлектрическим материалом и пьезоэлектриком. Для получения магнитоэлектрического композита на основе бидоменного кристалла LN его склеивают эпоксидным составом с фольгой ферромагнетика, обладающего значительной величиной магнитоэлектрического эффекта и небольшим полем насыщения магнитоэлектрического эффекта (например, широко используют аморфные ленты сплава метглас с составом

$\text{Fe}_{70,2}\text{Co}_{7,8}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$). Такой композит, помещенный в магнитное поле, деформируется вследствие магнитоэлектрического эффекта, что приводит к возникновению разности потенциалов на полярных гранях пьезоэлектрического кристалла. Важным преимуществом использования БК перед монокристаллом является «сложение» напряженностей электрического поля в двух доменах при изгибе пластины деформирующимся магнитоэлектриком (рис. 29). Основной количественной характеристикой магнитоэлектрического композита на основе БК является коэффициент α_{E32} матрицы магнитоэлектрических коэффициентов (здесь мы используем принятую в литературе систему координат, в которой ось x_2 соответствует направлению деформации растяжения–сжатия под действием магнитоэлектрики, а ось x_3 перпендикулярна к граням, с которых снимается разность потенциалов; для приведения такой нотации к введенной выше для пластин срезов, повернутых вокруг оси x_1 , достаточно поменять местами индексы «2» и «3»).

Способность композитного магнитоэлектрика преобразовывать энергию магнитного поля в электрический сигнал может использоваться в высокочувствительных магнитных сенсорах, не требующих охлаждения. В простейшем случае такой сенсор имеет конструкцию, аналогичную сенсору вибраций, за тем исключением, что полезным сигналом, деформирующим кристалл, является напряженность магнитного поля, а вибрация является паразитным сигналом и должна быть минимизирована. Как и в случае датчиков вибрации, наличие утечки зарядов делает затруднительным измерение постоянных магнитных полей (хотя существуют методики, позволяющие обойти это ограничение [228]), а чувствительность к низкочастотным переменным полям, напротив, велика в связи с наличием низкочастотных изгибных резонансных мод.

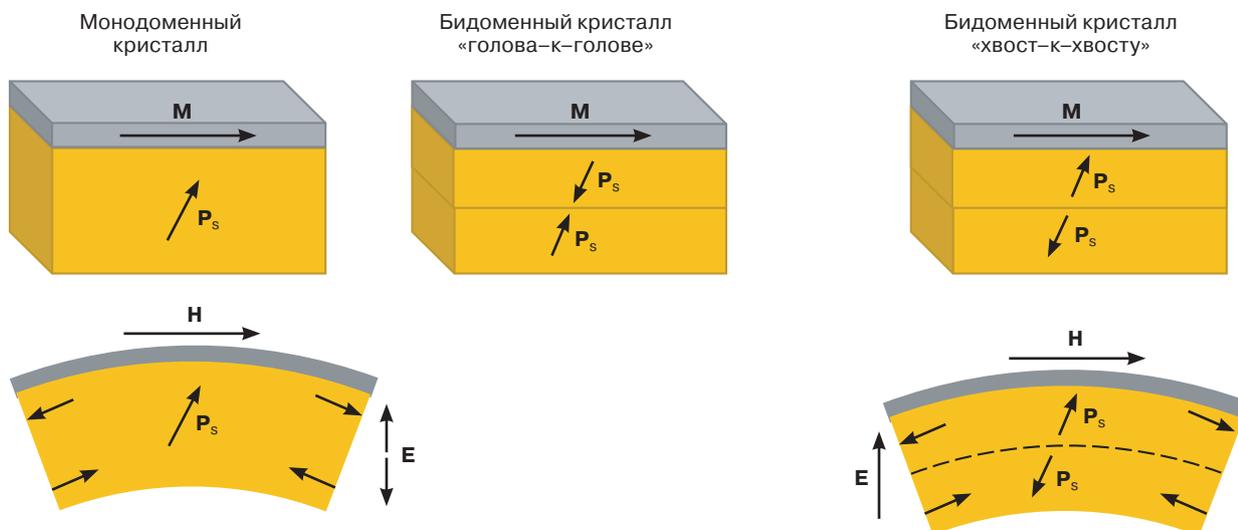


Рис. 29. Схема деформации магнитоэлектрического композита во внешнем магнитном поле
Fig. 29. The scheme of deformation of magneto-electric composite in an external magnetic field

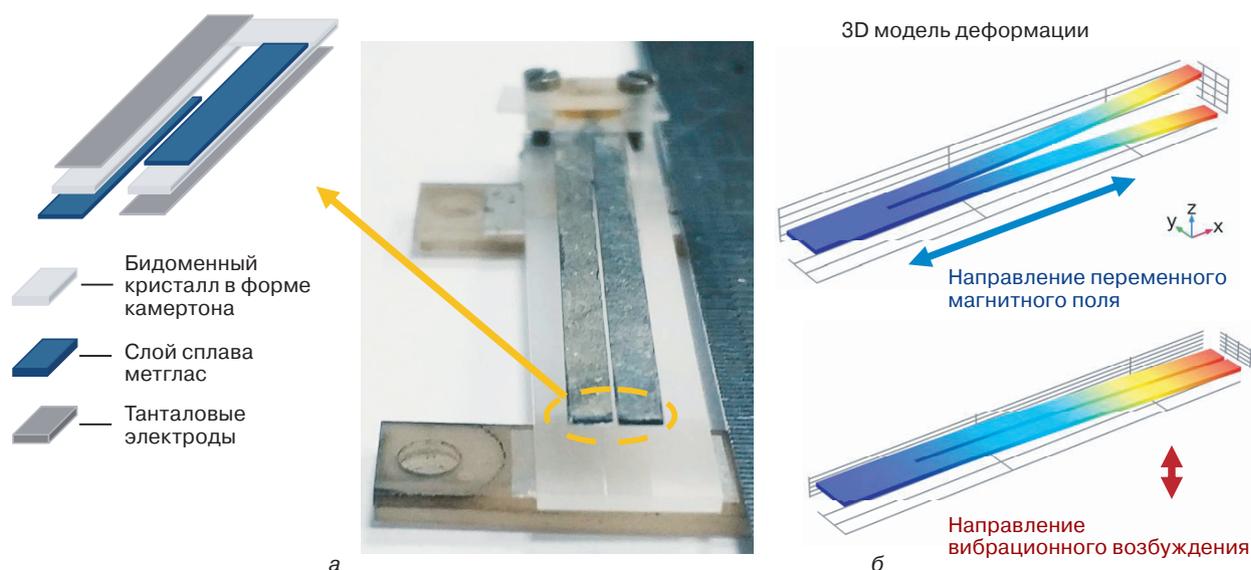


Рис. 30. Фотография образца МЭ камертона в держателе и послойная схема антисимметричной структуры (а) и модель деформации с приложенным переменным магнитным полем и вибрационным возбуждением (б). Изображение адаптировано из работы [234] с разрешения Elsevier © 2019

Fig. 30. (a) The photograph of a ME tuning-fork sample in a clamp as well as the layer scheme of the antisymmetric structure; (б) model of deformation with an applied AC magnetic field and a vibrational excitation (The image is adapted from [234] with permission from Elsevier © 2019)

Первое исследование двухслойных композитных магнитоэлектриков на основе БК было представлено в работе [229]. Авторами было проведено сравнение магнитоэлектрического отклика от образцов «пьезоэлектрик—метглас», где в роли пьезоэлектрика выступали БК со структурой «голова—к—голове», «хвост—к—хвосту», а также монокристаллы и склеенные биморфы. Образцы на основе БК продемонстрировали магнитоэлектрический коэффициент $\alpha_{E32} = 578 \text{ В}/(\text{см} \cdot \text{Э})$ на частоте механического резонанса, что в два раза выше, чем в исследованных в работе образцах на биморфных и монокристаллах. Позднее идея применения магнитоэлектрических композитов для детектирования сверхслабых магнитных полей была реализована в работах [230, 231] на чувствительных элементах прямоугольной формы в консольном закреплении и квазисвободном зажатии в одной точке.

Как было отмечено выше, повернутый $y + 128^\circ$ -срез LN хотя и является оптимальным среди коммерчески доступных для создания механоэлектрических преобразователей, но наибольшее значение соотношения КЭМС достигается в $y + 136,6^\circ$ -срезе, а наибольшее значение пьезомодуля d_{23} в близком к нему $y + 140^\circ$ -срезе. В работе [232] был исследован магнитоэлектрический композит на основе БК $y + 140^\circ$ -среза. Максимальное значение магнитоэлектрического коэффициента для структуры с размером пьезоэлектрической фазы $20 \times 5 \times 0,42 \text{ мм}^3$ на частоте антирезонанса составило $1704 \text{ В}/(\text{см} \cdot \text{Э})$, а изготовленный прототип магнитного сенсора продемонстрировал возможность измерения рекордно малого для таких структур магнитного поля $\sim 200 \text{ фТл}$.

Главной проблемой при измерении сверхслабых магнитных полей являются внешние шумы. При этом при использовании магнитоэлектрического композита с пьезоэлектрическим БК к внешним электромагнитным наводкам и внутренним шумам измерительной системы добавляется значительный вклад акустических паразитных сигналов, связанных с детектированием вибраций держателя и окружающей среды. Одним из интересных решений снижения уровня акустического шума в сенсорах магнитного поля на основе магнитоэлектрических композитов является использование камертонной конструкции, позволяющей подавить вибрационный сигнал за счет применения «дифференциального» измерения на механическом уровне. Высокая однородность свойств монокристаллического LN, а также современные методики формирования биморфной структуры позволяют создавать самосогласованные камертонные структуры путем простого продольного разрезания биморфа [233]. Снижение вклада акустических шумов достигается благодаря тому, что зубья камертона представляют собой отдельные сенсоры с очень близкими характеристиками и одинаковыми условиями закрепления, но антипараллельным нанесением магнитоэлектрических слоев. Внешние вибрации заставляют зубья колебаться синфазно, в то время как полезный сигнал вызывает противофазное движение зубьев (рис. 30). При правильном электрическом соединении зубцов камертона такая конструкция позволяет на порядок увеличить чувствительность сенсора без применения какой-либо внешней обрабатывающей электроники [234].

Отдельного внимания заслуживает возможность применения бидоменных кристаллов и композитных структур на их основе для сбора бросовой энергии. Снижение энергопотребления современных микроэлектронных устройств делает перспективным создание автономных систем, способных питаться энергией, получаемой от внешних источников шума (в основном, техногенного происхождения) без привлечения химических батарей или подключения к электросети. Конструкции, аналогичные описанным выше сенсорам вибраций и магнитных полей, могут с высокой эффективностью преобразовывать окружающие акустические или электромагнитные шумы в электроэнергию и применяться для питания маломощных устройств. Так как большинство целевых источников шума (двигатели, валы, сейсмические колебания техногенного происхождения) имеют значительные амплитуды в низкочастотной области спектра, в устройствах сбора бросовой энергии применяют консольно закрепленные преобразователи.

Возможность эффективно преобразовывать вибрации в электроэнергию с помощью БК была продемонстрирована в работах [235, 236]. Сравнение с аналогичными по геометрии монодоменными образцами и склеенными биморфами на основе PZT керамики показало значительное преимущество БК. Пьезоэлектрический материал приклеивали к пластине из пружинной стали и исследовали максимальную среднюю мощность для различных уровней вибрационного возбуждения и номиналов согласованной нагрузки. Максимальная средняя мощность преобразователей на основе БК ниобата лития составила $9,2 \text{ мВт/г}^2$, для монодоменных образцов LN — $6,2 \text{ мВт/г}^2$ и для PZT керамики — $1,8 \text{ мВт/г}^2$ [235]. Испытания по сбору вибрационной энергии от промышленного компрессора в условиях широкого вибрационного спектра и несогласованной нагрузки показали возможность генерации мощности в единицы нВт на БК $y + 128^\circ$ -срезы длиной 32 мм и толщиной 0,5 мм [236]. Для увеличения эффективности сбора энергии от источников электромагнитного излучения конструкция может быть дополнена магнитострикционным слоем [237].

Благодаря высокой эффективности преобразования механической деформации в электрический сигнал и устойчивости к циклическим деформациям БК могут быть применены для сбора энергии радиоактивного β -распада. В конструкции, предложенной в патенте [238], тонкая фольга радиоактивного вещества, претерпевающего β -распад (например, изотопа ^{63}Ni), размещена под кантилевером, выполненным из БК. Испускаемые изотопом электроны заряжают зазор между фольгой и бидоменным кристаллом, и последний изгибается под действием электростатической силы. Правильно подобрав величину зазора (несколько десятков мкм) и длину бидоменного кантилевера, можно заставить свободный конец кри-

сталла периодически касаться поверхности радиоактивной фольги, вызывая короткое замыкание с сопутствующей разрядкой зазора, и, как следствие, распрямление и осцилляции кантилевера под действием сил упругости. Генерируемый электрический сигнал может иметь достаточно большую амплитуду, что является важным преимуществом перед полупроводниковыми β -вольтаическими источниками, выходное напряжение которых ограничено высотой потенциального барьера на $p-n$ -переходе или барьере Шотки.

Одной из важных задач, стоящих перед разработчиками сенсоров и актюаторов на основе БК, является организация закрепления кристалла таким образом, чтобы не свести на нет безгистерезисность, линейность и температурную стабильность. В частности, склеивание кристалла с держателем приводит к возникновению существенного крипа [210]. Поэтому для того, чтобы получить наилучшие характеристики устройств на основе БК, необходимо соединять кристаллы с основанием или посредством пайки, или с помощью жестких прижимов. Последний вариант часто затруднителен, особенно при необходимости работы с тонкими кристаллами. Одним из возможных решений в этом случае может быть локальное утонение рабочей части кристалла до необходимой толщины с сохранением исходной толщины на участке, предназначенном для закрепления. В этом случае держателем будет являться более толстая часть кристалла, а свойства такого держателя будут приближаться к идеальным.

Заключение

Таким образом, применение кристаллов LN и LT не ограничивается оптикой и высокочастотной акустикой. Высокая стабильность свойств и технологичность, а также уникальные сегнетоэлектрические свойства этих материалов могут быть использованы для создания датчиков и актюаторов на основе кристаллов с бидоменной структурой. Такую структуру можно сформировать рядом различных методик, главной общей особенностью которых является создание в кристалле некоторого силового поля, определяемого градиентом свойства (например, концентрации точечных дефектов или примесных атомов) или воздействия (температуры или электрического поля). Бидоменная структура может быть сформирована во всем кристалле или в заданных приповерхностных участках при помощи маски. В зависимости от области дальнейшего применения бидоменная структура может формироваться в различных кристаллографических срезах. Главным требованием к срезу, которое должно выполняться для создания БК, является наличие ненулевой проекции оптической оси на нормаль к плоскости пластины. В зависимости от выбранной

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

Библиографический список

1. Wong K. K. (Ed.) Properties of Lithium Niobate. London: The Institution of Electrical Engineers, 2002. 429 p.
2. Volk T., Wöhlecke M. Lithium Niobate. V. 115. Berlin; Heidelberg: Springer, 2008. DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0
3. Wooten E. L., Kissa K. M., Yi-Yan A., Murphy E. J., Lafaw D. A., Hallemeier P. F., Maack D., Attanasio D. V., Fritz D. J., McBrien G. J., Bossi D. E. A review of lithium niobate modulators for fiber-optic communications systems // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2000. V. 6, N 1. P. 69—82. DOI: 10.1109/2944.826874
4. Turner R. C., Fuierer P. A., Newnham R. E., Shrout T. R. Materials for high temperature acoustic and vibration sensors: A review // Appl. Acoust. 1994. V. 41, N 4. P. 299—324. DOI: 10.1016/0003-682X(94)90091-4
5. Ruppel C. C. W. Acoustic Wave Filter Technology. A Review // IEEE Tran. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2017. V. 64, N 9. P. 1390—1400. DOI: 10.1109/TUFFC.2017.2690905
6. Passaro V. M. N., Magno F. Holographic gratings in photorefractive materials: A review // Laser Phys. 2007. V. 17, N 3. P. 231—243. DOI: 10.1134/S10546660X07030012
7. Kwak C. H., Kim G. Y., Javidi B. Volume holographic optical encryption and decryption in photorefractive LiNbO₃: Fe crystal // Opt. Commun. 2019. V. 437. P. 95—103. DOI: 10.1016/j.optcom.2018.12.049
8. Chauvet M., Henrot F., Bassignot F., Devaux F., Gauthier-Manuel L., Pêcheur V., Maillotte H., Dahmani B. High efficiency frequency doubling in fully doped LiNbO₃ ridge waveguides on silicon // J. Opt. 2016. V. 18, N 8. P. 085503. DOI: 10.1088/2040-8978/18/8/085503
9. Tomita I. Highly efficient cascaded difference-frequency generation in periodically poled LiNbO₃ devices with resonators // IEEE Trans. Electr. Electron. Eng. 2018. V. 13, N 8. P. 1214—1215. DOI: 10.1002/tee.22687
10. Sharapova P. R., Luo K. H., Herrmann H., Reichelt M., Meier T., Silberhorn C. Toolbox for the design of LiNbO₃-based passive and active integrated quantum circuits // New J. Phys. 2017. V. 19, N 12. P. 123009. DOI: 10.1088/1367-2630/aa9033
11. Zaltron A., Bettella G., Pozza G., Zamboni R., Ciampolillo M., Argiolas N., Sada C., Kroesen S., Esseling M., Denz C. Integrated optics on Lithium Niobate for sensing applications // Proc. SPIE. Optical Sensors. 2015. V. 9506. P. 950608. DOI: 10.1117/12.2178457
12. Janaideh M. Al, Rakheja S., Su C.-Y. Experimental characterization and modeling of rate-dependent hysteresis of a piezoceramic actuator // Mechatronics. 2009. V. 19, N 5. P. 656—670. DOI: 10.1016/j.mechatronics.2009.02.008
13. Devasia S., Eleftheriou E., Moheimani S. O. R. A Survey of control issues in nanopositioning // IEEE Trans. Control Syst. Technol. 2007. V. 15, N 5. P. 802—823. DOI: 10.1109/TCST.2007.903345
14. Hall D. A. Nonlinearity in piezoelectric ceramics // J. Mater. Sci. 2001. V. 36, N 19. P. 4575—4601. DOI: 10.1023/A:1017959111402
15. Zhou D., Kamlah M. Room-temperature creep of soft PZT under static electrical and compressive stress loading // Acta Mater. 2006. V. 54, N 5. P. 1389—1396. DOI: 10.1016/j.actamat.2005.11.010
16. Zhao X., Zhang C., Liu H., Zhang G., Li K. Analysis of Hysteresis-Free Creep of the Stack Piezoelectric Actuator // Math. Probl. Eng. 2013. V. 2013. P. 1—10. DOI: 10.1155/2013/187262
17. Croft D., Shed G., Devasia S. Creep, hysteresis, and vibration compensation for piezoactuators: atomic force microscopy application // J. Dynamic Systems, Measurement and Control. 2001. V. 123, N 1. P. 35—43. DOI: 10.1115/1.1341197
18. Rosenman G., Kugel V. D., Shur D. Diffusion-induced domain inversion in ferroelectrics // Ferroelectrics. 1995. V. 172, N 1. P. 7—18. DOI: 10.1080/00150199508018452
19. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Turutin A. V., Bykov A. S., Kiselev D. A., Temirov A. A., Zhukov R. N., Sobolev N. A., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Low-frequency vibration sensor with a sub-nm sensitivity using a bidomain lithium niobate crystal // Sensors. 2019. V. 19, N 3. P. 614. DOI: 10.3390/s19030614
20. Palatnikov M. N., Sandler V. A., Sidorov N. V., Makarova O. V., Manukovskaya D. V. Conditions of application of LiNbO₃ based piezoelectric resonators at high temperatures // Phys. Lett. A. 2020. V. 384, N 14. P. 126289. DOI: 10.1016/j.physleta.2020.126289
21. Islam M. S., Beamish J. Piezoelectric creep in LiNbO₃, PMN-PT and PZT-5A at low temperatures // J. Appl. Phys. 2019. V. 126, N 20. P. 204101. DOI: 10.1063/1.5119351
22. Nakamura K., Shimizu H. Local domain inversion in ferroelectric crystals and its application to piezoelectric devices // Proc. IEEE Ultrasonics Symposium. P. 309—318. DOI: 10.1109/ULTSYM.1989.67000
23. Nakamura K. antipolarity domains formed by heat treatment of ferroelectric crystals and their applications // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V. 31, N S1. P. 9. DOI: 10.7567/JJAPS.31S1.9
24. Zhang Z.-Y., Zhu Y., Wang H., Wang L., Zhu S., Ming N. Domain inversion in LiNbO₃ and LiTaO₃ induced by proton exchange // Phys. B: Condensed Matter. 2007. V. 398, N 1. P. 151—158. DOI: 10.1016/j.physb.2007.05.011
25. Кузьминов Ю. С. Ниобат и танталат лития: материалы для нелинейной оптики. М.: Наука, 1975. 224 с.
26. Weis R. S., Gaylord T. K. Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure // Appl. Phys. A: Solids and Surfaces. 1985. V. 37, N 4. P. 191—203. DOI: 10.1007/BF00614817
27. Toyoura K., Ohta M., Nakamura A., Matsunaga K. First-principles study on phase transition and ferroelectricity in lithium niobate and tantalate // J. Appl. Phys. 2015. V. 118, N 6. P. 064103. DOI: 10.1063/1.4928461
28. Zhang Z.-G., Abe T., Moriyoshi C., Tanaka H., Kuroiwa Y. Synchrotron-radiation X-ray diffraction evidence of the emergence of ferroelectricity in LiTaO₃ by ordering of a disordered Li ion in the polar direction // Appl. Phys. Express. 2018. V. 11, N 7. P. 071501. DOI: 10.7567/APEX.11.071501
29. Sanna S., Schmidt W. G. Lithium niobate X-cut, Y-cut, and Z-cut surfaces from ab initio theory // Phys. Rev. B. 2010. V. 81, N 21. P. 214116. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.214116
30. IEEE 176-1987 Standard on Piezoelectricity. New York: IEEE, 1988. DOI: 10.1109/IEEESTD.1988.79638
31. Abrahams S. C., Buehler E., Hamilton W. C., Laplaca S. J. Ferroelectric lithium tantalate - 3. Temperature dependence of the structure in the ferroelectric phase and the para-electric structure at 940 K // J. Phys. Chem. Solids. 1973. V. 34, N 3. P. 521—532. DOI: 10.1016/0022-3697(73)90047-4
32. Nakamura K., Hosoya M., Shimizu H. estimation of thickness of ferroelectric inversion layers in LiTaO₃ plates by measuring piezoelectric responses // Jpn. J. Appl. Phys. 1990. V. 29, N S1. P. 95. DOI: 10.7567/JJAPS.29S1.95
33. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Partial domain inversion in LiNbO₃ plates and its applications to piezoelectric devices // IEEE Ultrasonics Symposium, 1986. P. 719—722 DOI: 10.1109/ULTSYM.1986.198828
34. Boyd G. D., Miller R. C., Nassau K., Bond W. L., Savage A. LiNbO₃: an efficient phase matchable nonlinear optical material // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 5, N 11. P. 234—236. DOI: 10.1063/1.1723604
35. Kugel V. D., Rosenman G. Ferroelectric domain switching in heat-treated LiNbO₃ crystals // Ferroelectr. Lett. Section. 1993. V. 15, N 3-4. P. 55—60. DOI: 10.1080/07315179308204239
36. Малинкович М. Д., Кубасов И. В., Темиров А. А., Кислюк А. М., Игнатьева Я. В., Гончарова Ю. В., Jachalke S., Stöcker H., Пархоменко Ю. Н. Пироэлектрические свойства бидоменных кристаллов ниобата лития // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2018. Т. 18, № 2. С. 426—429.
37. Nassau K., Levinstein H. J., Loiacono G. M. The domain structure and etching of ferroelectric lithium niobate // Appl. Phys. Lett. 1965. V. 6, N 11. P. 228—229. DOI: 10.1063/1.1754147
38. Yamada T., Niizeki N., Toyoda H. Piezoelectric and elastic properties of lithium niobate single crystals // Jpn. J. Appl. Phys. 1967. V. 6, N 2. P. 151—155. DOI: 10.1143/JJAP.6.151

39. Sones C. L., Mailis S., Brocklesby W. S., Eason R. W., Owen J. R. Differential etch rates in z-cut LiNbO_3 for variable HF/HNO_3 concentrations // *J. Mater. Chem.* 2002. V. 12, N 2. P. 295—298. DOI: 10.1039/b106279b
40. Webjorn J., Laurell F., Arvidsson G. Fabrication of periodically domain-inverted channel waveguides in lithium niobate for second harmonic generation // *J. Lightwave Technology*. 1989. V. 7, N 10. P. 1597—1600. DOI: 10.1109/50.39103
41. Niizeki N., Yamada T., Toyoda H. Growth ridges, etched hillocks, and crystal structure of lithium niobate // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1967. V. 6, N 3. P. 318—327. DOI: 10.1143/JJAP.6.318
42. Sones C. L. Domain engineering techniques and devices in lithium niobate. Doctoral Thesis. University of Southampton, 2003, 167 p. URL: https://eprints.soton.ac.uk/15474/1/Sones_2003_thesis_2744.pdf
43. Güthner P., Dransfeld K. Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy // *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 61, N 9. P. 1137—1139. DOI: 10.1063/1.107693
44. Soergel E. Piezoresponse force microscopy (PFM) // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. V. 44, N 46. P. 464003. DOI: 10.1088/0022-3727/44/46/464003
45. Kalinin S. V., Bonnell D. A. Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 65, N 12. P. 125408. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.125408
46. Kubasov I. V., Timshina M. S., Kiselev D. A., Malinkovich M. D., Bykov A. S., Parkhomenko Y. N. Interdomain region in single-crystal lithium niobate bimorph actuators produced by light annealing // *Crystallogr. Rep.* 2015. V. 60, N 5. P. 700—705. DOI: 10.1134/S1063774515040136
47. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Bykov A. S., Malinkovich M. D., Zhukov R. N., Kiselev D. A., Ksenich S. V., Temirov A. A., Timushkin N. G., Parkhomenko Y. N. Bidomain structures formed in lithium niobate and lithium tantalate single crystals by light annealing // *Crystallogr. Rep.* 2016. V. 61, N 2. P. 258—262. DOI: 10.1134/S1063774516020115
48. Kislyuk A. M., Ilina T. S., Kubasov I. V., Kiselev D. A., Temirov A. A., Turutin A. V., Malinkovich M. D., Polisan A. A., Parkhomenko Y. N. Tailoring of stable induced domains near a charged domain wall in lithium niobate by probe microscopy // *Mod. Electron. Mater.* 2019. V. 5, N 2. P. 51—60. DOI: 10.3897/j.moem.5.2.51314
49. Кислюк А. М., Ильина Т. С., Кубасов И. В., Киселев Д. А., Темиров А. А., Турутин А. В., Малинкович М. Д., Полисан А. А., Пархоменко Ю. Н. Формирование стабильных индуцированных доменов в области заряженной междоменной границы в ниобате лития с помощью зондовой микроскопии // *Известия вузов. Материалы электронной техники.* 2019. Т. 22, № 1. С. 5—17. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-5-17
50. Yin Q. R., Zeng H. R., Li G. R., Xu Z. K. Near-field acoustic microscopy of ferroelectrics and related materials // *Mater. Sci. Eng. B*. 2003. V. 99, N 1-3. P. 2—5. DOI: 10.1016/S0921-5107(02)00438-5
51. Yin Q. R., Zeng H. R., Yu H. F., Li G. R. Near-field acoustic and piezoresponse microscopy of domain structures in ferroelectric material // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41, N 1. P. 259—270. DOI: 10.1007/s10853-005-7244-2
52. Berth G., Hahn W., Wiedemeier V., Zrenner A., Sanna S., Schmidt W. G. Imaging of the ferroelectric domain structures by confocal Raman spectroscopy // *Ferroelectrics*. 2011. V. 420, N 1. P. 44—48. DOI: 10.1080/00150193.2011.594774
53. Rüsing M., Neufeld S., Brockmeier J., Eigner C., Mackwitz P., Spychala K., Silberhorn C., Schmidt W. G., Berth G., Zrenner A., Sanna S. Imaging of 180° ferroelectric domain walls in uniaxial ferroelectrics by confocal Raman spectroscopy: Unraveling the contrast mechanism // *Phys. Rev. Mater.* 2018. V. 2, N 10. P. 103801. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.103801
54. Dierolf V., Sandmann C., Kim S., Gopalan V., Polgar K. Ferroelectric domain imaging by defect-luminescence microscopy // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93, N 4. P. 2295—2297. DOI: 10.1063/1.1538333
55. Otto T., Grafström S., Chaib H., Eng L. M. Probing the nanoscale electro-optical properties in ferroelectrics // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84, N 7. P. 1168—1170. DOI: 10.1063/1.1647705
56. Pei S.-C., Ho T.-S., Tsai C.-C., Chen T.-H., Ho Y., Huang P.-L., Kung A. H., Huang S.-L. Non-invasive characterization of the domain boundary and structure properties of periodically poled ferroelectrics // *Opt. Express*. 2011. V. 19, N 8. P. 7153. DOI: 10.1364/OE.19.007153
57. Bozhevolnyi S. I., Pedersen K., Skettrup T., Zhang X., Belmonte M. Far- and near-field second-harmonic imaging of ferroelectric domain walls // *Opt. Commun.* 1998. V. 152, N 4-6. P. 221—224. DOI: 10.1016/S0030-4018(98)00176-X
58. Neacsu C. C., van Aken B. B., Fiebig M., Raschke M. B. Second-harmonic near-field imaging of ferroelectric domain structure of YMnO_3 // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 79, N 10. P. 100107. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.100107
59. Sheng Y., Best A., Butt H.-J., Krolkowski W., Arie A., Koynov K. Three-dimensional ferroelectric domain visualization by Čerenkov-type second harmonic generation // *Opt. Express*. 2010. V. 18, N 16. P. 16539. DOI: 10.1364/OE.18.016539
60. Kämpfe T., Reichenbach P., Schröder M., Haußmann A., Eng L. M., Woike T., Soergel E. Optical three-dimensional profiling of charged domain walls in ferroelectrics by Čerenkov second-harmonic generation // *Phys. Rev. B*. 2014. V. 89, N 3. P. 035314. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.035314
61. Cherifi-Hertel S., Bulou H., Hertel R., Taupier G., Dorkenoo K. D., Andreas C., Guyonnet J., Gaponenko I., Gallo K., Paruch P. Non-ising and chiral ferroelectric domain walls revealed by nonlinear optical microscopy // *Nature Commun.* 2017. V. 8, N 1. P. 15768. DOI: 10.1038/ncomms15768
62. Irzhak D. V., Kokhanchik L. S., Punegov D. V., Roshchupkin D. V. Study of the specific features of lithium niobate crystals near the domain walls // *Phys. Solid State*. 2009. V. 51, N 7. P. 1500—1502. DOI: 10.1134/S1063783409070452
63. Tasson M., Legal H., Peuzin J. C., Lissalde F. C. Mécanismes d'orientation de la polarisation spontanée dans le niobate de lithium au voisinage du point de Curie // *Phys. Status Solidi (a)*. 1975. V. 31, N 2. P. 729—737. DOI: 10.1002/pssa.2210310246
64. Ballman A. A., Brown H. Ferroelectric domain reversal in lithium metatantalate // *Ferroelectrics*. 1972. V. 4, N 1. P. 189—194. DOI: 10.1080/00150197208235761
65. Shur V. Y. Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to LiNbO_3 and LiTaO_3 // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41, N 1. P. 199—210. DOI: 10.1007/s10853-005-6065-7
66. Rosenman G., Urenski P., Agronin A., Rosenwaks Y., Molotskii M. Submicron ferroelectric domain structures tailored by high-voltage scanning probe microscopy // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82, N 1. P. 103—105. DOI: 10.1063/1.1534410
67. Shur V. Y., Chezganov D. S., Smirnov M. M., Alikin D. O., Neradovskiy M. M., Kuznetsov D. K. Domain switching by electron beam irradiation of Z^+ -polar surface in Mg-doped lithium niobate // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105, N 5. P. 052908. DOI: 10.1063/1.4891842
68. Kuroda A., Kurimura S., Uesu Y. Domain inversion in ferroelectric $\text{MgO} : \text{LiNbO}_3$ by applying electric fields // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69, N 11. P. 1565—1567. DOI: 10.1063/1.117031
69. Volk T. R., Kokhanchik L. S., Gainutdinov R. V., Bodnarchuk Y. V., Lavrov S. D. Domain formation on the nonpolar lithium niobate surfaces under electron-beam irradiation: A review // *J. Advanced Dielectrics*. 2018. V. 08, N 02. P. 1830001. DOI: 10.1142/S2010135X18300013
70. Makio S., Nitanda F., Ito K., Sato M. Fabrication of periodically inverted domain structures in LiTaO_3 and LiNbO_3 using proton exchange // *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 61, N 26. P. 3077—3079. DOI: 10.1063/1.107990
71. Pendergrass L. L. Ferroelectric microdomain reversal at room temperature in lithium niobate // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 62, N 1. P. 231—236. DOI: 10.1063/1.339186
72. Bermúdez V., Dutta P. S., Serrano M. D., Diéguez E. In situ poling of LiNbO_3 bulk crystal below the Curie temperature by application of electric field after growth // *J. Crystal Growth*. 1996. V. 169, N 2. P. 409—412. DOI: 10.1016/S0022-0248(96)00742-7
73. Malinkovich M. D., Bykov A. S., Kubasov I. V., Kiselev D. A., Ksenich S. V., Zhukov R. N., Temirov A. A., Timushkin N. G., Parkhomenko Y. N. Formation of a bidomain structure in lithium niobate wafers for beta-voltaic alternators // *Russ. Microelectron.* 2016. V. 45, N 8-9. P. 582—586. DOI: 10.1134/S1063739716080096
74. Tasson M., Legal H., Gay J. C., Peuzin J. C., Lissalde F. C. Piezoelectric study of poling mechanism in lithium niobate crystals

- at temperature close to the curie point // *Ferroelectrics*. 1976. V. 13, N 1. P. 479—481. DOI: 10.1080/00150197608236646
75. Luh Y. S., Feigelson R. S., Fejer M. M., Byer R. L. Ferroelectric domain structures in LiNbO_3 single-crystal fibers // *J. Crystal Growth*. 1986. V. 78, N 1. P. 135—143. DOI: 10.1016/0022-0248(86)90510-5
76. Luh Y. S., Fejer M. M., Byer R. L., Feigelson R. S. Stoichiometric LiNbO_3 single-crystal fibers for nonlinear optical applications // *J. Crystal Growth*. 1987. V. 85, N 1-2. P. 264—269. DOI: 10.1016/0022-0248(87)90233-8
77. Bykov A. S., Grigoryan S. G., Zhukov R. N., Kiselev D. A., Ksenich S. V., Kubasov I. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Formation of bidomain structure in lithium niobate plates by the stationary external heating method // *Russ. Microelectron.* 2014. V. 43, N 8. P. 536—542. DOI: 10.1134/S1063739714080034
78. Быков А. С., Григорян С. Г., Жуков Р. Н., Киселев Д. А., Кубасов И. В., Малинкович М. Д., Пархоменко Ю. Н. Формирование бидоменной структуры в пластинах монокристаллических сегнетоэлектриков стационарным распределением температурных полей // *Известия вузов. Материалы электронной техники*. 2013. Т. 16, № 1. С. 11—17.
79. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Ferroelectric domain inversion caused in LiNbO_3 plates by heat treatment // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 50, N 20. P. 1413—1414. DOI: 10.1063/1.97838
80. Barns R. L., Carruthers J. R. Lithium tantalate single crystal stoichiometry // *J. Appl. Crystallogr.* 1970. V. 3, N 5. P. 395—399. DOI: 10.1107/s0021889870006490
81. Fukuma M., Noda J. Li in- and out-diffusion processes in LiNbO_3 // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1981. V. 20, N 10. P. 1861—1865. DOI: 10.1143/JJAP.20.1861
82. Carruthers J. R., Kaminow I. P., Stulz L. W. Diffusion kinetics and optical waveguiding properties of outdiffused layers in lithium niobate and lithium tantalate // *Appl. Opt.* 1974. V. 13, N 10. P. 2333. DOI: 10.1364/AO.13.002333
83. Kaminow I. P., Carruthers J. R. Optical waveguiding layers in LiNbO_3 and LiTaO_3 // *Appl. Phys. Lett.* 1973. V. 22, N 7. P. 326—328. DOI: 10.1063/1.1654657
84. Svaasand L. O., Eriksrud M., Nakken G., Grande A. P. Solid-solution range of LiNbO_3 // *J. Crystal Growth*. 1974. V. 22, N 3. P. 230—232. DOI: 10.1016/0022-0248(74)90099-2
85. Allemann J. A., Xia Y., Morriss R. E., Wilkinson A. P., Eckert H., Speck J. S., Levi C. G., Lange F. F., Anderson S. Crystallization behavior of $\text{Li}_{1-5x}\text{Ta}_{1+x}\text{O}_3$ glasses synthesized from liquid precursors // *J. Mater. Res.* 1996. V. 11, N 09. P. 2376—2387. DOI: 10.1557/JMR.1996.0301
86. Bordui P. F., Norwood R. G., Bird C. D., Carella J. T. Stoichiometry issues in single-crystal lithium tantalate // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 78, N 7. P. 4647—4650. DOI: 10.1063/1.359811
87. Holman R. L. Novel uses of gravimetry in the processing of crystalline ceramics // *In: Processing of Crystalline Ceramics (Materials Science Research, V. 11), H. (III) Palmour, R. F. Davis and T. M. Hare, Eds. New York: Plenum Press, 1978. P. 343—357.*
88. Евланова Н. Ф., Рашкович Л. Н. Влияние отжига на доменную структуру монокристаллов метаниобата лития // *Физика твердого тела*. 1974. Т. 16, № 2. С. 555—557.
89. Evlanova N. L., Rashkovich L. N. Annealing Effect on domain-structure of lithium meta-niobate single-crystals // *Sov. Phys. Solid State*. 1974. V. 16. P. 354
90. Ohnishi N. An etching study on a heat-induced layer at the positive-domain surface of LiNbO_3 // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1977. V. 16, N 6. P. 1069—1070. DOI: 10.1143/JJAP.16.1069
91. Hsu W.-Y., Gupta M. C. Domain inversion in MgO -diffused LiNbO_3 // *Appl. Opt.* 1993. V. 32, N 12. P. 2049. DOI: 10.1364/AO.32.002049
92. Kugel V. D., Rosenman G. Domain inversion in heat-treated LiNbO_3 crystals // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 62, N 23. P. 2902—2904. DOI: 10.1063/1.109191
93. Kugel V. D., Rosenman G. Polarization reversal in LiNbO_3 crystals under asymmetric diffusion conditions // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65, N 19. P. 2398—2400. DOI: 10.1063/1.112687
94. Åhlfeldt H. Single-domain layers formed in heat-treated LiTaO_3 // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 64, N 24. P. 3213—3215. DOI: 10.1063/1.111340
95. Pryakhina V. I., Greshnyakov E. D., Lisjikh B. I., Akhmatkhanov A. R., Alikin D. O., Shur V. Y., Bartasyte A. As-grown domain structure in lithium tantalate with spatially nonuniform composition // *Ferroelectrics*. 2018. V. 525, N 1. P. 47—53. DOI: 10.1080/00150193.2018.1432926
96. Rosenman G., Kugel V. D., Angert N. Domain inversion in LiNbO_3 optical waveguides // *Ferroelectrics*. 1994. V. 157, N 1. P. 111—116. DOI: 10.1080/00150199408229491
97. Kubasov I., Kislyuk A., Ilina T., Shportenko A., Kiselev D., Turutin A., Temirov A., Malinkovich M., Parhomenko Yu. Charged domain walls in reduced bidomain lithium niobate single crystals. 2020. DOI: 10.13140/RG.2.2.15387.00804
98. Yamamoto K., Mizuuchi K., Takeshige K., Sasai Y., Taniuchi T. Characteristics of periodically domain-inverted LiNbO_3 and LiTaO_3 waveguides for second harmonic generation // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 70, N 4. P. 1947—1951. DOI: 10.1063/1.349477
99. Fujimura M., Suhara T., Nishihara H. Ferroelectric-domain inversion induced by SiO_2 cladding for LiNbO_3 waveguide SHG // *Electronics Lett.* 1991. V. 27, N 13. P. 1207. DOI: 10.1049/el:19910752
100. Fujimura M., Suhara T., Nishihara H. LiNbO_3 waveguide SHG devices based on a ferroelectric domain-inverted grating induced by SiO_2 cladding // *Electron. Commun. Jpn. (Pt II: Electronics)*. 1992. V. 75, N 12. P. 40—49. DOI: 10.1002/ecjb.4420751205
101. Webjorn J., Laurell F., Arvidsson G. Blue light generated by frequency doubling of laser diode light in a lithium niobate channel waveguide // *IEEE Photonics Technol. Lett.* 1989. V. 1, N 10. P. 316—318. DOI: 10.1109/68.43360
102. Jackel J. L. Suppression of outdiffusion in titanium diffused LiNbO_3 : A review // *J. Opt. Commun.* 1982. V. 3, N 3. P. 82—85. DOI: 10.1515/JOC.1982.3.3.82
103. Naumova I. I., Evlanova N. F., Gliko O. A., Lavrichev S. V. Czochralski-grown lithium niobate with regular domain structure // *Ferroelectrics*. 1997. V. 190, N 1. P. 107—112. DOI: 10.1080/00150199708014101
104. Kracek F. C. The binary system $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ // *J. Phys. Chem.* 1930. V. 34, N 12. P. 2641—2650. DOI: 10.1021/j150318a001
105. Duan Y., Pfeiffer H., Li B., Romero-Ibarra I. C., Soreacu D. C., Luebke D. R., Halley J. W. CO_2 capture properties of lithium silicates with different ratios of $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$: an ab initio thermodynamic and experimental approach // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15, N 32. P. 13538—13558. DOI: 10.1039/c3cp51659h
106. Migge H. Estimation of free energies for Li_3SiO_6 and Li_4SiO_4 and calculation of the phase diagram of the $\text{Li}-\text{Si}-\text{O}$ system // *J. Nuclear Mater.* 1988. V. 151, N 2. P. 101—107. DOI: 10.1016/0022-3115(88)90061-X
107. Kulkarni N. S., Besmann T. M., Spear K. E. Thermodynamic optimization of lithia-alumina // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91, N 12. P. 4074—4083. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02753.x
108. Zuev M. G. Subsolidus phase relations in the $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ (Nb_2O_5) systems // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. V. 52, N 3. P. 424—426. DOI: 10.1134/S0036023607030217
109. Konar B., Van Ende M.-A., Jung I.-H. Critical evaluation and thermodynamic optimization of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ systems // *Metall. Mater. Trans. B*. 2018. V. 49, N 5. P. 2917—2944. DOI: 10.1007/s11663-018-1349-x
110. Konar B., Kim D.-G., Jung I.-H. Coupled phase diagram experiments and thermodynamic optimization of the binary $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}$ and $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}$ systems and ternary $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}$ system // *Ceram. Int.* 2017. V. 43, N 16. P. 13055—13062. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.06.143
111. Ferriol M., Dakki A., Cohen-Adad M. T., Foulon G., Brenier A., Boulon G. Growth and characterization of MgO -doped single-crystal fibers of lithium niobate in relation to high temperature phase equilibria in the ternary system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MgO}$ // *J. Crystal Growth*. 1997. V. 178, N 4. P. 529—538. DOI: 10.1016/S0022-0248(97)00002-X
112. Caccavale F., Chakraborty P., Mansour I., Gianello G., Mazzoleni M., Elena M. A secondary-ion-mass spectrometry study of magnesium diffusion in lithium niobate // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 76, N 11. P. 7552—7558. DOI: 10.1063/1.357988
113. Bremer T., Hertel P., Oelschig S., Sommerfeldt R., Heiland W. Depth profiling of magnesium- and titanium-doped

- LiNbO₃ waveguides // *Thin Solid Films*. 1989. V. 175. P. 235—239. DOI: 10.1016/0040-6090(89)90833-X
114. Koyama C., Nozawa J., Fujiwara K., Uda S. Effect of point defects on Curie temperature of lithium niobate // *J. Am. Ceram. Soc.* 2017. V. 100, N 3. P. 1118—1124. DOI: 10.1111/jace.14701
115. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Efremov V. V., Kravchenko O. E., Skiba V. I., Sidorov N. V., Efremov I. N. Growth of heavily doped LiNbO₃<Zn> crystals // *Inorganic Mater.* 2015. V. 51, N 4. P. 375—379. DOI: 10.1134/S0020168515040123
116. Paul M., Tabuchi M., West A. R. Defect structure of Ni,Co-doped LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Chem. Mater.* 1997. V. 9, N 12. P. 3206—3214. DOI: 10.1021/cm970511t
117. Grabmaier B. C., Otto F. Growth and investigation of MgO-doped LiNbO₃ // *J. Crystal Growth*. 1986. V. 79, N 1–3. P. 682—688. DOI: 10.1016/0022-0248(86)90537-3
118. Hao L., Li Y., Zhu J., Wu Z., Deng J., Liu X., Zhang W. Fabrication and electrical properties of LiNbO₃/ZnO/n-Si heterojunction // *AIP Advances*. 2013. V. 3, N 4. P. 042106. DOI: 10.1063/1.4800705
119. Gupta V., Bhattacharya P., Yuzyuk Y. I., Katiyar R. S., Tomar M., Sreenivas K. Growth and characterization of c-axis oriented LiNbO₃ film on a transparent conducting Al:ZnO inter-layer on Si // *J. Mater. Res.* 2004. V. 19, N 8. P. 2235—2239. DOI: 10.1557/JMR.2004.0322
120. Lau C.-S., Wei P.-K., Su C.-W., Wang W.-S. Fabrication of magnesium-oxide-induced lithium outdiffusion waveguides // *IEEE Photonics Technol. Lett.* 1992. V. 4, N 8. P. 872—875. DOI: 10.1109/68.149892
121. Ohlendorf G., Richter D., Sauerwald J., Fritze H. High-temperature electrical conductivity and electro-mechanical properties of stoichiometric lithium niobate // *Diffusion Fundamentals*. 2008. V. 8. P. 6.1—6.7. URL: [https://diffusion.uni-leipzig.de/pdf/volume8/diff_fund_8\(2008\)6.pdf](https://diffusion.uni-leipzig.de/pdf/volume8/diff_fund_8(2008)6.pdf)
122. Schmidt R. V., Kaminow I. P. Metal-diffused optical waveguides in LiNbO₃ // *Appl. Phys. Lett.* 1974. V. 25, N 8. P. 458—460. DOI: 10.1063/1.1655547
123. Miyazawa S. Ferroelectric domain inversion in Ti-diffused LiNbO₃ optical waveguide // *J. Appl. Phys.* 1979. V. 50, N 7. P. 4599—4603. DOI: 10.1063/1.3265668
124. Thaniyavarn S., Findakly T., Booher D., Moen J. Domain inversion effects in Ti-LiNbO₃ integrated optical devices // *Appl. Phys. Lett.* 1985. V. 46, N 10. P. 933—935. DOI: 10.1063/1.95825
125. Nozawa T., Miyazawa S. Ferroelectric microdomains in Ti-diffused LiNbO₃ optical devices // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1996. V. 35, N 1R. P. 107—113. DOI: 10.1143/JJAP.35.107
126. Lim E. J., Fejer M. M., Byer R. L. Second-harmonic generation of green light in periodically poled planar lithium niobate waveguide // *Electron. Lett.* 1989. V. 25, N 3. P. 174. DOI: 10.1049/el:19890127
127. Lim E. J., Hertz H. M., Bortz M. L., Fejer M. M. Infrared radiation generated by quasi-phase-matched difference-frequency mixing in a periodically poled lithium niobate waveguide // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 59, N 18. P. 2207—2209. DOI: 10.1063/1.1066071
128. Cao X., Srivastava R., Ramaswamy R. V. Efficient quasi-phase-matched blue second-harmonic generation in LiNbO₃ channel waveguides by a second-order grating // *Opt. Lett.* 1992. V. 17, N 8. P. 592. DOI: 10.1364/OL.17.000592
129. Hua P.-R., Dong J.-J., Ren K., Chen Z.-X. Erasure of ferroelectric domain inversion in Ti-diffused LiNbO₃ optical waveguide by Li-rich vapor-transport equilibration // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 626. P. 203—207. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.001
130. Guenais B., Baudet M., Minier M., Le Cun M. Phase equilibria and curie temperature in the LiNbO_{3-x}TiO₂ system, investigated by DTA and x-ray diffraction // *Mater. Res. Bull.* 1981. V. 16, N 6. P. 643—653. DOI: 10.1016/0025-5408(81)90263-4
131. Bordui P. F., Norwood R. G., Jundt D. H., Fejer M. M. Preparation and characterization of off-congruent lithium niobate crystals // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 71, N 2. P. 875—879. DOI: 10.1063/1.351308
132. Caccavale F., Chakraborty P., Quaranta A., Mansour I., Gianello G., Bosso S., Corsini R., Mussi G. Secondary-ion-mass spectrometry and near-field studies of Ti:LiNbO₃ optical waveguides // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 78, N 9. P. 5345—5350. DOI: 10.1063/1.359713
133. Izquierdo G., West A. R. Phase equilibria in the system Li₂O-TiO₂ // *Mater. Res. Bull.* 1980. V. 15, N 11. P. 1655—1660. DOI: 10.1016/0025-5408(80)90248-2
134. Villafuerte-Castrejon M. E., Aragón-Piña A., Valenzuela R., West A. R. Compound and solid-solution formation in the system Li₂O-Nb₂O₅-TiO₂ // *J. Solid State Chem.* 1987. V. 71, N 1. P. 103—108. DOI: 10.1016/0022-4596(87)90147-2
135. Rice C. E., Holmes R. J. A new rutile structure solid-solution phase in the LiNbO₃-TiO₂ system, and its role in Ti-diffusion into LiNbO₃ // *J. Appl. Phys.* 1986. V. 60, N 11. P. 3836—3839. DOI: 10.1063/1.337777
136. Jackel J. L., Ramaswamy V., Lyman S. P. Elimination of out-diffused surface guiding in titanium-diffused LiNbO₃ // *Appl. Phys. Lett.* 1981. V. 38, N 7. P. 509—511. DOI: 10.1063/1.92433
137. Ranganath T. R., Wang S. Suppression of Li₂O out-diffusion from Ti-diffused LiNbO₃ optical waveguides // *Appl. Phys. Lett.* 1977. V. 30, N 8. P. 376—379. DOI: 10.1063/1.89438
138. Chen B., Pastor A. C. Elimination of Li₂O out-diffusion waveguide in LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Appl. Phys. Lett.* 1977. V. 30, N 11. P. 570—571. DOI: 10.1063/1.89263
139. Baron C., Cheng H., Gupta M. C. Domain inversion in LiTaO₃ and LiNbO₃ by electric field application on chemically patterned crystals // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 481, N 1996. P. 481. DOI: 10.1063/1.116420
140. Burns W. K., Bulmer C. H., West E. J. Application of Li₂O compensation techniques to Ti-diffused LiNbO₃ planar and channel waveguides // *Appl. Phys. Lett.* 1978. V. 33, N 1. P. 70—72. DOI: 10.1063/1.90149
141. Miyazawa S., Guglielmi R., Carencio A. A simple technique for suppressing Li₂O out-diffusion in Ti:LiNbO₃ optical waveguide // *Appl. Phys. Lett.* 1977. V. 31, N 11. P. 742—744. DOI: 10.1063/1.89523
142. Tangonan G. L., Barnoski M. K., Lotspeich J. F., Lee A. High optical power capabilities of Ti-diffused LiTaO₃ waveguide modulator structures // *Appl. Phys. Lett.* 1977. V. 30, N 5. P. 238—239. DOI: 10.1063/1.89348
143. Rice C. E., Jackel J. L. HNbO₃ and HTaO₃: New cubic perovskites prepared from LiNbO₃ and LiTaO₃ via ion exchange // *J. Solid State Chem.* 1982. V. 41, N 3. P. 308—314. DOI: 10.1016/0022-4596(82)90150-5
144. Jackel J. L., Rice C. E. Variation in waveguides fabricated by immersion of LiNbO₃ in AgNO₃ and TiNO₃: The role of hydrogen // *Appl. Phys. Lett.* 1982. V. 41, N 6. P. 508—510. DOI: 10.1063/1.93589
145. Jackel J. L., Rice C. E., Veselka J. J. Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO₃ // *Appl. Phys. Lett.* 1982. V. 41, N 7. P. 607—608. DOI: 10.1063/1.93615
146. Jackel J. L., Rice C. E. Topotactic LiNbO₃ to cubic perovskite structural transformation in LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Ferroelectrics*. 1981. V. 38, N 1. P. 801—804. DOI: 10.1080/00150198108209543
147. Bazzan M., Sada C. Optical waveguides in lithium niobate: Recent developments and applications // *Appl. Phys. Rev.* 2015. V. 2, N 4. P. 040603. DOI: 10.1063/1.4931601
148. Ganshin V. A., Korkishko Y. N. H:LiNbO₃ waveguides: effects of annealing // *Opt. Commun.* 1991. V. 86, N 6. P. 523—530. DOI: 10.1016/0030-4018(91)90156-8
149. Nakamura K., Shimizu H. Ferroelectric inversion layers formed by heat treatment of proton-exchanged LiTaO₃ // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 56, N 16. P. 1535—1536. DOI: 10.1063/1.103213
150. Tourlog A., Nakamura K. Influence of proton-exchange conditions on ferroelectric domain inversion caused in LiTaO₃ crystals // *Proc. IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 1994. P. 222—225. DOI: 10.1109/ISAF.1994.522343
151. Ahlfeldt H., Webjörn J., Arvidsson G., Ahlfeldt H., Webjörn J., Arvidsson G. Periodic domain inversion and generation of blue light in lithium tantalate waveguides // *IEEE Photonics Technol. Lett.* 1991. V. 3, N 7. P. 638—639. DOI: 10.1109/68.87938
152. Mizuuchi K., Yamamoto K. Characteristics of periodically domain-inverted LiTaO₃ // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 72, N 11. P. 5061—5069. DOI: 10.1063/1.352035
153. Mizuuchi K., Yamamoto K., Taniuchi T. Second-harmonic generation of blue light in a LiTaO₃ waveguide // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 58, N 24. P. 2732. DOI: 10.1063/1.104769
154. Mizuuchi K., Yamamoto K., Taniuchi T. Fabrication of first-order periodically domain-inverted structure in LiTaO₃ // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 59, N 13. P. 1538—1540. DOI: 10.1063/1.106275

155. Yamamoto K., Mizuuchi K. Blue-light generation by frequency doubling of a laser diode in a periodically domain-inverted LiTaO₃ waveguide // *IEEE Photonics Technol. Lett.* 1992. V. 4, N 5. P. 435—437. DOI: 10.1109/68.136477
156. Ahlfeldt H., Webjörn J. Single-domain layers formed in multidomain LiTaO₃ by proton exchange and heat treatment // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 64, N 1. P. 7—9. DOI: 10.1063/1.110875
157. Mizuuchi K., Yamamoto K., Sato H. Domain inversion in LiTaO₃ using proton exchange followed by heat treatment // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75, N 3. P. 1311—1318. DOI: 10.1063/1.356409
158. Zhu Y.-Y., Zhu S.-N., Hong J.-F., Ming N.-B. Domain inversion in LiNbO₃ by proton exchange and quick heat treatment // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65, N 5. P. 558—560. DOI: 10.1063/1.112295
159. Zhu S.-N., Zhu Y.-Y., Zhang Z.-Y., Shu H., Hong J.-F., Ge C.-Z., Ming N.-B. The mechanism for domain inversion in LiNbO₃ by proton exchange and rapid heat treatment // *J. Phys.: Condensed Matter.* 1995. V. 7, N 7. P. 1437—1440. DOI: 10.1088/0953-8984/7/7/023
160. Zhang Z.-Y., Zhu Y.-Y., Zhu S.-N., Shu H., Wang H.-F., Hong J.-F., Ge C.-Z., Ming N.-B. Study on the formation mechanism of a complex domain structure in LiNbO₃ // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 77, N 8. P. 4136—4138. DOI: 10.1063/1.359502
161. Zhu Y., Zhu S., Zhang Z., Shu H., Hong J., Ge C., Ming N. Formation of single-domain layers in multidomain LiNbO₃ crystals by proton exchange and quick heat treatment // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 66, N 4. P. 408—409. DOI: 10.1063/1.114038
162. Zhang Z.-Y., Zhu Y.-Y., Zhu S.-N., Ming N.-B. Domain inversion by Li₂O out-diffusion or proton exchange followed by heat treatment in LiTaO₃ and LiNbO₃ // *Phys. Status Solidi (a).* 1996. V. 153, N 1. P. 275—279. DOI: 10.1002/pssa.2211530128
163. Kawaguchi T., Kitayama H., Imaeda M., Fukuda T. Domain-inverted growth of LiNbO₃ films by liquid-phase epitaxy // *J. Crystal Growth.* 1997. V. 178, N 4. P. 524—528. DOI: 10.1016/S0022-0248(97)00003-1
164. Tamada H., Yamada A., Saitoh M. LiNbO₃ thin-film optical waveguide grown by liquid phase epitaxy and its application to second-harmonic generation // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 70, N 5. P. 2536—2541. DOI: 10.1063/1.349409
165. Ming N.-B., Hong J.-F., Feng D. The growth striations and ferroelectric domain structures in Czochralski-grown LiNbO₃ single crystals // *J. Mater. Sci.* 1982. V. 17, N 6. P. 1663—1670. DOI: 10.1007/BF00540793
166. Bender G., Meisen S., Herres N., Wild C., Koidl P. Deformation-induced ferroelectric domain pinning in chromium doped LiNbO₃ // *J. Crystal Growth.* 1995. V. 152, N 4. P. 307—313. DOI: 10.1016/0022-0248(95)00150-6
167. Uda S., Tiller W. A. The influence of an interface electric field on the distribution coefficient of chromium in LiNbO₃ // *J. Crystal Growth.* 1992. V. 121, N 1-2. P. 93—110. DOI: 10.1016/0022-0248(92)90179-M
168. Bermúdez V., Callejo D., Caccavale F., Segato F., Agulló-Rueda F., Diéguez E. On the compositional nature of bulk doped periodic poled lithium niobate crystals // *Solid State Commun.* 2000. V. 114, N 10. P. 555—559. DOI: 10.1016/S0038-1098(00)00086-7
169. Bermúdez V., Serrano M. D., Dutta P. S., Diéguez E. On the opposite domain nature of Er-doped lithium niobate crystals // *Solid State Commun.* 1999. V. 109, N 9. P. 605—609. DOI: 10.1016/S0038-1098(98)00589-4
170. Capmany J., Montoya E., Bermúdez V., Callejo D., Diéguez E., Bausá L. E. Self-frequency doubling in Yb³⁺ doped periodically poled LiNbO₃:MgO bulk crystal // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 76, N 11. P. 1374—1376. DOI: 10.1063/1.126036
171. Chen J., Zhou Q., Hong J. F., Wang W. S., Ming N. B., Feng D., Fang C. G. Influence of growth striations on para-ferroelectric phase transitions: Mechanism of the formation of periodic laminar domains in LiNbO₃ and LiTaO₃ // *J. Appl. Phys.* 1989. V. 66, N 1. P. 336—341. DOI: 10.1063/1.343879
172. Sorokin N. G., Antipov V. V., Blistanov A. A. The regular domain structure in LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Ferroelectrics.* 1995. V. 167, N 1. P. 267—274. DOI: 10.1080/00150199508232322
173. Antipov V. V., Bykov A. S., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Formation of bidomain structure in lithium niobate single crystals by electrothermal method // *Ferroelectrics.* 2008. V. 374, N 1. P. 65—72. DOI: 10.1080/00150190802427127
174. Miyazawa S. Response to “Comment on ‘Domain inversion effects in Ti-LiNbO₃ integrated optical devices’” // *Appl. Phys. Lett.* 1986. V. 48, N 16. P. 1104—1105. DOI: 10.1063/1.96612
175. Glass A. M. Dielectric, thermal, and pyroelectric properties of ferroelectric LiTaO₃ // *Phys. Rev.* 1968. V. 172, N 2. P. 564—571. DOI: 10.1103/PhysRev.172.564
176. Savage A. Pyroelectricity and spontaneous polarization in LiNbO₃ // *J. Appl. Phys.* 1966. V. 37, N 8. P. 3071—3072. DOI: 10.1063/1.1703164
177. Seibert H., Sohler W. Ferroelectric microdomain reversal on Y-cut LiNbO₃ surfaces // *Proc. SPIE, Physical Concepts of Materials for Novel Optoelectronic Device Applications II: Device Physics and Applications.* 1991. V. 1362. P. 370. DOI: 10.1117/12.24553
178. Pendergrass L. L. Ferroelectric Microdomains in Lithium Niobate // *IEEE Ultrasonics Symposium,* 1987. P. 231—236. DOI: 10.1109/ULTSYM.1987.198960
179. Jorgensen P. J., Bartlett R. W. High temperature transport processes in lithium niobate // *J. Phys. Chem. Solids.* 1969. V. 30, N 12. P. 2639—2648. DOI: 10.1016/0022-3697(69)90037-7
180. Tomeno I., Matsumura S. Elastic and dielectric properties of LiNbO₃ // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1987. V. 56, N 1. P. 163—177. DOI: 10.1143/JPSJ.56.163
181. Peuzin J. C. Comment on “Domain inversion effects in Ti-LiNbO₃ integrated optical devices” (Appl. Phys. Lett. 1985. V. 46. P. 933) // *Appl. Phys. Lett.* 1986. V. 48, N 16. P. 1104. DOI: 10.1063/1.97016
182. Huanosta A., West A. R. The electrical properties of ferroelectric LiTaO₃ and its solid solutions // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 61, N 12. P. 5386—5391. DOI: 10.1063/1.338279
183. Choi J. K., Auh K. H. Stress induced domain formation in LiNbO₃ single crystals // *J. Mater. Sci.* 1996. V. 31, N 3. P. 643—647. DOI: 10.1007/BF00367880
184. Lehnert H., Boysen H., Frey F., Hewat A., Radaelli P. A neutron powder investigation of the high-temperature structure and phase transition in stoichiometric LiNbO₃ // *Zeitschrift für Kristallographie — Crystalline Materials.* 1997. V. 212, N 10. DOI: 10.1524/zkri.1997.212.10.712
185. Sugii K., Fukuma M., Iwasaki H. A study on titanium diffusion into LiNbO₃ waveguides by electron probe analysis and X-ray diffraction methods // *J. Mater. Sci.* 1978. V. 13, N 3. P. 523—533. DOI: 10.1007/BF00541802
186. Chen F., Kong L., Song W., Jiang C., Tian S., Yu F., Qin L., Wang C., Zhao X. The electromechanical features of LiNbO₃ crystal for potential high temperature piezoelectric applications // *J. Materials.* 2019. V. 5, N 1. P. 73—80. DOI: 10.1016/j.jmat.2018.10.001
187. Nye J. F. *Physical Properties of Crystals.* Oxford: Clarendon Press, 1985. 352 p.
188. Rice C. E. The structure and properties of Li_{1-x}H_xNbO₃ // *J. Solid State Chem.* 1986. V. 64, N 2. P. 188—199. DOI: 10.1016/0022-4596(86)90138-6
189. Ahlfeldt H., Webjörn J., Thomas P. A., Teat S. J. Structural and optical properties of annealed proton-exchanged waveguides in z-cut LiTaO₃ // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 77, N 9. P. 4467—4476. DOI: 10.1063/1.359477
190. Ueda T., Takai Y., Shimizu R., Yagyu H., Matsushima T., Souma M. Cross-sectional transmission electron microscopic observation of etch hillocks and etch pits in LiTaO₃ single crystal // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2000. V. 39, N 3A. P. 1200—1202. DOI: 10.1143/JJAP.39.1200
191. Malovichko G., Cerclier O., Estienne J., Grachev V., Kokanyan E., Boulesteix C. Lattice constants of K- and Mg-doped LiNbO₃. Comparison with nonstoichiometric lithium niobate // *J. Phys. Chem. Solids.* 1995. V. 56, N 9. P. 1285—1289. DOI: 10.1016/0022-3697(95)00058-5
192. Nakamura K., Fukazawa K., Yamada K., Saito S. An ultrasonic transducer for second imaging using a LiNbO₃ plate with a local ferroelectric inversion layer // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* 2006. V. 53, N 3. P. 651—655. DOI: 10.1109/TUFFC.2006.1610575
193. Huang L., Jaeger N. A. F. Discussion of domain inversion in LiNbO₃ // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65, N 14. P. 1763—1765. DOI: 10.1063/1.112911

194. Mizuuchi K., Yamamoto K., Sato H. Fabrication of periodic domain inversion in an x-cut LiTaO₃ // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 62, N 16. P. 1860—1862. DOI: 10.1063/1.109524
195. Gureev M. Y., Tagantsev A. K., Setter N. Head-to-head and tail-to-tail 180° domain walls in an isolated ferroelectric // *Phys. Rev. B* 2011. V. 83, N 18. P. 184104. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.184104
196. Wan Z., Xi Y., Wang Q., Lu Y., Zhu Y., Ming N. Growth of LiNbO₃ crystal with periodic ferroelectric domain structure by current-induction and its acoustic application // *Ferroelectrics*. 2001. V. 252, N 1. P. 273—280. DOI: 10.1080/00150190108016266
197. Xi Y., Cross L. E. Lithium niobate bicrystal // *Ferroelectrics*. 1981. V. 38, N 1. P. 829—832. DOI: 10.1080/00150198108209550
198. Smits J. G., Dalke S. I., Cooney T. K. The constituent equations of piezoelectric bimorphs // *Sensors and Actuators A: Phys.* 1991. V. 28, N 1. P. 41—61. DOI: 10.1016/0924-4247(91)80007-C
199. Smits J. G., Ballato A. Dynamic admittance matrix of piezoelectric cantilever bimorphs // *J. Microelectromechanical Systems*. 1994. V. 3, N 3. P. 105—112. DOI: 10.1109/84.311560
200. Goli J., Smits J. G., Ballato A. Dynamic bimorph matrix of end-loaded bimorphs // *Proc. IEEE International Frequency Control Symposium (49th Annual Symposium)*, 1995. P. 794—797. DOI: 10.1109/FREQ.1995.484086
201. Malinkovich M. D., Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Turutin A. V., Bykov A. S., Kiselev D. A., Temirov A. A., Zhukov R. N., Sobolev N. A., Teixeira B. M. S., Parkhomenko Y. N. Modelling of vibration sensor based on bimorph structure // *J. Nano-Electron. Phys.* 2019. V. 11, N 2. P. 02033-1—02033-8. DOI: 10.21272/jnep.11(2).02033
202. Uchino K. Piezoelectric ceramics for transducers / In: *Ultrasonic Transducers*, K. Nakamura (Ed.) Cambridge: Woodhead Publishing, 2012. P. 70—116. DOI: 10.1533/9780857096302.170
203. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Bending vibrator consisting of a LiNbO₃ plate with a ferroelectric inversion layer // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26, N S2. P. 198. DOI: 10.7567/JJAPS.26S2.198
204. Kubasov I. V., Popov A. V., Bykov A. S., Temirov A. A., Kislyuk A. M., Zhukov R. N., Kiselev D. A., Chichkov M. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Yu. N. Deformation anisotropy of Y+128°-cut single crystalline bidomain wafers of lithium niobate // *Russ. Microelectron.* 2017. V. 46, N 8. P. 557—563. DOI: 10.1134/S1063739717080108
205. Warner A. W., Onoe M., Coquin G. A. determination of elastic and piezoelectric constants for crystals in class (3m) // *J. Acoust. Soc. Am.* 1967. V. 42, N 6. P. 1223—1231. DOI: 10.1121/1.1910709
206. Nakamura K., Nakamura T., Yamada K. Torsional actuators using LiNbO₃ plates with an inversion layer // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993. V. 32, N 5B. P. 2415—2417. DOI: 10.1143/JJAP.32.2415
207. Buryy O., Sugak D., Syvorotka I., Yakhnevych U., Suhak Y., Ubizskii S., Fritze H. Simulation, making and testing of the actuator of precise positioning based on the bimorph plate of lithium niobate // *IEEE XVth International Conference on the Perspective Technologies and Methods in MEMS Design (MEMSTECH)*, 2019. P. 148—152. DOI: 10.1109/MEMSTECH.2019.8817401
208. Kawamata A., Hosaka H., Morita T. Non-hysteresis and perfect linear piezoelectric performance of a multilayered lithium niobate actuator // *Sensors and Actuators A: Phys.* 2007. V. 135, N 2. P. 782—786. DOI: 10.1016/j.sna.2006.08.025
209. Nakamura K., Shimizu H. Hysteresis-free piezoelectric actuators using LiNbO₃ plates with a ferroelectric inversion layer // *Ferroelectrics*. 1989. V. 93, N 1. P. 211—216. DOI: 10.1080/00150198908017348
210. Ueda M., Sawada H., Tanaka A., Wakatsuki N. Piezoelectric actuator using a LiNbO₃ bimorph for an optical switch // *IEEE Symposium on Ultrasonics*, 1990. P. 1183—1186. DOI: 10.1109/ULTSYM.1990.171548
211. Nakamura K., Kurosawa Y., Ishikawa K. Tunable optical filters using a LiNbO₃ torsional actuator with a Fabry-Perot etalon // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 68, N 20. P. 2799—2800. DOI: 10.1063/1.116611
212. Nakamura K. Piezoelectric applications of ferroelectric single crystals // *Proc. 13th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 2002. P. 389—394. DOI: 10.1109/ISAF.2002.1195950
213. Blagov A. E., Bykov A. S., Kubasov I. V., Malinkovich M. D., Pisarevskii Y. V., Targonskii A. V., Eliovich I. A., Kovalchuk M. V. An electromechanical x-ray optical element based on a hysteresis-free monolithic bimorph crystal // *Instruments and Experimental Techniques*. 2016. V. 59, N 5. DOI: 10.1134/S0020441216050043
214. Blagov A. E., Kulikov A. G., Marchenkov N. V., Pisarevsky Y. V., Kovalchuk M. V. Bimorph actuator: a new instrument for time-resolved x-ray diffraction and spectroscopy // *Experimental Techniques*. 2017. V. 41, N 5. P. 517—523. DOI: 10.1007/s40799-017-0194-1
215. Kulikov A., Blagov A., Marchenkov N., Targonsky A., Eliovich Y., Pisarevsky Y., Kovalchuk M. LiNbO₃-based bimorph piezoactuator for fast X-ray experiments: Static and quasistatic modes // *Sensors and Actuators A: Phys.* 2019. V. 291. P. 68—74. DOI: 10.1016/j.sna.2019.03.041
216. Marchenkov N., Kulikov A., Targonsky A., Eliovich Y., Pisarevsky Y., Seregin A., Blagov A., Kovalchuk M. LiNbO₃-based bimorph piezoactuator for fast X-ray experiments: Resonant mode // *Sensors and Actuators A: Phys.* 2019. V. 293. P. 48—55. DOI: 10.1016/j.sna.2019.04.028
217. Пат. 196011 (РФ). Трехкоординатное устройство позиционирования / И. В. Кубасов, А. М. Кислюк, А. В. Турутин, А. А. Темиров, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко, А. А. Полисан, 2019.
218. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Turutin A. V., Temirov A. A., Ksenich S. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Use of ferroelectric single-crystal bimorphs for precise positioning in scanning probe microscope // *Microscopy and Microanalysis*. 2020. V. 26. DOI: 10.1017/S1431927620023417
219. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Turutin A. V., Shportenko A. S., Temirov A. A., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Cell stretcher based on single-crystal bimorph piezoelectric actuators // *Microscopy and Microanalysis*. 2020. V. 26. DOI: 10.1017/S1431927620022746
220. Uchino K. *Advanced piezoelectric materials*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2010. 848 p. DOI: 10.1533/9781845699758
221. Ma T., Wang J., Du J., Yuan L., Zhang Z., Zhang C. Effect of the ferroelectric inversion layer on resonance modes of LiNbO₃ thickness-shear mode resonators // *Appl. Phys. Express*. 2012. V. 5, N 11. P. 116501. DOI: 10.1143/APEX.5.116501
222. Kugel V. D., Rosenman G., Shur D. Piezoelectric properties of bidomain LiNbO₃ crystals // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 78, N 9. P. 5592—5596. DOI: 10.1063/1.359681
223. Huang D., Yang J. Flexural vibration of a lithium niobate piezoelectric plate with a ferroelectric inversion layer // *Mech. Adv. Mater. Struct.* 2020. V. 27, N 10. P. 831—839. DOI: 10.1080/15376494.2018.1500664
224. Nakamura K., Tourlog A. Propagation characteristics of leaky surface acoustic waves and surface acoustic waves on LiNbO₃ substrates with a ferroelectric inversion layer // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1995. V. 34, N 9B. P. 5273—5275. DOI: 10.1143/JJAP.34.5273
225. Nakamura K., Fukazawa K., Yamada K., Saito S. Broad-band ultrasonic transducers using a LiNbO₃ plate with a ferroelectric inversion layer // *IEEE Tran. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*. 2003. V. 50, N 11. P. 1558—1562. DOI: 10.1109/TUFFC.2003.1251139
226. Wang Z., Zhao M., Yang J. A piezoelectric gyroscope with self-equilibrated coriolis force based on overtone thickness-shear modes of a lithium niobate plate with an inversion layer // *IEEE Sensors J.* 2014. P. 1—1. DOI: 10.1109/JSEN.2014.2366235
227. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Temirov A. A., Ksenich S. V., Kiselev D. A., Bykov A. S., Parkhomenko Y. N. A novel vibration sensor based on bidomain lithium niobate crystal // *Acta Phys. Polonica A*. 2018. V. 134, N 1. P. 106—108. DOI: 10.12693/APhysPolA.134.106
228. Burdin D. A., Chashin D. V., Ekonomov N. A., Fetisov Y. K., Stashkevich A. A. High-sensitivity dc field magnetometer using nonlinear resonance magnetolectric effect // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 405. P. 244—248. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.12.079
229. Vidal J. V., Turutin A. V., Kubasov I. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Kobeleva S. P., Kholkin A. L., Sobolev N. A. Equivalent magnetic noise in magnetolectric laminates comprising bidomain LiNbO₃ crystals // *IEEE Trans. Ultrason. Ferro-*

electr. Freq. Control. 2017. V. 64, N 7. P. 1102—1119. DOI: 10.1109/TUFFC.2017.2694342

230. Turutin A. V., Vidal J. V., Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Kobeleva S. P., Kholkin A. L., Sobolev N. A. Low-frequency magnetic sensing by magnetoelectric metglas/bidomain LiNbO₃ long bars // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51, N 21. P. 214001. DOI: 10.1088/1361-6463/aabda4

231. Bichurin M. I., Sokolov O. V., Leontiev V. S., Petrov R. V., Tatarenko A. S., Semenov G. A., Ivanov S. N., Turutin A. V., Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Kholkin A. L., Sobolev N. A. Magnetolectric effect in the bidomain lithium niobate/nickel/metglas gradient structure // Phys. Status Solidi (B). 2020. V. 257, N 3. DOI: 10.1002/pssb.201900398

232. Parkhomenko Y. N., Sobolev N. A., Kislyuk A. M., Kholkin A. L., Malinkovich M. D., Turutin A. V., Kobeleva S. P., Vidal J. V., Pakhomov O. V., Kubasov I. V. Magnetolectric metglas/bidomain y + 140°-cut lithium niobate composite for sensing fT magnetic fields // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 112, N 26. P. 262906. DOI: 10.1063/1.5038014

233. Пат. 188677 (РФ). Магнитоэлектрический сенсор магнитных полей / А. В. Турутин, И. В. Кубасов, А. М. Кислюк, М. Д. Малинкович, С. П. Кобелева, Ю. Н. Пархоменко, Н. А. Соболев, 2019.

234. Turutin A. V., Vidal J. V., Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Kiselev D. A., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Kobeleva

S. P., Kholkin A. L., Sobolev N. A. Highly sensitive magnetic field sensor based on a metglas/bidomain lithium niobate composite shaped in form of a tuning fork // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 486. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.04.061

235. Vidal J. V., Turutin A. V., Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Kobeleva S. P., Pakhomov O. V., Sobolev N. A., Kholkin A. L. Low-frequency vibration energy harvesting with bidomain LiNbO₃ single crystals // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2019. V. 66, N 9. P. 1480—1487. DOI: 10.1109/TUFFC.2019.2908396

236. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Temirov A. A., Ksenich S. V., Kiselev D. A., Bykov A. S., Parkhomenko Y. N. Vibrational power harvester based on lithium niobate bidomain plate // Acta Phys. Polonica A. 2018. V. 134, N 1. P. 90—92. DOI: 10.12693/APhysPolA.134.90

237. Vidal J. V., Turutin A. V., Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Kiselev D. A., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Kobeleva S. P., Sobolev N. A., Kholkin A. L. Dual vibration and magnetic energy harvesting with bidomain LiNbO₃ based composite // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2020. V. 67, N 6. P. 1219—1229. DOI: 10.1109/TUFFC.2020.2967842

238. Пат. 2643151 (РФ). Радиоизотопный механо-электрический генератор / М. Д. Малинкович, А. С. Быков, Р. Н. Жуков, И. В. Кубасов, Ю. Н. Пархоменко, Д. А. Киселев, А. А. Полисан, А. А. Темиров, С. В. Ксенич, 2016.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания (фундаментальные исследования, проект № 0718–2020–0031 «Новые магнитоэлектрические композитные материалы на основе оксидных сегнетоэлектриков с упорядоченной доменной структурой: получение и свойства».

Авторы благодарят Российский научный фонд за финансовую поддержку в части подготовки глав обзора, посвященных прикладному применению бидоменных кристаллов, оказанную в рамках проекта № 19–19–00626 «Разработка высокоскоростного сканирующего ион-проводящего микроскопа для изучения динамических процессов мембран живых клеток».

Статья поступила в редакцию 14 марта 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 1, pp. 5—56. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-1-5-56

Bidomain ferroelectric crystals: properties and prospects of application

I. V. Kubasov^{1,§}, A. M. Kislyuk¹, A. V. Turutin¹, M. D. Malinkovich¹, Yu. N. Parkhomenko^{1,2}

¹ National University of Science and Technology MISiS,
4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

² JSC “Giredmet”, 2 Electrodnaya Str., Moscow 111524, Russia

Abstract. Lithium niobate (LiNbO₃) and lithium tantalate (LiTaO₃) are among the most important and most widely used materials of coherent and nonlinear optics, as well as acoustics. High degree of uniformity and reproducibility has become the foundation of technology for manufacturing high-quality crystals, absorbed by many suppliers around the world. However, the above areas do not limit the use of LiNbO₃ and LiTaO₃ due to their unique piezoelectric and ferroelectric properties. One promising application of crystals is the design of electromechanical transducers for precision sensors and actuators. In this

Information about authors:

Ilya V. Kubasov^{1,§}: Assistant (ilya.kubasov@misis.ru); **Alexander M. Kislyuk**¹: 1st category Engineer (akislyuk94@gmail.com); **Andrey V. Turutin**¹: 1st category Engineer (aturutin92@gmail.com); **Mikhail D. Malinkovich**¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor (malinkovich@yandex.ru); **Yuriy N. Parkhomenko**^{1,2}: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Head of the Department of Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics (parkh@rambler.ru)

§ Corresponding author

respect, the high thermal stability of the piezoelectric and mechanical properties, the lack of hysteresis and creep make it possible to create electromechanical converters with wide operating temperature range, that is beyond the capability of commonly used ferroelectric ceramics. The main advantage of LiNbO_3 and LiTaO_3 over other single-crystal piezoelectrics is ferroelectric domain structure regulation toward targeted impact on the device characteristics. One of the most striking examples of electromechanical transducer design through domain engineering is the formation of a so-called bidomain ferroelectric structure in crystal. It represents a single-crystalline plate with two macrodomains with opposite directions of spontaneous polarization vectors separated by a charged domain wall. High switching fields make inversion domains stable at temperatures up to 1000 °C. This review summarizes the main achievements in the formation of bidomain structure and near surface inversion domains in LiNbO_3 and LiTaO_3 crystals. We present the domain structure virtualization methods in crystals and non-destructive methods for controlling the domain boundary position. The report contains a comparative analysis of the methods for forming inversion domains in crystals, and the patterns and technological control methods of the domain structure are discussed. The basic physical models have been proposed in the literature to explain the effect of the inversion domains formation. In the present paper we outline what one sees as strengths and weaknesses of these models. The strategies of crystallographic cut selection to create devices based on bidomain crystals are briefly discussed. We provide examples of the implementation of devices based on bidomain crystals such as actuators, sensors, acoustic transducers, and waste energy collection systems.

Keywords: lithium niobate, lithium tantalate, bidomain crystal, diffusion annealing, crystal cut, actuators, sensors, magnetolectric effect, piezoelectricity, uniaxial ferroelectric, inversion domain

References

- Wong K. K. (Ed.) Properties of Lithium Niobate. London: The Institution of Electrical Engineers, 2002. 429 p.
- Volk T., Wöhlecke M. Lithium Niobate, vol. 115. Berlin; Heidelberg: Springer, 2008. DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0
- Wooten E. L., Kissa K. M., Yi-Yan A., Murphy E. J., Lafaw D. A., Hallemeier P. F., Maack D., Attanasio D. V., Fritz D. J., McBrien G. J., Bossi D. E. A review of lithium niobate modulators for fiber-optic communications systems. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 2000, vol. 6, no. 1, pp. 69—82. DOI: 10.1109/2944.826874
- Turner R. C., Fuierer P. A., Newnham R. E., Shrout T. R. Materials for high temperature acoustic and vibration sensors: A review. *Appl. Acoust.*, 1994, vol. 41, no. 4, pp. 299—324. DOI: 10.1016/0003-682X(94)90091-4
- Ruppel C. C. W. Acoustic Wave Filter Technology. A Review. *IEEE Tran. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 2017, vol. 64, no. 9, pp. 1390—1400. DOI: 10.1109/TUFFC.2017.2690905
- Passaro V. M. N., Magno F. Holographic gratings in photorefractive materials: A review. *Laser Physics*, 2007, vol. 17, no. 3, pp. 231—243. DOI: 10.1134/S1054660X07030012
- Kwak C. H., Kim G. Y., Javidi B. Volume holographic optical encryption and decryption in photorefractive LiNbO_3 : Fe crystal. *Opt. Commun.*, 2019, vol. 437, pp. 95—103. DOI: 10.1016/j.optcom.2018.12.049
- Chauvet M., Henrot F., Bassignot F., Devaux F., Gauthier-Manuel L., Pêcheur V., Maillotte H., Dahmani B. High efficiency frequency doubling in fully diced LiNbO_3 ridge waveguides on silicon. *J. Optics*, 2016, vol. 18, no. 8, p. 085503. DOI: 10.1088/2040-8978/18/8/085503
- Tomita I. Highly efficient cascaded difference-frequency generation in periodically poled LiNbO_3 devices with resonators. *IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng.*, 2018, vol. 13, no. 8, pp. 1214—1215. DOI: 10.1002/tee.22687
- Sharapova P. R., Luo K. H., Herrmann H., Reichelt M., Meier T., Silberhorn C. Toolbox for the design of LiNbO_3 -based passive and active integrated quantum circuits. *New J. Phys.*, 2017, vol. 19, no. 12, p. 123009. DOI: 10.1088/1367-2630/aa9033
- Zaltron A., Bettella G., Pozza G., Zamboni R., Ciampolillo M., Argiolas N., Sada C., Kroesen S., Esseling M., Denz C. Integrated optics on Lithium Niobate for sensing applications. *Proc. SPIE. Optical Sensors*, 2015, vol. 9506, p. 950608. DOI: 10.1117/12.2178457
- Janaideh M. Al, Rakheja S., Su C.-Y. Experimental characterization and modeling of rate-dependent hysteresis of a piezoelectric actuator. *Mechatronics*, 2009, vol. 19, no. 5, pp. 656—670. DOI: 10.1016/j.mechatronics.2009.02.008
- Devasia S., Eleftheriou E., Moheimani S. O. R. A Survey of control issues in nanopositioning. *IEEE Trans. Control Syst. Technol.*, 2007, vol. 15, no. 5, pp. 802—823. DOI: 10.1109/TCST.2007.903345
- Hall D. A. Nonlinearity in piezoelectric ceramics. *J. Mater. Sci.*, 2001, vol. 36, no. 19, pp. 4575—4601. DOI: 10.1023/A:1017959111402
- Zhou D., Kamlah M. Room-temperature creep of soft PZT under static electrical and compressive stress loading. *Acta Mater.*, 2006, vol. 54, no. 5, pp. 1389—1396. DOI: 10.1016/j.actamat.2005.11.010
- Zhao X., Zhang C., Liu H., Zhang G., Li K. Analysis of Hysteresis-Free Creep of the Stack Piezoelectric Actuator. *Math. Probl. Eng.*, 2013, vol. 2013, pp. 1—10. DOI: 10.1155/2013/187262
- Croft D., Shed G., Devasia S. Creep, hysteresis, and vibration compensation for piezoactuators: atomic force microscopy application. *J. Dynamic Systems, Measurement and Control*, 2001, vol. 123, no. 1, pp. 35—43. DOI: 10.1115/1.1341197
- Rosenman G., Kugel V. D., Shur D. Diffusion-induced domain inversion in ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 1995, vol. 172, no. 1, pp. 7—18. DOI: 10.1080/00150199508018452
- Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Turutin A. V., Bykov A. S., Kiselev D. A., Temirov A. A., Zhukov R. N., Sobolev N. A., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Low-frequency vibration sensor with a sub-nm sensitivity using a bidomain lithium niobate crystal. *Sensors*, 2019, vol. 19, no. 3, p. 614. DOI: 10.3390/s19030614
- Palatnikov M. N., Sandler V. A., Sidorov N. V., Makarova O. V., Manukovskaya D. V. Conditions of application of LiNbO_3 based piezoelectric resonators at high temperatures. *Phys. Lett. A*, 2020, vol. 384, no. 14, p. 126289. DOI: 10.1016/j.physleta.2020.126289
- Islam M. S., Beamish J. Piezoelectric creep in LiNbO_3 , PMN-PT and PZT-5A at low temperatures. *J. Appl. Phys.*, 2019, vol. 126, no. 20, p. 204101. DOI: 10.1063/1.5119351
- Nakamura K., Shimizu H. Local domain inversion in ferroelectric crystals and its application to piezoelectric devices. *Proc. IEEE Ultrasonics Symposium*, pp. 309—318. DOI: 10.1109/ULTSYM.1989.67000
- Nakamura K. antipolarity domains formed by heat treatment of ferroelectric crystals and their applications. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, vol. 31, no. S1, p. 9. DOI: 10.7567/JJAPS.31S1.9
- Zhang Z.-Y., Zhu Y., Wang H., Wang L., Zhu S., Ming N. Domain inversion in LiNbO_3 and LiTaO_3 induced by proton exchange. *Phys. B: Condensed Matter*, 2007, vol. 398, no. 1, pp. 151—158. DOI: 10.1016/j.physb.2007.05.011
- Kuzminov Yu. S. *Niobat i tantalat litiya: materialy dlya nelineinoi optiki* [Niobate and lithium tantalate: materials for nonlinear optics]. Moscow: Nauka, 1975, 224 p. (In Russ.)
- Weis R. S., Gaylord T. K. Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure. *Appl. Phys. A.: Solids and Surfaces*, 1985, vol. 37, no. 4, pp. 191—203. DOI: 10.1007/BF00614817
- Toyoura K., Ohta M., Nakamura A., Matsunaga K. First-principles study on phase transition and ferroelectricity in lithium niobate and tantalate. *J. Appl. Phys.*, 2015, vol. 118, no. 6, p. 064103. DOI: 10.1063/1.4928461
- Zhang Z.-G., Abe T., Moriyoshi C., Tanaka H., Kuroiwa Y. Synchrotron-radiation X-ray diffraction evidence of the emergence of ferroelectricity in LiTaO_3 by ordering of a disordered Li ion in the polar direction. *Appl. Phys. Express*, 2018, vol. 11, no. 7, p. 071501. DOI: 10.7567/APEX.11.071501

29. Sanna S., Schmidt W. G. Lithium niobate X-cut, Y-cut, and Z-cut surfaces from ab initio theory. *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 81, no. 21, p. 214116. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.214116
30. IEEE 176–1987 Standard on Piezoelectricity. New York: IEEE, 1988. DOI: 10.1109/IEEESTD.1988.79638
31. Abrahams S. C., Buehler E., Hamilton W. C., Laplaca S. J. Ferroelectric lithium tantalate – 3. Temperature dependence of the structure in the ferroelectric phase and the para-electric structure at 940 K. *J. Phys. Chem. Solids*, 1973, vol. 34, no. 3, pp. 521–532. DOI: 10.1016/0022-3697(73)90047-4
32. Nakamura K., Hosoya M., Shimizu H. estimation of thickness of ferroelectric inversion layers in LiTaO₃ plates by measuring piezoelectric responses. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1990, vol. 29, no. S1, p. 95. DOI: 10.7567/JJAPS.29S1.95
33. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Partial domain inversion in LiNbO₃ plates and its applications to piezoelectric devices. *IEEE Ultrasonics Symposium*, 1986, pp. 719–722. DOI: 10.1109/ULTSYM.1986.198828
34. Boyd G. D., Miller R. C., Nassau K., Bond W. L., Savage A. LiNbO₃: an efficient phase matchable nonlinear optical material. *Appl. Phys. Lett.*, 1964, vol. 5, no. 11, pp. 234–236. DOI: 10.1063/1.1723604
35. Kugel V. D., Rosenman G. Ferroelectric domain switching in heat-treated LiNbO₃ crystals. *Ferroelectrics Lett. Section*, 1993, vol. 15, no. 3–4, pp. 55–60. DOI: 10.1080/07315179308204239
36. Malinkovich M. D., Kubasov I. V., Temirov A. A., Kislyuk A. M., Ignatieva Ya. V., Goncharova Yu. V., Jachalke S., Stöcker H., Parkhomenko Yu. N. Pyroelectric properties of bidomain crystals of lithium niobate. *Fundamental'nye problemy radioelektronnogo priborostroeniya*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 426–429. (In Russ.)
37. Nassau K., Levinstein H. J., Loiacono G. M. The domain structure and etching of ferroelectric lithium niobate. *Appl. Phys. Lett.*, 1965, vol. 6, no. 11, pp. 228–229. DOI: 10.1063/1.1754147
38. Yamada T., Niizeki N., Toyoda H. Piezoelectric and elastic properties of lithium niobate single crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1967, vol. 6, no. 2, pp. 151–155. DOI: 10.1143/JJAP.6.151
39. Sones C. L., Mailis S., Brocklesby W. S., Eason R. W., Owen J. R. Differential etch rates in z-cut LiNbO₃ for variable HF/HNO₃ concentrations. *J. Mater. Chem.*, 2002, vol. 12, no. 2, pp. 295–298. DOI: 10.1039/b106279b
40. Webjorn J., Laurell F., Arvidsson G. Fabrication of periodically domain-inverted channel waveguides in lithium niobate for second harmonic generation. *J. Lightwave Technology*, 1989, vol. 7, no. 10, pp. 1597–1600. DOI: 10.1109/50.39103
41. Niizeki N., Yamada T., Toyoda H. Growth ridges, etched hillocks, and crystal structure of lithium niobate. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1967, vol. 6, no. 3, pp. 318–327. DOI: 10.1143/JJAP.6.318
42. Sones C. L. Domain engineering techniques and devices in lithium niobate. Doctoral Thesis. University of Southampton, 2003, 167 p. URL: https://eprints.soton.ac.uk/15474/1/Sones_2003_thesis_2744.pdf
43. Güthner P., Dransfeld K. Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, vol. 61, no. 9, pp. 1137–1139. DOI: 10.1063/1.107693
44. Soergel E. Piezoresponse force microscopy (PFM). *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2011, vol. 44, no. 46, p. 464003. DOI: 10.1088/0022-3727/44/46/464003
45. Kalinin S. V., Bonnell D. A. Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces. *Phys. Rev. B*, 2002, vol. 65, no. 12, p. 125408. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.125408
46. Kubasov I. V., Timshina M. S., Kiselev D. A., Malinkovich M. D., Bykov A. S., Parkhomenko Y. N. Interdomain region in single-crystal lithium niobate bimorph actuators produced by light annealing. *Crystallogr. Rep.*, 2015, vol. 60, no. 5, pp. 700–705. DOI: 10.1134/S1063774515040136
47. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Bykov A. S., Malinkovich M. D., Zhukov R. N., Kiselev D. A., Ksenich S. V., Temirov A. A., Timushkin N. G., Parkhomenko Y. N. Bidomain structures formed in lithium niobate and lithium tantalate single crystals by light annealing. *Crystallogr. Rep.*, 2016, vol. 61, no. 2, pp. 258–262. DOI: 10.1134/S1063774516020115
48. Kislyuk A. M., Ilina T. S., Kubasov I. V., Kiselev D. A., Temirov A. A., Turutin A. V., Malinkovich M. D., Polisan A. A., Parkhomenko Y. N. Tailoring of stable induced domains near a charged domain wall in lithium niobate by probe microscopy. *Mod. Electron. Mater.*, 2019, vol. 5, no. 2, pp. 51–60. DOI: 10.3897/jmoem.5.2.51314
49. Kislyuk A. M., Ilina T. S., Kubasov I. V., Kiselev D. A., Temirov A. A., Turutin A. A., Malinkovich M. D., Polisan A. A., Parkhomenko Yu. N. Formation of stable induced domains at charged domain boundary in lithium niobate using scanning probe microscopy. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2019, vol. 22, no. 1, pp. 5–17. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-5-17
50. Yin Q. R., Zeng H. R., Li G. R., Xu Z. K. Near-field acoustic microscopy of ferroelectrics and related materials. *Mater. Sci. Eng. B*, 2003, vol. 99, no. 1–3, pp. 2–5. DOI: 10.1016/S0921-5107(02)00438-5
51. Yin Q. R., Zeng H. R., Yu H. F., Li G. R. Near-field acoustic and piezoresponse microscopy of domain structures in ferroelectric material. *J. Mater. Sci.*, 2006, vol. 41, no. 1, pp. 259–270. DOI: 10.1007/s10853-005-7244-2
52. Berth G., Hahn W., Wiedemeier V., Zrenner A., Sanna S., Schmidt W. G. Imaging of the Ferroelectric Domain Structures by Confocal Raman Spectroscopy. *Ferroelectrics*, 2011, vol. 420, no. 1, pp. 44–48. DOI: 10.1080/00150193.2011.594774
53. Rüsing M., Neufeld S., Brockmeier J., Eigner C., Mackwitz P., Spychala K., Silberhorn C., Schmidt W. G., Berth G., Zrenner A., Sanna S. Imaging of 180° ferroelectric domain walls in uniaxial ferroelectrics by confocal Raman spectroscopy: Unraveling the contrast mechanism. *Phys. Rev. Mater.*, 2018, vol. 2, no. 10, p. 103801. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.103801
54. Dierolf V., Sandmann C., Kim S., Gopalan V., Polgar K. Ferroelectric domain imaging by defect-luminescence microscopy. *J. Appl. Phys.*, 2003, vol. 93, no. 4, pp. 2295–2297. DOI: 10.1063/1.1538333
55. Otto T., Grafström S., Chaib H., Eng L. M. Probing the nanoscale electro-optical properties in ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, vol. 84, no. 7, pp. 1168–1170. DOI: 10.1063/1.1647705
56. Pei S.-C., Ho T.-S., Tsai C.-C., Chen T.-H., Ho Y., Huang P.-L., Kung A. H., Huang S.-L. Non-invasive characterization of the domain boundary and structure properties of periodically poled ferroelectrics. *Opt. Express*, 2011, vol. 19, no. 8, p. 7153. DOI: 10.1364/OE.19.007153
57. Bozhevolnyi S. I., Pedersen K., Skettrup T., Zhang X., Belmont M. Far- and near-field second-harmonic imaging of ferroelectric domain walls. *Opt. Commun.*, 1998, vol. 152, no. 4–6, pp. 221–224. DOI: 10.1016/S0030-4018(98)00176-X
58. Neacsu C. C., van Aken B. B., Fiebig M., Raschke M. B. Second-harmonic near-field imaging of ferroelectric domain structure of YMnO₃. *Phys. Rev. B*, 2009, vol. 79, no. 10, p. 100107. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.100107
59. Sheng Y., Best A., Butt H.-J., Krolikowski W., Arie A., Koynov K. Three-dimensional ferroelectric domain visualization by Čerenkov-type second harmonic generation. *Opt. Express*, 2010, vol. 18, no. 16, p. 16539. DOI: 10.1364/OE.18.016539
60. Kämpfe T., Reichenbach P., Schröder M., Haußmann A., Eng L. M., Woike T., Soergel E. Optical three-dimensional profiling of charged domain walls in ferroelectrics by Čerenkov second-harmonic generation. *Phys. Rev. B*, 2014, vol. 89, no. 3, p. 035314. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.035314
61. Cherifi-Hertel S., Bulou H., Hertel R., Taupier G., Dorkenoo K. D., Andreas C., Guyonnet J., Gaponenko I., Gallo K., Paruch P. Non-ising and chiral ferroelectric domain walls revealed by nonlinear optical microscopy. *Nature Commun.*, 2017, vol. 8, no. 1, p. 15768. DOI: 10.1038/ncomms15768
62. Irzhak D. V., Kokhanchik L. S., Punegov D. V., Roshchupkin D. V. Study of the specific features of lithium niobate crystals near the domain walls. *Phys. Solid State*, 2009, vol. 51, no. 7, pp. 1500–1502. DOI: 10.1134/S1063783409070452
63. Tasson M., Legal H., Peuzin J. C., Lissalde F. C. Mécanismes d'orientation de la polarisation spontanée dans le niobate de lithium au voisinage du point de Curie. *Phys. Status Solidi (a)*, 1975, vol. 31, no. 2, pp. 729–737. DOI: 10.1002/pssa.2210310246
64. Ballman A. A., Brown H. Ferroelectric domain reversal in lithium metatantalate. *Ferroelectrics*, 1972, vol. 4, no. 1, pp. 189–194. DOI: 10.1080/00150197208235761
65. Shur V. Y. Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to LiNbO₃ and LiTaO₃. *J. Mater. Sci.*, 2006, vol. 41, no. 1, pp. 199–210. DOI: 10.1007/s10853-005-6065-7

66. Rosenman G., Urenski P., Agronin A., Rosenwaks Y., Molotskii M. Submicron ferroelectric domain structures tailored by high-voltage scanning probe microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, vol. 82, no. 1, pp. 103—105. DOI: 10.1063/1.1534410
67. Shur V. Y., Chezganov D. S., Smirnov M. M., Alikin D. O., Neradovskiy M. M., Kuznetsov D. K. Domain switching by electron beam irradiation of Z^{+} -polar surface in Mg-doped lithium niobate. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 105, no. 5, p. 052908. DOI: 10.1063/1.4891842
68. Kuroda A., Kurimura S., Uesu Y. Domain inversion in ferroelectric MgO:LiNbO₃ by applying electric fields. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, vol. 69, no. 11, pp. 1565—1567. DOI: 10.1063/1.117031
69. Volk T. R., Kokhanchik L. S., Gainutdinov R. V., Bodnarchuk Y. V., Lavrov S. D. Domain formation on the nonpolar lithium niobate surfaces under electron-beam irradiation: A review. *J. Advanced Dielectrics*, 2018, vol. 08, no. 02, p. 1830001. DOI: 10.1142/S2010135X18300013
70. Makio S., Nitanda F., Ito K., Sato M. Fabrication of periodically inverted domain structures in LiTaO₃ and LiNbO₃ using proton exchange. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, vol. 61, no. 26, pp. 3077—3079. DOI: 10.1063/1.107990
71. Pendergrass L. L. Ferroelectric microdomain reversal at room temperature in lithium niobate. *J. Appl. Phys.*, 1987, vol. 62, no. 1, pp. 231—236. DOI: 10.1063/1.339186
72. Bermúdez V., Dutta P. S., Serrano M. D., Diéguez E. In situ poling of LiNbO₃ bulk crystal below the Curie temperature by application of electric field after growth. *J. Crystal Growth*, 1996, vol. 169, no. 2, pp. 409—412. DOI: 10.1016/S0022-0248(96)00742-7
73. Malinkovich M. D., Bykov A. S., Kubasov I. V., Kiselev D. A., Ksenich S. V., Zhukov R. N., Temirov A. A., Timushkin N. G., Parkhomenko Y. N. Formation of a bidomain structure in lithium niobate wafers for beta-voltaic alternators. *Russ. Microelectron.*, 2016, vol. 45, no. 8—9, pp. 582—586. DOI: 10.1134/S1063739716080096
74. Tasson M., Legal H., Gay J. C., Peuzin J. C., Lissalde F. C. Piezoelectric study of poling mechanism in lithium niobate crystals at temperature close to the curie point. *Ferroelectrics*, 1976, vol. 13, no. 1, pp. 479—481. DOI: 10.1080/00150197608236646
75. Luh Y. S., Feigelson R. S., Fejer M. M., Byer R. L. Ferroelectric domain structures in LiNbO₃ single-crystal fibers. *J. Crystal Growth*, 1986, vol. 78, no. 1, pp. 135—143. DOI: 10.1016/0022-0248(86)90510-5
76. Luh Y. S., Fejer M. M., Byer R. L., Feigelson R. S. Stoichiometric LiNbO₃ single-crystal fibers for nonlinear optical applications. *J. Crystal Growth*, 1987, vol. 85, no. 1—2, pp. 264—269. DOI: 10.1016/0022-0248(87)90233-8
77. Bykov A. S., Grigoryan S. G., Zhukov R. N., Kiselev D. A., Ksenich S. V., Kubasov I. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Formation of bidomain structure in lithium niobate plates by the stationary external heating method. *Russ. Microelectron.*, 2014, vol. 43, no. 8, pp. 536—542. DOI: 10.1134/S1063739714080034
78. Bykov A. S., Grigoryan S. G., Zhukov R. N., Kiselev D. A., Kubasov I. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Yu. N. Formation of bidomain structure in plates of single-crystal ferroelectrics stationary distribution of temperature fields. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2013, vol. 16, no. 1, p. 11—17. (In Russ.)
79. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Ferroelectric domain inversion caused in LiNbO₃ plates by heat treatment. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, vol. 50, no. 20, pp. 1413—1414. DOI: 10.1063/1.97838
80. Barns R. L., Carruthers J. R. Lithium tantalate single crystal stoichiometry. *J. Appl. Crystallogr.*, 1970, vol. 3, no. 5, pp. 395—399. DOI: 10.1107/s0021889870006490
81. Fukuma M., Noda J. Li in- and out-diffusion processes in LiNbO₃. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1981, vol. 20, no. 10, pp. 1861—1865. DOI: 10.1143/JJAP.20.1861
82. Carruthers J. R., Kaminow I. P., Stulz L. W. Diffusion kinetics and optical waveguiding properties of outdiffused layers in lithium niobate and lithium tantalate. *Appl. Opt.*, 1974, vol. 13, no. 10, p. 2333. DOI: 10.1364/AO.13.002333
83. Kaminow I. P., Carruthers J. R. Optical waveguiding layers in LiNbO₃ and LiTaO₃. *Appl. Phys. Lett.*, 1973, vol. 22, no. 7, pp. 326—328. DOI: 10.1063/1.1654657
84. Svaasand L. O., Eriksrud M., Nakken G., Grande A. P. Solid-solution range of LiNbO₃. *J. Crystal Growth*, 1974, vol. 22, no. 3, pp. 230—232. DOI: 10.1016/0022-0248(74)90099-2
85. Allemann J. A., Xia Y., Morriss R. E., Wilkinson A. P., Eckert H., Speck J. S., Levi C. G., Lange F. F., Anderson S. Crystallization behavior of Li_{1-5x}Ta_{1+x}O₃ glasses synthesized from liquid precursors. *J. Mater. Res.*, 1996, vol. 11, no. 09, pp. 2376—2387. DOI: 10.1557/JMR.1996.0301
86. Bordui P. F., Norwood R. G., Bird C. D., Carella J. T. Stoichiometry issues in single-crystal lithium tantalate. *J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 78, no. 7, pp. 4647—4650. DOI: 10.1063/1.359811
87. Holman R. L. Novel uses of gravimetry in the processing of crystalline ceramics. In: *Processing of Crystalline Ceramics* (Materials Science Research, V. 11), H. (III) Palmour, R. F. Davis and T. M. Hare, Eds. New York: Plenum Press, 1978, pp. 343—357.
88. Evlanova N. F., Rashkovich L. N. Effect of annealing on the domain structure of lithium metaniobate single crystals. *Fizika tverdogo tela*, 1974, vol. 16, no. 2, pp. 555—557. (In Russ.)
89. Evlanova N. L., Rashkovich L. N. Annealing Effect on domain-structure of lithium meta-niobate single-crystals. *Sov. Phys. Solid State*, 1974, vol. 16, p. 354.
90. Ohnishi N. An etching study on a heat-induced layer at the positive-domain surface of LiNbO₃. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1977, vol. 16, no. 6, pp. 1069—1070. DOI: 10.1143/JJAP.16.1069
91. Hsu W.-Y., Gupta M. C. Domain inversion in MgO-diffused LiNbO₃. *Appl. Opt.*, 1993, vol. 32, no. 12, p. 2049. DOI: 10.1364/AO.32.002049
92. Kugel V. D., Rosenman G. Domain inversion in heat-treated LiNbO₃ crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, vol. 62, no. 23, pp. 2902—2904. DOI: 10.1063/1.109191
93. Kugel V. D., Rosenman G. Polarization reversal in LiNbO₃ crystals under asymmetric diffusion conditions. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, vol. 65, no. 19, pp. 2398—2400. DOI: 10.1063/1.112687
94. Ählfeldt H. Single-domain layers formed in heat-treated LiTaO₃. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, vol. 64, no. 24, pp. 3213—3215. DOI: 10.1063/1.111340
95. Pryakhina V. I., Greshnyakov E. D., Lisjikh B. I., Akhmatkhanov A. R., Alikin D. O., Shur V. Y., Bartasyte A. As-grown domain structure in lithium tantalate with spatially nonuniform composition. *Ferroelectrics*, 2018, vol. 525, no. 1, pp. 47—53. DOI: 10.1080/00150193.2018.1432926
96. Rosenman G., Kugel V. D., Angert N. Domain inversion in LiNbO₃ optical waveguides. *Ferroelectrics*, 1994, vol. 157, no. 1, pp. 111—116. DOI: 10.1080/00150199408229491
97. Kubasov I., Kislyuk A., Ilina T., Shportenko A., Kiselev D., Turutin A., Temirov A., Malinkovich M., Parkhomenko Yu. Charged domain walls in reduced bidomain lithium niobate single crystals. 2020. DOI: 10.13140/RG.2.2.15387.00804
98. Yamamoto K., Mizuuchi K., Takeshige K., Sasai Y., Taniuchi T. Characteristics of periodically domain-inverted LiNbO₃ and LiTaO₃ waveguides for second harmonic generation. *J. Appl. Phys.*, 1991, vol. 70, no. 4, pp. 1947—1951. DOI: 10.1063/1.349477
99. Fujimura M., Suhara T., Nishihara H. Ferroelectric-domain inversion induced by SiO₂ cladding for LiNbO₃ waveguide SHG. *Electronics Lett.*, 1991, vol. 27, no. 13, p. 1207. DOI: 10.1049/el:19910752
100. Fujimura M., Suhara T., Nishihara H. LiNbO₃ waveguide SHG devices based on a ferroelectric domain-inverted grating induced by SiO₂ cladding. *Electron. Commun. Jpn. (Pt II: Electronics)*, 1992, vol. 75, no. 12, pp. 40—49. DOI: 10.1002/ecjb.4420751205
101. Webjorn J., Laurell F., Arvidsson G. Blue light generated by frequency doubling of laser diode light in a lithium niobate channel waveguide. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, 1989, vol. 1, no. 10, pp. 316—318. DOI: 10.1109/68.43360
102. Jackel J. L. Suppression of outdiffusion in titanium diffused LiNbO₃: A review. *J. Opt. Commun.*, 1982, vol. 3, no. 3, pp. 82—85. DOI: 10.1515/JOC.1982.3.3.82
103. Naumova I. I., Evlanova N. F., Gliko O. A., Lavrichev S. V. Czochralski-grown lithium niobate with regular domain structure. *Ferroelectrics*, 1997, vol. 190, no. 1, pp. 107—112. DOI: 10.1080/00150199708014101
104. Kracek F. C. The binary system Li₂O—SiO₂. *J. Phys. Chem.*, 1930, vol. 34, no. 12, pp. 2641—2650. DOI: 10.1021/j150318a001
105. Duan Y., Pfeiffer H., Li B., Romero-Ibarra I. C., Sorescu D. C., Luebke D. R., Halley J. W. CO₂ capture properties of lithium silicates with different ratios of Li₂O/SiO₂: an ab initio thermodynamic and experimental approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, vol. 15, no. 32, p. 13538—13558. DOI: 10.1039/c3cp51659h

106. Migge H. Estimation of free energies for Li_6SiO_6 and Li_4SiO_4 and calculation of the phase diagram of the Li–Si–O system. *J. Nuclear Mater.*, 1988, vol. 151, no. 2, pp. 101–107. DOI: 10.1016/0022-3115(88)90061-X
107. Kulkarni N. S., Besmann T. M., Spear K. E. Thermodynamic optimization of lithia–alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, vol. 91, no. 12, pp. 4074–4083. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02753.x
108. Zuev M. G. Subsolidus phase relations in the Al_2O_3 – Li_2O – Ta_2O_5 (Nb_2O_5) systems. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2007, vol. 52, no. 3, pp. 424–426. DOI: 10.1134/S0036023607030217
109. Konar B., Van Ende M.–A., Jung I.–H. Critical evaluation and thermodynamic optimization of the Li_2O – Al_2O_3 and Li_2O – MgO – Al_2O_3 systems. *Metall. Mater. Trans. B*, 2018, vol. 49, no. 5, pp. 2917–2944. DOI: 10.1007/s11663-018-1349-x
110. Konar B., Kim D.–G., Jung I.–H. Coupled phase diagram experiments and thermodynamic optimization of the binary Li_2O – MgO and Li_2O – CaO systems and ternary Li_2O – MgO – CaO system. *Ceram. Int.*, 2017, vol. 43, no. 16, pp. 13055–13062. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.06.143
111. Ferriol M., Dakki A., Cohen–Adad M. T., Foulon G., Brenier A., Boulon G. Growth and characterization of MgO –doped single–crystal fibers of lithium niobate in relation to high temperature phase equilibria in the ternary system Li_2O – Nb_2O_5 – MgO . *J. Crystal Growth*, 1997, vol. 178, no. 4, pp. 529–538. DOI: 10.1016/S0022-0248(97)00002-X
112. Caccavale F., Chakraborty P., Mansour I., Gianello G., Mazzoleni M., Elena M. A secondary–ion–mass spectrometry study of magnesium diffusion in lithium niobate. *J. Appl. Phys.*, 1994, vol. 76, no. 11, pp. 7552–7558. DOI: 10.1063/1.357988
113. Bremer T., Hertel P., Oelschig S., Sommerfeldt R., Heiland W. Depth profiling of magnesium– and titanium–doped LiNbO_3 waveguides. *Thin Solid Films*, 1989, vol. 175, pp. 235–239. DOI: 10.1016/0040-6090(89)90833-X
114. Koyama C., Nozawa J., Fujiwara K., Uda S. Effect of point defects on Curie temperature of lithium niobate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, vol. 100, no. 3, pp. 1118–1124. DOI: 10.1111/jace.14701
115. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Efremov V. V., Kravchenko O. E., Skiba V. I., Sidorov N. V., Efremov I. N. Growth of heavily doped LiNbO_3 <Zn> crystals. *Inorganic Mater.*, 2015, vol. 51, no. 4, pp. 375–379. DOI: 10.1134/S0020168515040123
116. Paul M., Tabuchi M., West A. R. Defect structure of Ni_xCo_y –doped LiNbO_3 and LiTaO_3 . *Chem. Mater.*, 1997, vol. 9, no. 12, pp. 3206–3214. DOI: 10.1021/cm970511t
117. Grabmaier B. C., Otto F. Growth and investigation of MgO –doped LiNbO_3 . *J. Crystal Growth*, 1986, vol. 79, no. 1–3, pp. 682–688. DOI: 10.1016/0022-0248(86)90537-3
118. Hao L., Li Y., Zhu J., Wu Z., Deng J., Liu X., Zhang W. Fabrication and electrical properties of $\text{LiNbO}_3/\text{ZnO}/n$ –Si heterojunction. *AIP Advances*, 2013, vol. 3, no. 4, p. 042106. DOI: 10.1063/1.4800705
119. Gupta V., Bhattacharya P., Yuzyuk Y. I., Katiyar R. S., Tomar M., Sreenivas K. Growth and characterization of c–axis oriented LiNbO_3 film on a transparent conducting Al : ZnO inter–layer on Si. *J. Mater. Res.*, 2004, vol. 19, no. 8, pp. 2235–2239. DOI: 10.1557/JMR.2004.0322
120. Lau C.–S., Wei P.–K., Su C.–W., Wang W.–S. Fabrication of magnesium–oxide–induced lithium outdiffusion waveguides. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, 1992, vol. 4, no. 8, pp. 872–875. DOI: 10.1109/68.149892
121. Ohlendorf G., Richter D., Sauerwald J., Fritze H. High–temperature electrical conductivity and electro–mechanical properties of stoichiometric lithium niobate. *Diffusion Fundamentals*, 2008, vol. 8, pp. 6.1–6.7. URL: [https://diffusion.uni-leipzig.de/pdf/volume8/diff_fund_8\(2008\)6.pdf](https://diffusion.uni-leipzig.de/pdf/volume8/diff_fund_8(2008)6.pdf)
122. Schmidt R. V., Kaminow I. P. Metal–diffused optical waveguides in LiNbO_3 . *Appl. Phys. Lett.*, 1974, vol. 25, no. 8, pp. 458–460. DOI: 10.1063/1.1655547
123. Miyazawa S. Ferroelectric domain inversion in Ti–diffused LiNbO_3 optical waveguide. *J. Appl. Phys.*, 1979, vol. 50, no. 7, pp. 4599–4603. DOI: 10.1063/1.326568
124. Thaniyavarn S., Findakly T., Booher D., Moen J. Domain inversion effects in Ti– LiNbO_3 integrated optical devices. *Appl. Phys. Lett.*, 1985, vol. 46, no. 10, pp. 933–935. DOI: 10.1063/1.95825
125. Nozawa T., Miyazawa S. Ferroelectric microdomains in Ti–diffused LiNbO_3 optical devices. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, vol. 35, no. 1R, pp. 107–113. DOI: 10.1143/JJAP.35.107
126. Lim E. J., Fejer M. M., Byer R. L. Second–harmonic generation of green light in periodically poled planar lithium niobate waveguide. *Electron. Lett.*, 1989, vol. 25, no. 3, p. 174. DOI: 10.1049/el:19890127
127. Lim E. J., Hertz H. M., Bortz M. L., Fejer M. M. Infrared radiation generated by quasi–phase–matched difference–frequency mixing in a periodically poled lithium niobate waveguide. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, vol. 59, no. 18, pp. 2207–2209. DOI: 10.1063/1.106071
128. Cao X., Srivastava R., Ramaswamy R. V. Efficient quasi–phase–matched blue second–harmonic generation in LiNbO_3 channel waveguides by a second–order grating. *Opt. Lett.*, 1992, vol. 17, no. 8, p. 592. DOI: 10.1364/OL.17.000592
129. Hua P.–R., Dong J.–J., Ren K., Chen Z.–X. Erasure of ferroelectric domain inversion in Ti–diffused LiNbO_3 optical waveguide by Li–rich vapor–transport equilibration. *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 626, pp. 203–207. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.001
130. Guenais B., Baudet M., Minier M., Le Cun M. Phase equilibria and curie temperature in the $\text{LiNbO}_{3-x}\text{TiO}_2$ system, investigated by DTA and x–ray diffraction. *Mater. Res. Bull.*, 1981, vol. 16, no. 6, pp. 643–653. DOI: 10.1016/0025-5408(81)90263-4
131. Bordui P. F., Norwood R. G., Jundt D. H., Fejer M. M. Preparation and characterization of off–congruent lithium niobate crystals. *J. Appl. Phys.*, 1992, vol. 71, no. 2, pp. 875–879. DOI: 10.1063/1.351308
132. Caccavale F., Chakraborty P., Quaranta A., Mansour I., Gianello G., Bosso S., Corsini R., Mussi G. Secondary–ion–mass spectrometry and near–field studies of Ti: LiNbO_3 optical waveguides. *J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 78, no. 9, pp. 5345–5350. DOI: 10.1063/1.359713
133. Izquierdo G., West A. R. Phase equilibria in the system Li_2O – TiO_2 . *Mater. Res. Bull.*, 1980, vol. 15, no. 11, pp. 1655–1660. DOI: 10.1016/0025-5408(80)90248-2
134. Villafuerte–Castrejón M. E., Aragón–Piña A., Valenzuela R., West A. R. Compound and solid–solution formation in the system Li_2O – Nb_2O_5 – TiO_2 . *J. Solid State Chem.*, 1987, vol. 71, no. 1, pp. 103–108. DOI: 10.1016/0022-4596(87)90147-2
135. Rice C. E., Holmes R. J. A new rutile structure solid–solution phase in the LiNb_3O_8 – TiO_2 system, and its role in Ti diffusion into LiNbO_3 . *J. Appl. Phys.*, 1986, vol. 60, no. 11, pp. 3836–3839. DOI: 10.1063/1.337777
136. Jackel J. L., Ramaswamy V., Lyman S. P. Elimination of out–diffused surface guiding in titanium–diffused LiNbO_3 . *Appl. Phys. Lett.*, 1981, vol. 38, no. 7, pp. 509–511. DOI: 10.1063/1.92433
137. Ranganath T. R., Wang S. Suppression of Li_2O out–diffusion from Ti–diffused LiNbO_3 optical waveguides. *Appl. Phys. Lett.*, 1977, vol. 30, no. 8, pp. 376–379. DOI: 10.1063/1.89438
138. Chen B., Pastor A. C. Elimination of Li_2O out–diffusion waveguide in LiNbO_3 and LiTaO_3 . *Appl. Phys. Lett.*, 1977, vol. 30, no. 11, pp. 570–571. DOI: 10.1063/1.89263
139. Baron C., Cheng H., Gupta M. C. Domain inversion in LiTaO_3 and LiNbO_3 by electric field application on chemically patterned crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, vol. 481, no. 1996, p. 481. DOI: 10.1063/1.116420
140. Burns W. K., Bulmer C. H., West E. J. Application of Li_2O compensation techniques to Ti–diffused LiNbO_3 planar and channel waveguides. *Appl. Phys. Lett.*, 1978, vol. 33, no. 1, pp. 70–72. DOI: 10.1063/1.90149
141. Miyazawa S., Guglielmi R., Carenco A. A simple technique for suppressing Li_2O out–diffusion in Ti: LiNbO_3 optical waveguide. *Appl. Phys. Lett.*, 1977, vol. 31, no. 11, pp. 742–744. DOI: 10.1063/1.89523
142. Tangonan G. L., Barnoski M. K., Lotspeich J. F., Lee A. High optical power capabilities of Ti–diffused LiTaO_3 waveguide modulator structures. *Appl. Phys. Lett.*, 1977, vol. 30, no. 5, pp. 238–239. DOI: 10.1063/1.89348
143. Rice C. E., Jackel J. L. HNbO_3 and HTaO_3 : New cubic perovskites prepared from LiNbO_3 and LiTaO_3 via ion exchange. *J. Solid State Chem.*, 1982, vol. 41, no. 3, pp. 308–314. DOI: 10.1016/0022-4596(82)90150-5
144. Jackel J. L., Rice C. E. Variation in waveguides fabricated by immersion of LiNbO_3 in AgNO_3 and TiNO_3 : The role of hydrogen. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, vol. 41, no. 6, pp. 508–510. DOI: 10.1063/1.93589

145. Jackel J. L., Rice C. E., Veselka J. J. Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO_3 . *Appl. Phys. Lett.*, 1982, vol. 41, no. 7, pp. 607—608. DOI: 10.1063/1.93615
146. Jackel J. L., Rice C. E. Topotactic LiNbO_3 to cubic perovskite structural transformation in LiNbO_3 and LiTaO_3 . *Ferroelectrics*, 1981, vol. 38, no. 1, pp. 801—804. DOI: 10.1080/00150198108209543
147. Bazzan M., Sada C. Optical waveguides in lithium niobate: Recent developments and applications. *Appl. Phys. Rev.*, 2015, vol. 2, no. 4, p. 040603. DOI: 10.1063/1.4931601
148. Ganshin V. A., Korkishko Y. N. H: LiNbO_3 waveguides: effects of annealing. *Opt. Commun.*, 1991, vol. 86, no. 6, pp. 523—530. DOI: 10.1016/0030-4018(91)90156-8
149. Nakamura K., Shimizu H. Ferroelectric inversion layers formed by heat treatment of proton-exchanged LiTaO_3 . *Appl. Phys. Lett.*, 1990, vol. 56, no. 16, pp. 1535—1536. DOI: 10.1063/1.103213
150. Tourlog A., Nakamura K. Influence of proton-exchange conditions on ferroelectric domain inversion caused in LiTaO_3 crystals. *Proc. IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 1994, pp. 222—225. DOI: 10.1109/ISAF.1994.522343
151. Ahlfeldt H., Webjörn J., Arvidsson G., Ahlfeldt H., Webjörn J., Arvidsson G. Periodic domain inversion and generation of blue light in lithium tantalate waveguides. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, 1991, vol. 3, no. 7, pp. 638—639. DOI: 10.1109/68.87938
152. Mizuuchi K., Yamamoto K. Characteristics of periodically domain-inverted LiTaO_3 . *J. Appl. Phys.*, 1992, vol. 72, no. 11, pp. 5061—5069. DOI: 10.1063/1.352035
153. Mizuuchi K., Yamamoto K., Taniuchi T. Second-harmonic generation of blue light in a LiTaO_3 waveguide. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, vol. 58, no. 24, p. 2732. DOI: 10.1063/1.104769
154. Mizuuchi K., Yamamoto K., Taniuchi T. Fabrication of first-order periodically domain-inverted structure in LiTaO_3 . *Appl. Phys. Lett.*, 1991, vol. 59, no. 13, pp. 1538—1540. DOI: 10.1063/1.106275
155. Yamamoto K., Mizuuchi K. Blue-light generation by frequency doubling of a laser diode in a periodically domain-inverted LiTaO_3 waveguide. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, 1992, vol. 4, no. 5, pp. 435—437. DOI: 10.1109/68.136477
156. Ahlfeldt H., Webjörn J. Single-domain layers formed in multidomain LiTaO_3 by proton exchange and heat treatment. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, vol. 64, no. 1, pp. 7—9. DOI: 10.1063/1.110875
157. Mizuuchi K., Yamamoto K., Sato H. Domain inversion in LiTaO_3 using proton exchange followed by heat treatment. *J. Appl. Phys.*, 1994, vol. 75, no. 3, pp. 1311—1318. DOI: 10.1063/1.356409
158. Zhu Y.-Y., Zhu S.-N., Hong J.-F., Ming N.-B. Domain inversion in LiNbO_3 by proton exchange and quick heat treatment. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, vol. 65, no. 5, pp. 558—560. DOI: 10.1063/1.112295
159. Zhu S.-N., Zhu Y.-Y., Zhang Z.-Y., Shu H., Hong J.-F., Ge C.-Z., Ming N.-B. The mechanism for domain inversion in LiNbO_3 by proton exchange and rapid heat treatment. *J. Phys.: Condensed Matter*, 1995, vol. 7, no. 7, pp. 1437—1440. DOI: 10.1088/0953-8984/7/7/023
160. Zhang Z.-Y., Zhu Y.-Y., Zhu S.-N., Shu H., Wang H.-F., Hong J.-F., Ge C.-Z., Ming N.-B. Study on the formation mechanism of a complex domain structure in LiNbO_3 . *J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 77, no. 8, pp. 4136—4138. DOI: 10.1063/1.359502
161. Zhu Y., Zhu S., Zhang Z., Shu H., Hong J., Ge C., Ming N. Formation of single-domain layers in multidomain LiNbO_3 crystals by proton exchange and quick heat treatment. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, vol. 66, no. 4, pp. 408—409. DOI: 10.1063/1.114038
162. Zhang Z.-Y., Zhu Y.-Y., Zhu S.-N., Ming N.-B. Domain inversion by Li_2O out-diffusion or proton exchange followed by heat treatment in LiTaO_3 and LiNbO_3 . *Phys. Status Solidi (a)*, 1996, vol. 153, no. 1, pp. 275—279. DOI: 10.1002/pssa.2211530128
163. Kawaguchi T., Kitayama H., Imaeda M., Fukuda T. Domain-inverted growth of LiNbO_3 films by liquid-phase epitaxy. *J. Crystal Growth*, 1997, vol. 178, no. 4, pp. 524—528. DOI: 10.1016/S0022-0248(97)00003-1
164. Tamada H., Yamada A., Saitoh M. LiNbO_3 thin-film optical waveguide grown by liquid phase epitaxy and its application to second-harmonic generation. *J. Appl. Phys.*, 1991, vol. 70, no. 5, pp. 2536—2541. DOI: 10.1063/1.349409
165. Ming N.-B., Hong J.-F., Feng D. The growth striations and ferroelectric domain structures in Czochralski-grown LiNbO_3 single crystals. *J. Mater. Sci.*, 1982, vol. 17, no. 6, pp. 1663—1670. DOI: 10.1007/BF00540793
166. Bender G., Meisen S., Herres N., Wild C., Koidl P. Deformation-induced ferroelectric domain pinning in chromium doped LiNbO_3 . *J. Crystal Growth*, 1995, vol. 152, no. 4, pp. 307—313. DOI: 10.1016/0022-0248(95)00150-6
167. Uda S., Tiller W. A. The influence of an interface electric field on the distribution coefficient of chromium in LiNbO_3 . *J. Crystal Growth*, 1992, vol. 121, no. 1–2, pp. 93—110. DOI: 10.1016/0022-0248-(92)90179-M
168. Bermúdez V., Callejo D., Caccavale F., Segato F., Agulló-Rueda F., Diéguez E. On the compositional nature of bulk doped periodic poled lithium niobate crystals. *Solid State Commun.*, 2000, vol. 114, no. 10, pp. 555—559. DOI: 10.1016/S0038-1098(00)00086-7
169. Bermúdez V., Serrano M. D., Dutta P. S., Diéguez E. On the opposite domain nature of Er-doped lithium niobate crystals. *Solid State Commun.*, 1999, vol. 109, no. 9, pp. 605—609. DOI: 10.1016/S0038-1098(98)00589-4
170. Capmany J., Montoya E., Bermúdez V., Callejo D., Diéguez E., Bausá L. E. Self-frequency doubling in Yb^{3+} doped periodically poled LiNbO_3 :MgO bulk crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, vol. 76, no. 11, pp. 1374—1376. DOI: 10.1063/1.126036
171. Chen J., Zhou Q., Hong J. F., Wang W. S., Ming N. B., Feng D., Fang C. G. Influence of growth striations on para-ferroelectric phase transitions: Mechanism of the formation of periodic laminar domains in LiNbO_3 and LiTaO_3 . *J. Appl. Phys.*, 1989, vol. 66, no. 1, pp. 336—341. DOI: 10.1063/1.343879
172. Sorokin N. G., Antipov V. V., Blistanov A. A. The regular domain structure in LiNbO_3 and LiTaO_3 . *Ferroelectrics*, 1995, vol. 167, no. 1, pp. 267—274. DOI: 10.1080/00150199508232322
173. Antipov V. V., Bykov A. S., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Formation of bidomain structure in lithium niobate single crystals by electrothermal method. *Ferroelectrics*, 2008, vol. 374, no. 1, pp. 65—72. DOI: 10.1080/00150190802427127
174. Miyazawa S. Response to “Domain inversion effects in Ti- LiNbO_3 integrated optical devices”. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, vol. 48, no. 16, pp. 1104—1105. DOI: 10.1063/1.96612
175. Glass A. M. Dielectric, thermal, and pyroelectric properties of ferroelectric LiTaO_3 . *Phys. Rev.*, 1968, vol. 172, no. 2, pp. 564—571. DOI: 10.1103/PhysRev.172.564
176. Savage A. Pyroelectricity and spontaneous polarization in LiNbO_3 . *J. Appl. Phys.*, 1966, vol. 37, no. 8, pp. 3071—3072. DOI: 10.1063/1.1703164
177. Seibert H., Sohler W. Ferroelectric microdomain reversal on Y-cut LiNbO_3 surfaces. *Proc. SPIE, Physical Concepts of Materials for Novel Optoelectronic Device Applications II: Device Physics and Applications*, 1991, vol. 1362, p. 370. DOI: 10.1117/12.24553
178. Pendergrass L. L. Ferroelectric Microdomains in Lithium Niobate. *IEEE Ultrasonics Symposium*, 1987, pp. 231—236. DOI: 10.1109/ULTSYM.1987.198960
179. Jorgensen P. J., Bartlett R. W. High temperature transport processes in lithium niobate. *J. Phys. Chem. Solids*, 1969, vol. 30, no. 12, pp. 2639—2648. DOI: 10.1016/0022-3697(69)90037-7
180. Tomeno I., Matsumura S. Elastic and dielectric properties of LiNbO_3 . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1987, vol. 56, no. 1, pp. 163—177. DOI: 10.1143/JPSJ.56.163
181. Peuzin J. C. Comment on “Domain inversion effects in Ti- LiNbO_3 integrated optical devices” (*Appl. Phys. Lett.*, 1985, vol. 46, p. 933). *Appl. Phys. Lett.*, 1986, vol. 48, no. 16, pp. 1104—1104. DOI: 10.1063/1.97016
182. Huanosta A., West A. R. The electrical properties of ferroelectric LiTaO_3 and its solid solutions. *J. Appl. Phys.*, 1987, vol. 61, no. 12, pp. 5386—5391. DOI: 10.1063/1.338279
183. Choi J. K., Auh K. H. Stress induced domain formation in LiNbO_3 single crystals. *J. Mater. Sci.*, 1996, vol. 31, no. 3, pp. 643—647. DOI: 10.1007/BF00367880
184. Lehnert H., Boysen H., Frey F., Hewat A., Radaelli P. A neutron powder investigation of the high-temperature structure and phase transition in stoichiometric LiNbO_3 . *Zeitschrift für Kristallographie — Crystalline Materials*, 1997, vol. 212, no. 10. DOI: 10.1524/zkri.1997.212.10.712
185. Sugii K., Fukuma M., Iwasaki H. A study on titanium diffusion into LiNbO_3 waveguides by electron probe analysis and X-ray

- diffraction methods. *J. Mater. Sci.*, 1978, vol. 13, no. 3, pp. 523—533. DOI: 10.1007/BF00541802
186. Chen F., Kong L., Song W., Jiang C., Tian S., Yu F., Qin L., Wang C., Zhao X. The electromechanical features of LiNbO₃ crystal for potential high temperature piezoelectric applications. *J. Materials*, 2019, vol. 5, no. 1, pp. 73—80. DOI: 10.1016/j.jmat.2018.10.001
187. Nye J. F. *Physical Properties of Crystals*. Oxford: Clarendon Press, 1985, 352 p.
188. Rice C. E. The structure and properties of Li_{1-x}H_xNbO₃. *J. Solid State Chem.*, 1986, vol. 64, no. 2, pp. 188—199. DOI: 10.1016/0022-4596(86)90138-6
189. Åhlfeldt H., Webjörn J., Thomas P. A., Teat S. J. Structural and optical properties of annealed proton-exchanged waveguides in z-cut LiTaO₃. *J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 77, no. 9, pp. 4467—4476. DOI: 10.1063/1.359477
190. Ueda T., Takai Y., Shimizu R., Yagyū H., Matsushima T., Souma M. Cross-sectional transmission electron microscopic observation of etch hillocks and etch pits in LiTaO₃ single crystal. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 39, no. 3A, pp. 1200—1202. DOI: 10.1143/JJAP.39.1200
191. Malovichko G., Cerclier O., Estienne J., Grachev V., Kokanyan E., Boulesteix C. Lattice constants of K- and Mg-doped LiNbO₃. Comparison with nonstoichiometric lithium niobate. *J. Phys. Chem. Solids*, 1995, vol. 56, no. 9, pp. 1285—1289. DOI: 10.1016/0022-3697-(95)00058-5
192. Nakamura K., Fukazawa K., Yamada K., Saito S. An ultrasonic transducer for second imaging using a LiNbO₃ plate with a local ferroelectric inversion layer. *IEEE Tran. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 2006, vol. 53, no. 3, pp. 651—655. DOI: 10.1109/TUFFC.2006.1610575
193. Huang L., Jaeger N. A. F. Discussion of domain inversion in LiNbO₃. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, vol. 65, no. 14, pp. 1763—1765. DOI: 10.1063/1.112911
194. Mizuuchi K., Yamamoto K., Sato H. Fabrication of periodic domain inversion in an x-cut LiTaO₃. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, vol. 62, no. 16, pp. 1860—1862. DOI: 10.1063/1.109524
195. Gureev M. Y., Tagantsev A. K., Setter N. Head-to-head and tail-to-tail 180° domain walls in an isolated ferroelectric. *Phys. Rev. B*, 2011, vol. 83, no. 18, p. 184104. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.184104
196. Wan Z., Xi Y., Wang Q., Lu Y., Zhu Y., Ming N. Growth of LiNbO₃ crystal with periodic ferroelectric domain structure by current-induction and its acoustic application. *Ferroelectrics*, 2001, vol. 252, no. 1, pp. 273—280. DOI: 10.1080/00150190108016266
197. Xi Y., Cross L. E. Lithium niobate bicrystal. *Ferroelectrics*, 1981, vol. 38, no. 1, pp. 829—832. DOI: 10.1080/00150198108209550
198. Smits J. G., Dalke S. I., Cooney T. K. The constituent equations of piezoelectric bimorphs. *Sensors and Actuators A: Phys.*, 1991, vol. 28, no. 1, pp. 41—61. DOI: 10.1016/0924-4247(91)80007-C
199. Smits J. G., Ballato A. Dynamic admittance matrix of piezoelectric cantilever bimorphs. *J. Microelectromechanical Systems*, 1994, vol. 3, no. 3, pp. 105—112. DOI: 10.1109/84.311560
200. Goli J., Smits J. G., Ballato A. Dynamic bimorph matrix of end-loaded bimorphs. *Proc. IEEE International Frequency Control Symposium (49th Annual Symposium)*, 1995, pp. 794—797. DOI: 10.1109/FREQ.1995.484086
201. Malinkovich M. D., Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Turutin A. V., Bykov A. S., Kiselev D. A., Temirov A. A., Zhukov R. N., Sobolev N. A., Teixeira B. M. S., Parkhomenko Y. N. Modelling of vibration sensor based on bimorph structure. *J. Nano-Electron. Phys.*, 2019, vol. 11, no. 2, pp. 02033-1—02033-8. DOI: 10.21272/jnep.11(2).02033
202. Uchino K. *Piezoelectric ceramics for transducers*. *Ultrasonic Transducers*, K. Nakamura (Ed.). Cambridge: Woodhead Publishing, 2012, pp. 70—116. DOI: 10.1533/9780857096302.170
203. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Bending vibrator consisting of a LiNbO₃ plate with a ferroelectric inversion layer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1987, vol. 26, no. S2, p. 198. DOI: 10.7567/JJAPS.26S2.198
204. Kubasov I. V., Popov A. V., Bykov A. S., Temirov A. A., Kislyuk A. M., Zhukov R. N., Kiselev D. A., Chichkov M. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Deformation anisotropy of Y+128°-cut single crystalline bidomain wafers of lithium niobate. *Russ. Microelectron.*, 2017, vol. 46, no. 8, pp. 557—563. DOI: 10.1134/S10663739171080108
205. Warner A. W., Onoe M., Coquin G. A. determination of elastic and piezoelectric constants for crystals in class (3m). *J. Acoust. Soc. Am.*, 1967, vol. 42, no. 6, pp. 1223—1231. DOI: 10.1121/1.1910709
206. Nakamura K., Nakamura T., Yamada K. Torsional actuators using LiNbO₃ plates with an inversion layer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, vol. 32, no. 5B, pp. 2415—2417. DOI: 10.1143/JJAP.32.2415
207. Buryy O., Sugak D., Syvorotka I., Yakhnevych U., Suhak Y., Ubizskii S., Fritze H. Simulation, making and testing of the actuator of precise positioning based on the bimorph plate of lithium niobate. *IEEE XVth International Conference on the Perspective Technologies and Methods in MEMS Design (MEMSTECH)*, 2019, pp. 148—152. DOI: 10.1109/MEMSTECH.2019.8817401
208. Kawamata A., Hosaka H., Morita T. Non-hysteresis and perfect linear piezoelectric performance of a multilayered lithium niobate actuator. *Sensors and Actuators A: Phys.*, 2007, vol. 135, no. 2, pp. 782—786. DOI: 10.1016/j.sna.2006.08.025
209. Nakamura K., Shimizu H. Hysteresis-free piezoelectric actuators using LiNbO₃ plates with a ferroelectric inversion layer. *Ferroelectrics*, 1989, vol. 93, no. 1, pp. 211—216. DOI: 10.1080/00150198908017348
210. Ueda M., Sawada H., Tanaka A., Wakatsuki N. Piezoelectric actuator using a LiNbO₃ bimorph for an optical switch. *IEEE Symposium on Ultrasonics*, 1990, pp. 1183—1186. DOI: 10.1109/ULTSYM.1990.171548
211. Nakamura K., Kurosawa Y., Ishikawa K. Tunable optical filters using a LiNbO₃ torsional actuator with a Fabry-Perot etalon. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, vol. 68, no. 20, pp. 2799—2800. DOI: 10.1063/1.116611
212. Nakamura K. Piezoelectric applications of ferroelectric single crystals. *Proc. 13th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 2002, pp. 389—394. DOI: 10.1109/ISAF.2002.1195950
213. Blagov A. E., Bykov A. S., Kubasov I. V., Malinkovich M. D., Pisarevskii Y. V., Targonskii A. V., Eliovich I. A., Kovalchuk M. V. An electromechanical x-ray optical element based on a hysteresis-free monolithic bimorph crystal. *Instruments and Experimental Techniques*, 2016, vol. 59, no. 5. DOI: 10.1134/S0020441216050043
214. Blagov A. E., Kulikov A. G., Marchenkov N. V., Pisarevsky Y. V., Kovalchuk M. V. Bimorph actuator: a new instrument for time-resolved x-ray diffraction and spectroscopy. *Experimental Techniques*, 2017, vol. 41, no. 5, pp. 517—523. DOI: 10.1007/s40799-017-0194-1
215. Kulikov A., Blagov A., Marchenkov N., Targonsky A., Eliovich Y., Pisarevsky Y., Kovalchuk M. LiNbO₃-based bimorph piezoactuator for fast X-ray experiments: Static and quasistatic modes. *Sensors and Actuators A: Phys.*, 2019, vol. 291, pp. 68—74. DOI: 10.1016/j.sna.2019.03.041
216. Marchenkov N., Kulikov A., Targonsky A., Eliovich Y., Pisarevsky Y., Seregin A., Blagov A., Kovalchuk M. LiNbO₃-based bimorph piezoactuator for fast X-ray experiments: Resonant mode. *Sensors and Actuators A: Phys.*, 2019, vol. 293, pp. 48—55. DOI: 10.1016/j.sna.2019.04.028
217. Patent 196011 (RF). *Trekhkoordinatnoe ustroystvo pozitsionirovaniya* [Three-coordinate positioning device]. I. V. Kubasov, A. M. Kislyuk, A. V. Turutin, A. A. Temirov, M. D. Malinkovich, Yu. N. Parkhomenko, A. A. Polisan, 2019. (In Russ.)
218. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Turutin A. V., Temirov A. A., Ksenich S. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Use of ferroelectric single-crystal bimorphs for precise positioning in scanning probe microscope. *Microscopy and Microanalysis*, 2020, vol. 26. DOI: 10.1017/S1431927620023417
219. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Turutin A. V., Shporntenko A. S., Temirov A. A., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Cell stretcher based on single-crystal bimorph piezoelectric actuators. *Microscopy and Microanalysis*, 2020, vol. 26. DOI: 10.1017/S1431927620022746
220. Uchino K. *Advanced piezoelectric materials*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2010, 848 p. DOI: 10.1533/9781845699758
221. Ma T., Wang J., Du J., Yuan L., Zhang Z., Zhang C. Effect of the ferroelectric inversion layer on resonance modes of LiNbO₃ thickness-shear mode resonators. *Appl. Phys. Express*, 2012, vol. 5, no. 11, p. 116501. DOI: 10.1143/APEX.5.116501

222. Kugel V. D., Rosenman G., Shur D. Piezoelectric properties of bidomain LiNbO_3 crystals. *J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 78, no. 9, pp. 5592—5596. DOI: 10.1063/1.359681
223. Huang D., Yang J. Flexural vibration of a lithium niobate piezoelectric plate with a ferroelectric inversion layer. *Mech. Adv. Mater. Struct.*, 2020, vol. 27, no. 10, pp. 831—839. DOI: 10.1080/15376494.2018.1500664
224. Nakamura K., Tourlog A. Propagation characteristics of leaky surface acoustic waves and surface acoustic waves on LiNbO_3 substrates with a ferroelectric inversion layer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 34, no. 9B, pp. 5273—5275. DOI: 10.1143/JJAP.34.5273
225. Nakamura K., Fukazawa K., Yamada K., Saito S. Broad-band ultrasonic transducers using a LiNbO_3 plate with a ferroelectric inversion layer. *IEEE Tran. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 2003, vol. 50, no. 11, pp. 1558—1562. DOI: 10.1109/TUFFC.2003.1251139
226. Wang Z., Zhao M., Yang J. A piezoelectric gyroscope with self-equilibrated coriolis force based on overtone thickness-shear modes of a lithium niobate plate with an inversion layer. *IEEE Sensors J.*, 2014, pp. 1—1. DOI: 10.1109/JSEN.2014.2366235
227. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Temirov A. A., Ksenich S. V., Kiselev D. A., Bykov A. S., Parkhomenko Y. N. A novel vibration sensor based on bidomain lithium niobate crystal. *Acta Phys. Polonica A*, 2018, vol. 134, no. 1, pp. 106—108. DOI: 10.12693/APhysPolA.134.106
228. Burdin D. A., Chashin D. V., Ekonomov N. A., Fetisov Y. K., Stashkevich A. A. High-sensitivity dc field magnetometer using nonlinear resonance magnetoelectric effect. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2016, vol. 405, pp. 244—248. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.12.079
229. Vidal J. V., Turutin A. V., Kubasov I. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Kobeleva S. P., Kholkin A. L., Sobolev N. A. Equivalent magnetic noise in magnetoelectric laminates comprising bidomain LiNbO_3 crystals. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.*, 2017, vol. 64, no. 7, pp. 1102—1119. DOI: 10.1109/TUFFC.2017.2694342
230. Turutin A. V., Vidal J. V., Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Kobeleva S. P., Kholkin A. L., Sobolev N. A. Low-frequency magnetic sensing by magnetoelectric metglas/bidomain LiNbO_3 long bars. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2018, vol. 51, no. 21, p. 214001. DOI: 10.1088/1361-6463/aabda4
231. Bichurin M. I., Sokolov O. V., Leontiev V. S., Petrov R. V., Tatarenko A. S., Semenov G. A., Ivanov S. N., Turutin A. V., Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Kholkin A. L., Sobolev N. A. Magnetoelectric effect in the bidomain lithium niobate/nickel/metglas gradient structure. *Phys. Status Solidi (B)*, 2020, vol. 257, no. 3. DOI: 10.1002/pssb.201900398
232. Parkhomenko Y. N., Sobolev N. A., Kislyuk A. M., Kholkin A. L., Malinkovich M. D., Turutin A. V., Kobeleva S. P., Vidal J. V., Pakhomov O. V., Kubasov I. V. Magnetoelectric metglas/bidomain $y + 140^\circ$ -cut lithium niobate composite for sensing fT magnetic fields. *Appl. Phys. Lett.*, 2018, vol. 112, no. 26, p. 262906. DOI: 10.1063/1.5038014
233. Patent 188677 (RF). *Magnitoelektricheskiy sensor magnitnykh polei* [Magnetoelectric sensor of magnetic fields]. A. V. Turutin, I. V. Kubasov, A. M. Kislyuk, M. D. Malinkovich, S. P. Kobeleva, Yu. N. Parkhomenko, N. A. Sobolev, 2019. (In Russ.)
234. Turutin A. V., Vidal J. V., Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Kiselev D. A., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Kobeleva S. P., Kholkin A. L., Sobolev N. A. Highly sensitive magnetic field sensor based on a metglas/bidomain lithium niobate composite shaped in form of a tuning fork. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2019, vol. 486. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.04.061
235. Vidal J. V., Turutin A. V., Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Kobeleva S. P., Pakhomov O. V., Sobolev N. A., Kholkin A. L. Low-frequency vibration energy harvesting with bidomain LiNbO_3 single crystals. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 2019, vol. 66, no. 9, pp. 1480—1487. DOI: 10.1109/TUFFC.2019.2908396
236. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Temirov A. A., Ksenich S. V., Kiselev D. A., Bykov A. S., Parkhomenko Y. N. Vibrational power harvester based on lithium niobate bidomain plate. *Acta Phys. Polonica A*, 2018, vol. 134, no. 1, pp. 90—92. DOI: 10.12693/APhysPolA.134.90
237. Vidal J. V., Turutin A. V., Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Kiselev D. A., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Kobeleva S. P., Sobolev N. A., Kholkin A. L. Dual vibration and magnetic energy harvesting with bidomain LiNbO_3 based composite. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 2020, vol. 67, no. 6, pp. 1219—1229. DOI: 10.1109/TUFFC.2020.2967842
238. Patent 2643151 (RF). *Radioizotopnyi mekhano-elektricheskiy generator* [Radioisotope mechano-electric generator]. M. D. Malinkovich, A. S. Bykov, R. N. Zhukov, I. V. Kubasov, Yu. N. Parkhomenko, D. A. Kiselev, A. A. Polisan, A. A. Temirov, S. V. Ksenich, 2016. (In Russ.)

Acknowledgments. *This work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of the State Assignment (fundamental research, project No. 0718-2020-0031 “New magnetoelectric composite materials based on oxide ferroelectrics with an ordered domain structure: preparation and properties”.*

The authors are grateful to the Russian Science Foundation for financial support in preparing the chapters of the review devoted to the applied application of bidomain crystals, provided within the framework of project No. 19-19-00626 “Development of a high-speed scanning ion-conducting microscope for studying the dynamic processes of living cell membranes”.

Received March 14, 2020

* * *

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 1. С. 57—70.
DOI: 10.17073/1609-3577-2020-1-57-70

УДК 621.315.592

Материаловедческие вопросы термодинамического моделирования тонкопленочных твердотельных электрокалорических охладителей*

© 2020 г. Г. Суханек[§], Л. Фельсберг, Г. Герлах

*Дрезденский технический университет, Лаборатория твердотельной электроники,
01062 Дрезден, Германия*

Аннотация. Электрокалорическое охлаждение является экологически безопасной технологией преобразования энергии. Электрическое поле, необходимое для возбуждения цикла электрокалорического охлаждения, может быть создано значительно проще и с гораздо меньшими затратами по сравнению с магнитными полями, используемыми для магнетокалорического охлаждения. Кроме того, электрическая мощность, необходимая для электрокалорического охлаждения, может обеспечиваться стационарными или мобильными солнечными батареями, а также аккумуляторами электромобиля. Это открывает совершенно новые возможности для экологически безопасного промышленного прогресса в развивающихся странах. На основе аналитически решаемой модели многослойного электрокалорического охладителя обсуждены свойства материалов, влияющие на эксплуатационные характеристики электрокалорических приборов. Особое внимание уделено объемному термическому сопротивлению и термическому сопротивлению интерфейсов. Даны оценки средней охлаждающей мощности стека микроэлектромеханического электрокалорического охладителя.

Ключевые слова: электрокалорическое охлаждение, теплопередача, термическое сопротивление, жидкие теплоносители, охлаждающая способность

Введение

Электрокалорический эффект — это обратимое изменение температуры материала в результате адиабатического воздействия электрического поля. Электрокалорическое охлаждение является экологически безопасной технологией преобразования энергии. Электрическое поле, необходимое для возбуждения цикла электрокалорического охлаждения, может быть создано значительно проще и с гораздо меньшими затратами по сравнению с магнитными полями, используемыми для магнетокалорического охлаждения. Кроме того, электрическая мощность, необходимая для электрокалорического охлаждения, может обеспечиваться стационарными или мобильными солнечными батареями, а также аккумуляторами электромобиля. Это открывает совершенно новые возможности для экологически

безопасного промышленного прогресса в развивающихся странах [1].

Большой диэлектрический отклик сегнетоэлектрических релаксоров сделает их перспективными для применения в качестве электрокалорических охладителей [2]. В настоящее время наиболее изученными и показывающими наилучшие эксплуатационные характеристики электрокалорическими материалами являются поливинилиденфторид ($\bullet\text{CH}_2\text{-CF}_2\bullet$)_n, трехкомпонентные сополимеры (P(VDF-TrFE-CFE)) и облученные сополимеры (P(VDF-TrFE)), а также твердые растворы $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ (PMN-PT), где $x < 0,3$ [3].

Необыкновенно высокое электрокалорическое изменение температуры $\Delta T_{\text{EC}} = 45 \text{ K}$ наблюдалось в тонких пленках $\text{Pb}_{0,88}\text{La}_{0,08}\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ (PLZT) на подложках Pt/TiO₂/SiO₂/Si при приложении элект-

Гуннар Суханек[§], e-mail: Gunnar.Suchaneck@tu-dresden.de; Линда Фельсберг; Геральд Герлах

[§] Автор для переписки

* Перевод статьи, опубликованной в журнале *Modern Electronic Materials*, 2018, vol. 4, no. 2, pp. 59—69. DOI: 10.3897/j.moe.4.2.33391

трического поля величиной 125 В/мкм [4]. Кроме того, было показано, что бесвинцовые перовскитные релаксоры $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (**BZT**) обеспечивают величину ΔT_{EC} , достаточную для практических применений в технологиях охлаждения в температурном диапазоне от 270 до 450 К [5].

Электрокалорический охладитель, т. е. тепловой насос, обеспечивает передачу термической энергии против температурного градиента от теплового источника к слою электрокалорического материала, и далее к теплоотводящему элементу. Электрокалорический охладитель состоит из поляризуемого электрокалорического материала с подведенными к нему контактными электродами и тепловыми границами с элементом нагрузки и теплоотводящим элементом. Тепловые контакты периодически замыкаются и размыкаются в зависимости от того, нагревается или охлаждается электрокалорический слой. Тепловая энергия отводится от элемента нагрузки и передается к теплоотводящему элементу либо (i) через управляемые тепловые ключи или неуправляемые термические выпрямители, либо (ii) путем прокачки газообразного или жидкого теплоносителя через твердотельный хладагент [1].

В работе [6] исследовался электрокалорический отклик многослойного керамического конденсатора (*multilayer ceramic capacitor* — **MLCC**) в реальных условиях окружающей среды и эксплуатации, но без тепловых ключей. Используемая в работе двумерная модель теплообмена в нестационарном режиме включала электрокалорический эффект как источника тепла и учитывала граничные потери тепла на излучение и конвекцию. Ранее охлаждающую способность MLCC моделировали путем введения распределенных термических конденсаторов и объемных термических сопротивлений [7]. Затем данный подход был распространен на анализ методом конечных элементов для шести сочетаний материалов, с заданными соотношениями толщины электрода и электрокалорического элемента и заданным объемом контактов MLCC [8]. В упрощенной одномерной модели со сосредоточенными элементами, предложенной в работе [9], предполагалось, что термическое контактное сопротивление теплового ключа в открытом состоянии составляет $10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$. Двумерная модель электрокалорического конденсатора, состоящего из двух параллельных пластин с циркулирующим между ними жидким теплоносителем, была решена численным методом конечных элементов в работе [10]. Модель учитывала совместное влияние полей температуры и скорости жидкости. В процессе поляризации и деполяризации предполагалось наличие теплоизоляции на всех стенках. Граничные условия в процессе прохождения жидкости моделировались путем фиксации температур на границах. С помощью данной модели были исследованы различные электро-

калорические материалы (релаксоры на основе поливинилиденфторида (PVDF, PMN-PT и PLZT).

В работе [11] использовался метод конечных элементов для оценки системы охлаждения, созданной по технологии микроэлектромеханики на основе электрокалорического эффекта в трехкомпонентном сополимере P(VDF-TrFE-CFE). Охлаждающее устройство состояло из двух мембранных преобразователей, созданных в плоскости кремниевой пластины, которые приводили в действие жидкий теплоноситель в двух противоположных направлениях через уровни 5-слояного стека трехкомпонентного сополимера, расположенные между данными преобразователями. Были рассчитаны распределения температуры, давления и скорости потока жидкого теплоносителя (Galden HT-70) в направлении оси x элемента, а также усредненная по времени плотность охлаждающей мощности и КПД цикла Карно. Температура горячей и холодной концов при расчетах принималась постоянной. Остальные поверхности рассматривались как термически изолированные, что являлось достаточно грубым приближением. Авторы сообщили о достижении величины охлаждающей мощности $3 \text{ Вт}/\text{см}^2$ при температуре 15 К и КПД цикла Карно 31 %.

В работе [12] была создана конечноэлементная модель термоэлектрического-электрокалорического теплового насоса. Исследуемое устройство состояло из термоэлектрических слоев, выполнявших роль теплового ключа, с промежуточными слоями электрокалорического материала. При вычислениях предполагалось наличие идеального термического контакта между электрокалорическим элементом и термоэлектрическими слоями, т. е., тепловое сопротивление контактов не принималось во внимание. Джоулевые потери на электрокалорическом элементе, а также потери на излучение и конвекцию, не учитывались. Таким образом, полученная в данной работе плотность охлаждающей мощности $1 \text{ Вт}/\text{см}^2$ является значительно преувеличенной.

В недавней работе [13] было проведено численное моделирование электрокалорического охладителя, состоящего из многослойного электрокалорического элемента и пленок теплоаккумулирующего материала, разделенных тепловыми ключами, с помощью которых путем создания более широкого зазора изменялась контактная теплопроводность. Расчеты проводились для оптимальных параметров: величина электрического поля $E = 180 \text{ В}/\text{мкм}$, изменение температуры электрокалорического материала $\Delta T_{\text{EC}} = 24 \text{ К}$, пренебрежимо малые термические сопротивления границ, критерий Фурье $Fo = 1$. В результате средняя охлаждающая способность составила $2,4 \text{ Вт}/\text{см}^2$, а средняя эффективность теплопередачи $\eta = 10 \%$ при рабочей частоте $f = 100 \text{ Гц}$ и разности температур между горячей и холодной сторонами системы $\Delta T_{\text{hc}} = 20 \text{ К}$. Отметим

что критерий Фурье Fo представляет собой соотношение между скоростью теплопередачи и скоростью аккумулярования тепловой энергии в твердом теле [14]. Полные циклы поглощения и отражения тепла были реализованы в прототипах электрокалорического охладителя с величинами $Fo \sim 8...10$ [11, 15].

В настоящей работе представлено аналитическое решение для математической модели многослойного электрокалорического охладителя, определены и обсуждены свойства материалов, влияющие на эксплуатационные характеристики электрокалорического охладителя. Представлены результаты анализа влияния этих свойств на работу прибора.

Физические основы

Уравнение теплопроводности. Изменение температуры в электрокалорическом материале описывается уравнением теплопереноса. Для простоты рассмотрим следующую одномерную модель. В случае линейного потока тепла параболическое уравнение теплопроводности твердого тела, содержащего источник тепла, выглядит следующим образом [16]:

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \Theta}{\partial t} = - \frac{dQ(t)/dt}{\kappa V} = - \frac{\dot{Q}(t) - hA\Theta}{\kappa Ad}, \quad (1)$$

где $\Theta = T - T_0$ — разность температур твердого тела и окружающей среды; $\alpha = \kappa/c$ — коэффициент температуропроводности; κ — коэффициент теплопроводности; c — объемная удельная теплоемкость, принимаемая постоянной ($c(E, T) \approx c$); V — объем; A — площадь; d — толщина слоя электрокалорического материала; h — коэффициент теплопереноса на границе, описывающий потери тепла в окружающую среду.

Вводя объемное термическое сопротивление $R'_{th,b} = (\kappa A)^{-1}$ и удельную теплоемкость $C'_{th,b} = cA$ (обе величины на единицу длины), преобразуем (1) в

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} - R'_{th,b} C'_{th,b} \frac{\partial \Theta}{\partial t} = - [\dot{Q}'(t) - h'A\Theta] R'_{th,b}, \quad (2)$$

где \dot{Q}' , h' — величины соответственно \dot{Q} и h на единицу длины. Поскольку критерий Био $Bi = hd/\kappa$, характеризующий соотношение термического сопротивления электрокалорических материалов в объеме и на границах, будет меньше 0,1 до величин d в пределах 100 мкм, температура электрокалорического элемента в процессе теплопередачи остается практически постоянной, т. е., $\partial^2 \Theta / \partial x^2 = 0$. Данное обстоятельство позволяет применить приближение сосредоточенной системы [14], в результате чего (2) упрощается следующим образом:

$$C''_{th} \frac{\partial \Theta}{\partial t} + \frac{\Theta}{R''_{th,i}} = \Phi(t), \quad (3)$$

где $R''_{th,i} = AR_{th,i} = 1/h$ — зависящее от площади термическое сопротивление на границе; $C''_{th} = cd$ —

теплоемкость слоя электрокалорического материала на единицу площади; ϑ — тепловой поток через границу. Уравнение (3) представляет собой известное уравнение теплового баланса для болометра [17].

Движущей силой теплового потока является разность температур Θ , вызванная зарядом и разрядом электрокалорического элемента, который представляет собой диэлектрический конденсатор. При зарядке конденсатора, имеющего диэлектрическую проницаемость ϵ , в изотермических условиях, теплота dQ , выделяемая в результате незначительного изменения электрического поля dE , определяется из выражения [18]:

$$-dQ = -VT \left(\frac{\partial \epsilon}{\epsilon \partial T} \right) \epsilon \epsilon_0 E dE. \quad (4)$$

Поскольку изменение температуры электрокалорического элемента обычно невелико, $\Delta \Theta_{EC} \ll \Theta$, соответствующий тепловой поток $\vartheta(t) = dQ(t)/(Adt)$ можно записать следующим образом:

$$\Phi(t) \approx \frac{\langle T \rangle \epsilon \epsilon_0 d}{2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\epsilon \partial T} \right) \frac{dE^2}{dt}, \quad (5)$$

где $\langle T \rangle$ — средняя температура по циклу охлаждения, причем здесь не учитывается зависимость температурного коэффициента диэлектрической проницаемости от величины поля $1/\epsilon \cdot \partial \epsilon / \partial T$. Важно отметить, что выше точки T_m максимальной диэлектрической проницаемости величина $1/\epsilon \cdot \partial \epsilon / \partial T$ отрицательная. Время нарастания выходного сигнала генератора импульсов напряжения зависит, главным образом, от скорости коммутации усилителя мощности, а время спада сигнала определяется параметрами резистивно-емкостной цепи на выходе генератора и величиной нагрузки. В данном случае физическую природу переключения усилителя мощности рассматривать не будем. В предположении, что для нарастающего импульса справедливо выражение

$$E(t) = E(0) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) \right], \quad (6)$$

где $\tau_e = RC$ — постоянная времени электронной цепи, то приближенно получим из (3):

$$\Theta(t) = - \frac{\langle T \rangle \epsilon \epsilon_0 \tau_{th} E(0)^2}{c} \left(\frac{\partial \epsilon}{\epsilon \partial T} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{th}}\right) \times \left\{ \left[\frac{1}{\tau_{th} - \tau_e} - \frac{1}{2\tau_{th} - \tau_e} \right] - \exp\left(\frac{t}{\tau_{th}}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) \left[\frac{1}{\tau_{th} - \tau_e} - \frac{\exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right)}{2\tau_{th} - \tau_e} \right] \right\}, \quad (7)$$

где $\tau_{th} = R''_{th,i} C''_{th}$, а величина температурного коэффициента диэлектрической проницаемости счи-

тается постоянной. В случае очень малого времени нарастания электрического поля $\tau_e \rightarrow 0$, (7) сводится к:

$$\Theta(t) = -\frac{\langle T \rangle \varepsilon \varepsilon_0 E(0)^2}{2c} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\varepsilon \partial T} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{th}}\right). \quad (8)$$

Время спада импульса задается следующим выражением:

$$E(t) = E(t_0) \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_e}\right) \quad (9)$$

которое при $t' = t - t_0$ дает

$$\Theta(t) = \frac{\langle T \rangle \varepsilon \varepsilon_0 E(0)^2 \tau_{th}}{c(2\tau_{th} - \tau_e)} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\varepsilon \partial T} \right) \exp\left(-\frac{t'}{\tau_{th}}\right) \times \left[1 - \exp\left(-\frac{t'}{\tau_e}\right) \exp\left(\frac{2t'}{\tau_{th}}\right) \right], \quad (10)$$

и которое относительно t' при $\tau_e \rightarrow 0$ преобразуется в (8) с изменением знака первого члена на противоположный. Гибкий пленочный электрокалорический охладитель с электростатическим преобразователем, описанный в работе [15], имело цепь управления высокого напряжения с постоянной времени около 140 мс. С другой стороны, анализ (7) и (10) предлагает постоянные времени менее 50 мс для эффективной работы устройства.

Для простоты опишем термодинамические циклы электрокалорического элемента при помощи периодического изменения температуры с базовой угловой частотой $\omega = 2\pi/\tau_c$, где τ_c — время цикла. Поскольку параболическое уравнение теплопроводности (1) имеет структуру, аналогичную уравнению резистивно-емкостной передающей электрической цепи, задачи многослойных систем наиболее адекватно решаются матричными методами, повсеместно используемыми в электротехнике [19]. В нашем случае температура играет роль напряжения, а тепловой поток — электрического тока. Каждая точка будет описываться двумя величинами — температурой Θ и тепловым потоком Φ . Обозначая температуру и тепловой поток для некой пластины на стороне $z = 0$ как Θ и Φ , а их значения на стороне $z = d$ — как Θ' и Φ' . Тогда получим следующие соотношения [16]:

$$\begin{aligned} \Theta' &= L\Theta + M\Phi, \\ \Phi' &= N\Theta + O\Phi, \end{aligned} \quad (11)$$

с

$$\begin{aligned} L &= \cosh(kd), \quad M = -(\kappa k)^{-1} \sinh(kd), \\ N &= -\kappa k \sinh(kd), \quad O = \cosh(kd), \end{aligned} \quad (12)$$

и

$$k = \sqrt{\frac{i\omega}{D}} = (1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2D}}, \quad (13)$$

где $d_D = (2D/\omega)^{1/2} = (D\tau_c/\pi)$ — глубина проникновения термических колебаний. Следует учитывать, что в случае диэлектрически тонких, толстых пленок с $d < 100$ мкм получим $L = O \approx 1$, $M = -d/\kappa$ и $N = -\kappa k^2 d$ при $\omega = 1$ Гц, поскольку величина D составляет порядка 10^{-6} м²/с. Величина M представляет собой удельное термическое сопротивление в объеме пленки.

Уравнение (11) можно записать в матричном виде следующим образом:

$$\begin{bmatrix} \Theta' \\ \Phi' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L & M \\ N & O \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Theta \\ \Phi \end{bmatrix}. \quad (14)$$

В (14) Θ и Φ необходимо умножить на их коэффициент временной зависимости $\exp(i\omega t)$, которым мы здесь полностью отпускаем. Его следует снова включить в уравнение, когда по завершении расчетов необходимо определить действительную и мнимую части результата. В предположении идеального термического контакта между сторонами пластины, содержащей n подслоев, r_{th} имеющие толщин d_n , коэффициента теплопроводности κ_n , коэффициента температуропроводности D_n и параметрами Θ_n , Φ_n , Θ'_n и Φ'_n соответственно на левой и правой сторонах уравнения, рекурсивное применение (14) дает для равномерного теплового потока через несколько подслоев:

$$\begin{bmatrix} \Theta'_n \\ \Phi'_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_n & M_n \\ N_n & O_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L_{n-1} & M_{n-1} \\ N_{n-1} & O_{n-1} \end{bmatrix} \dots \begin{bmatrix} L_1 & M_1 \\ N_1 & O_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Theta_1 \\ \Phi_1 \end{bmatrix}. \quad (15)$$

Если заданы любые два параметра из числа Θ_n , Φ_n , Θ'_n и Φ'_n , то два других можно найти с использованием данного метода. Перемножение матриц в (15) можно выполнять последовательно. Однако, выведение прямых формул для пластин, состоящих из n слоев является сложной задачей [20—22].

При наличии термических контактных сопротивлений между пластинами или на их поверхностях их также можно выразить в матричном виде и включить в формулу (15) [16]. Так, для случае термического контактного сопротивления $R''_{th,il}$ между первой и второй пластиной, имеем

$$\Phi'_1 = \Phi_2 = \frac{(\Theta'_1 - \Theta_2)}{R''_{th,il}}, \quad (16)$$

и, соответственно,

$$\begin{bmatrix} \Theta'_2 \\ \Phi'_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_2 & M_2 \\ N_2 & O_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & -R''_{th,il} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L_1 & M_1 \\ N_1 & O_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Theta_1 \\ \Phi_1 \end{bmatrix}. \quad (17)$$

Конечный результат расчетов представляет собой линейные зависимости между температурой и величинами потока Θ_1 , Θ'_n , Φ_1 , Φ'_n на двух поверхностях композитных пластин. Поверхностные условия дают два дополнительных уравнения, позволяющие определить все четыре величины Θ_1 , Θ'_n , Φ_1 , Φ'_n . Рекурсивное применение данной системы матриц

одномерного теплового потока через j пластин дает следующий результат:

$$\begin{bmatrix} \Theta'_2 \\ \Phi'_2 \end{bmatrix} = \mathbf{M} \begin{bmatrix} \Theta_1 \\ \Phi_1 \end{bmatrix}, \quad (18)$$

где \mathbf{M} — матрица теплопередачи. Таким образом, матричный метод позволяет осуществлять простой численный анализ многослойных структур путем перемножения матриц.

Относительная толщина слоя электрокалорического материала в прототипах электрокалорических охладителей составляет $0,30—0,35d_D$ [11, 15]. В соответствии со сделанным выше приближением термически для тонкой системы, рассмотрим далее стека, состоящую из j пленок, отвечающих условию $d_j \ll d_D$. В этом случае получаем:

$$\Theta'(t) \approx \Theta_{EC}(t) - \left(\sum_j R''_{th,b} + \sum_j R''_{th,i} \right) \Phi(t). \quad (19)$$

Электрокалорические материалы. В соответствии с (8), изменение температуры электрокалорического элемента, описываемое как $\Delta T_{EC} = \Theta(t = 0)$, определяется объемной удельной теплоемкостью c и температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости $d\epsilon/dT$. Так как величины c при комнатной температуре приближаются к высокотемпературному пределу, следует ожидать, что различия между ними для разных пьезоэлектрических материалов не будут существенными [23]. Поэтому, ключевым параметром является величина $d\epsilon/dT$. Сегнетоэлектрические релаксоры, помимо высоких T_m , характеризуются значительной величиной $1/\epsilon \cdot d\epsilon/dT$ — на уровне нескольких сот K^{-1} (табл. 1).

В недавних работах [5, 24] была продемонстрирована перспективность $BaZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3$ (**BZT20**) как

материала для изготовления электрокалорических устройств. BZT20 представляет собой соединение, близкое по составу к инвариантной критической точке, в которой сосуществуют четыре разные фазы — кубическая, тетрагональная, орторомбическая и ромбоэдрическая. Данная точка находится немного ниже точки перехода к релаксорным свойствам [28, 32], где поведение материала должно быть промежуточным между сегнетоэлектриком и релаксором. С другой стороны, толстые пленки BZT20 характеризуются сдвигом максимума диэлектрической проницаемости в сторону высоких температур при увеличении частоты электрического поля что характерно для сегнетоэлектрического релаксора [24].

Эффективность электрокалорических охладителей оценивается по критерию выбора материала, характеризующему эффективность физического процесса охлаждения и, следовательно, не зависящему от эффективности различных термодинамических циклов [1]:

$$\Phi_{mat} = 1 - \frac{\epsilon\epsilon_0 E^2 \tan \delta}{c\Delta T_{EC}}. \quad (20)$$

Здесь $\epsilon\epsilon_0 E^2 \tan \delta$ — величина невозполнимых электрических потерь; $\tan \delta$ — тангенс потерь; $c\Delta T_{EC}$ — количество тепла, переданного от элемента нагрузки к теплоотводящему элементу за один цикл охлаждения; c — удельная теплоемкость охлаждающего элемента; ΔT_{EC} — изменение температуры электрокалорического элемента.

Величина $\tan \delta$ здесь приобретает роль дополнительного параметра материала, поскольку, согласно (8), диэлектрическая проницаемость сокращается. Следует отметить, что величину $\tan \delta$ в (20) необходимо исследовать в частотном диапазоне, характерном для работы электрокалорического устройства (0,1—10 Гц). При наличии сегнетоэлектрического гистерезиса данная величина определяется, главным образом, потерями на частных петлях гистерезиса, описываемыми тангенсом кажущихся потерь [33]:

$$\tan \delta = \frac{\int_0^{E_{max}} P^-(E)dE - \int_0^{E_{max}} P^+(E)dE}{\int_0^{E_{max}} P^+(E)dE}, \quad (21)$$

где $P^-(E)$ и $P^+(E)$ — зависимость величины диэлектрической поляризации от напряженности электрического поля соответственно на верхней и нижней ветвях частной петли гистерезиса. Очевидно, что величина $\tan \delta$ в значительной степени зависит от метода синтеза материала. При величинах $\tan \delta < 0,07$ обеспечивается эффективность охлаждения на уровне $\Phi > 0,95$, что превышает показатели, характерные для любых других вариантов твердотельных охладителей.

Таблица 1

Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости для BZT20 и некоторых сегнетоэлектрических релаксоров при температуре выше T_m [Temperature coefficient of dielectric permittivity above T_m for BZT20 and selected relaxor ferroelectrics]

Хладагент	$\epsilon(T_m)$	$d\epsilon/dT, K^{-1}$	Источник литературы
$BaZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3$	10600	-100 -87	[5] [24]
$BaZr_{0,25}Ti_{0,75}O_3$	6950 18940	-72,5 -377	[25] [26]
$BaZr_{0,3}Ti_{0,7}O_3$	33400	-560	[27]
$BaZr_{0,35}Ti_{0,65}O_3$	11550	-81,5	[28]
$BaSn_{0,24}Ti_{0,76}O_3$	16000	-30	[29]
$Ba_{0,20}Pb_{0,80}ZrO_3$	11080	-340	[30]
$0,9PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3—0,1PbTiO_3$	11400	-130	[31]

Термическое сопротивление границ. На границах тонких пленок наиболее высокая величина $R_{th,i}$, измеренная при комнатной температуре, на настоящий момент составляет $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$ (для алмаза в Vi /водородной оболочке). Термическое сопротивление границы при комнатной температуре для других сочетаний металл-диэлектрик находится в относительно узком диапазоне — $3,3 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт} < R_{th,i} < 12 \times 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$ [34].

Минимально возможная величина $R_{th,i}^{ph-ph}$, полученная в гармоническом приближении процесса с участием двух фононов (по одному фонону с каждой стороны границы) определяется пределом фононного излучения, которая в предельном случае достаточно высоких температур, при которых выполняется закон Дюлонга—Пти, задается следующим уравнением:

$$R_{th,i}^{ph-ph} = \frac{v_D^2}{\pi k f_{max}^3}. \quad (22)$$

Здесь k — константа Больцмана; $f_{max} = k\Theta/h$ — частота среза фононного спектра металла; h — постоянная Планка; Θ — температура Дебая, а v_D — Дебаевская скорость двумерного диэлектрика, определяемая как

$$\frac{1}{v_D^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^2} + \frac{1}{v_t^2} \right), \quad (23)$$

где v_l , v_t — соответственно средняя продольная и поперечная скорость звука.

В табл. 2 приводятся все численные данные, использованные при проведении вычислений. В результате (22) позволяет рассчитать величину фонон-фононного вклада в граничное сопротивление: $R_{th,i}^{ph-ph} = 4,1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$.

Тогда как в теплопроводности диэлектриков основную роль играют фононы, в металлах основной вклад в теплопроводность вносят электроны. Вследствие этого происходит процесс передачи энергии между электронами и фононами через границу металл-диэлектрик. В результате имеет место сложение последовательных сопротивлений — объемного электронно-фононного (R_{th}^{e-ph}) в металле и фононного ($R_{th,i}^{ph-ph}$) на границе. Первое сопротивление задается как [47]

$$R_{th}^{e-ph} = (R_e \kappa_{ph})^{-1/2}. \quad (24)$$

где R_e — скорость охлаждения электронов, или величина электрон-фононной передачи энергии на единицу объема; $R_e = c_e/\tau$; c_e — электронная теплоемкость на единицу объема; τ_{e-ph} — время релаксации, характеризующее электрон-фононные энергетические потери, или охлаждение электронов.

Таблица 2

Параметры материала, использованные для расчета термического сопротивления границы
[Material parameters used for the calculation of the interface thermal resistance]

Материал	Параметр	Значение	Источник литературы
Ni	Θ	495 К	[35]
	v_l	6040 м/с	[36]
	ρ	8,902 г/см ³	[36]
	M	58,69 г/моль	[36]
	l_{ph}	1,2 нм	[37]
	c_e	0,3174 МДж/(м ³ · К)	[38]
Cu	τ_{e-ph}	1—4 пс	[39]
W		~0,5 пс	[40]
BaTiO ₃	v_l	6860 м/с	[41]
	v_t	3870 м/с	
	κ	2,61 Вт/(м · К)	[42]
BaSr _{0,3} Ti _{0,7} O ₃	ϵ_b	420	[43]
BaSr _{0,48} Ti _{0,52} O ₃		380	[44]
BaSr _{0,55} Ti _{0,45} O ₃		566	[45]
BaSr _{0,65} Ti _{0,35} O ₃		488	[46]
Pt/BaSr _{0,3} Ti _{0,7} O ₃ /Pt	C_i	0,032 $\Phi/\text{м}^2$	[43]
Pt/BaSr _{0,48} Ti _{0,52} O ₃ /Pt	d_{if}/ϵ_{if}	0,076	[44]
Pt/BaSr _{0,55} Ti _{0,45} O ₃ /Pt		0,048	[45]
Pt/BaSr _{0,65} Ti _{0,35} O ₃ /Pt		0,174	[46]

Величина фононной теплопроводности κ_{ph} определяется как

$$\kappa_{ph} \approx \frac{\rho N_A}{M} k v_l l_{ph}, \quad (25)$$

где ρ — плотность; N_A — число Авогадро; M — молярная масса; l_{ph} — средняя длина пробега фононов в металле.

В предположении $\tau_{e-ph} = 2$ пс (см. величины для W и Cu в табл. 2), получим $R_{th}^{e-ph} = 8,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$. Таким образом, термическое сопротивление границы порядка $10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$, полученное с использованием упрощенных моделей, значительно ниже соответствующих экспериментальных данных.

На микроскопическом уровне все соприкасающиеся поверхности имеют отклонения от идеально плоской геометрии. Вследствие таких несовершенств два соприкасающихся тела в действительности имеют физический контакт лишь в нескольких отдельных точках. По этой причине тепловой поток на поверхности ограничивается лишь этими микроскопическими зонами контакта [48].

Термическое сопротивление границы определяется как соотношение между перепадом температур на границе и тепловым потоком, проходящим через

границу. Аналогичным образом, электрическая емкость C определяется как соотношение между общим зарядом на конденсаторе и созданным на нем электрическим потенциалом (разностью потенциалов с электродом сравнения). Как электрическая емкость, так и теплопроводность зависят от краевых эффектов. Таким образом, существует тесная связь между $R_{th,i}$ и граничной емкостью C_i согласно [49]:

$$R_{th,i} = \left(\frac{\kappa}{\epsilon_b \epsilon_0} C_i \right)^{-1}, \quad (26)$$

где ϵ_b — объемная диэлектрическая проницаемость. Приведенная $R''_{th,i} = AR_{th,i}$ определяется как

$$R''_{th,i} = \frac{\epsilon_b \epsilon_0}{\kappa C_i} = \frac{\epsilon_b d_i}{\kappa \epsilon_i}, \quad (27)$$

где d_i — толщина; ϵ_i — диэлектрическая проницаемость граничного слоя.

С учетом величин C_i и ϵ_b для структур Pt/BaSr_xTi_{1-x}O₃/Pt (см. табл. 2), величина $R''_{th,i}$ составляет 1 ... 5 · 10⁻⁸ м²·К/Вт, что меньше нижнего предела термического сопротивления границы для тонко-

Таблица 3 пленочного контакта металл-диэлектрик найденное в [34].

Термические контактные сопротивления структур «твердое—твердое» и «жидкое—твердое» [Thermal contact resistances of solid—solid and liquid—solid configurations]

Материал контакта	$R''_{th,c}$ м ² ·К/Вт	Параметр	Источник литературы
Si/Si	~2 · 10 ⁻⁴	0,169 МПа	[50]
Cu/Si	~1 · 10 ⁻⁴		
Cu-In/Si	2,72 · 10 ⁻⁵		
Cu-PCM*/Si	5,22 · 10 ⁻⁵		
Cu-CNT/Si	~2,5 · 10 ⁻⁵		
Cu-PCM*-CNT/Si	~3,4 · 10 ⁻⁵		
поли-Si/SiN _x	1,7 · 10 ⁻⁵		[51]
Cu/Cu (фольга)	1,59 · 10 ⁻⁵	3,6 МПа	[52]
Al/Al (фольга)	1,05 · 10 ⁻⁵	14,4 МПа	
	4,76 · 10 ⁻⁵	3,6 МПа	
	4,00 · 10 ⁻⁵	14,4 МПа	
Si/Hg	1,09 · 10 ⁻⁶	K = 110 (0,1N)	[53]
Si/Hg	2,6 · 10 ⁻⁶		
CNT столбцы/Si	5,7 · 10 ⁻⁵		
CNT столбцы/Si	2,04 · 10 ⁻⁵		
CNT столбцы -Au/Si	4,16 · 10 ⁻⁵		
CNT/Si			
CNT/Si	8,87 · 10 ⁻⁵		
CNT/CNT	4,23 · 10 ⁻⁴		
CNT-Polyimide	~2 · 10 ^{-3**}		[15]
Гибридное твердо-жидкое вещество (Cu-H ₂ O)-PTFE/Si	1,3 · 10 ⁻⁵	$d_{H_2O} = 75$ мкм	[54]
Si-H ₂ O-PTFE/стекло	1,0 · 10 ⁻⁵	$d_{H_2O} = 6,1$ мкм	[55]
	2,0 · 10 ⁻⁵		
	3,2 · 10 ⁻⁵		
Cu/PDMS	3,25 · 10 ⁻⁵	0,46 МПа	[56]
ZnO, BN/PDMS	~9 · 10 ⁻⁶		
Углеродное волокно/ эпоксидная смола	(0,3—1,8) · 10 ⁻⁵		[57]
Pt/SiO ₂	3,2 · 10 ⁻⁹	$d_{SiO_2} = 26, 440$ нм	[58]
Si/SiO ₂	< 1,7 · 10 ⁻⁹		
Al/SiO ₂	(0,7—1,0) · 10 ⁻⁸	$d_{Al} = 50—120$ нм	[59]
Si/SiO ₂	(6—8) · 10 ⁻⁸		
Al/эпоксидная смола	4,6 · 10 ⁻⁴		[60]
Стекло/эпоксидная смола	8,6 · 10 ⁻⁴		
Вакуумная смазка	(0,6—2,0) · 10 ⁻⁵		[61]
Galistan	7,7 · 10 ⁻⁶	0,172 МПа	[62]
Galistan	2,8 · 10 ⁻⁵	0,284 МПа	[63]

Примечание: * материал с легко изменяемым фазовым состоянием; ** оценка основана на частотной зависимости охлаждающей способности электрокалорического элемента.

макроскопических системах охлаждения термическое сопротивление границы обычно пренебрежимо мало, поскольку дает вклад последовательно с термическими сопротивлениями других слоев, которые имеют значительно большие размеры и, следовательно, обладают гораздо большим сопротивлением. В этом случае тепловая энергия передается от элемента нагрузки или к теплоотводящему элементу либо (i) через управляемые терморегуляторы или неуправляемые выпрямители, либо (ii) путем прокачки газообразного или жидкого теплоносителя [1]. В табл. 3 приводятся типичные величины граничных сопротивлений термических контактов между сочетаниями тел «твердое—твердое» и «жидкое—твердое».

Теплоносители. В электрокалорическом устройстве с активным регенератором осуществляется прокачка жидких или газообразных теплоносителей через электрокалорический хладагент. Теплоносители абсорбируют тепло из нагреваемого тела и передают его на теплоотводящий элемент. При этом электрическое поле воздействует исключительно на хладагента. Каналы прохождения охлаждающей жидкости обычно представляют собой каналы прямоугольной формы, для которых необходимо проводить анализ двумерной модели потока. Однако, и в одномерной модели достаточно определить

коэффициент теплоотдачи h (величина, обратная h , представляет собой термическое сопротивление границы), описывающего теплоперенос между жидкостью и твердым телом. Теплоперенос через границу определяется числом Нуссельта Nu — соотношением величин теплопереноса за счет конвекции и за счет теплопроводности в направлении нормали к рассматриваемой границе:

$$Nu = \frac{hd_H}{\kappa}, \quad (28)$$

где d_H — эквивалентный гидравлический диаметр. Для стационарного состояния ламинарного потока несжимаемой жидкости с постоянными физическими свойствами в прямоугольном канале с постоянной площадью сечения, который характеризуется соотношением размеров сторон канала AR (отношением длины меньшей стороны к длине большей стороны), число Нуссельта Nu приблизительно определяется выражением [64]

$$Nu = 8,235(1 - 2,0421AR + 3,0853AR^2 - 2,4765AR^3 + 1,0578AR^4 - 0,1861AR^5). \quad (29)$$

При $Bi < 0,1$ температура электрокалорического элемента в процессе теплопереноса остается практически постоянной (см. выше). В этом случае, при высоте канала $z = 0,6$ мм и соотношении размеров $AR = 0,15$ получаем термическое сопротивление, равное

$$R''_{th,s-f} = \frac{1}{h} = 0,32 \frac{z}{\kappa}. \quad (30)$$

Термическое сопротивление теплоносителя $R''_{th,f}$ определяется обратным произведением его скорости массопереноса dm/dt и удельной теплоемкости при постоянном давлении c_p [16]. Тогда общее термическое сопротивление теплоносителя $R''_{th,f}$

Физические свойства жидких теплоносителей, термические сопротивления $R''_{th,s-f}$ на границе «твердое—жидкое» для случая ламинарного потока, а также значения $d_{D,1Гц}$ [Physical properties of heat transfer fluids, thermal resistance at the solid-fluid interface $R''_{th,s-f}$ for laminar flow, and values of $d_{D,1Hz}$]

Жидкий теплоноситель	κ , Вт/(м·К)	c , МДж/(м ³ ·К)	R''_{th} , 10 ⁻³ м ² ·К/Вт	$d_{D,1Гц}$, мм
Силиконовое масло, 20 cSt	0,142*	1,52*	1,36	0,30
Вода	0,606**	4,19**	0,32	0,38
НТ 70	0,07***	1,62	2,76	0,21

Примечание: * источник литературы [66]; ** источник литературы [67]; *** источник литературы [68].

для данной скорости потока теплоносителя v определяется как [65]

$$R''_{th,f} = \left\{ vc \left[1 - \exp\left(-\frac{h}{vc}\right) \right] \right\}^{-1}. \quad (31)$$

Для расчетов верхний предел скорости потока теплоносителя был выбран равным $v = 0,1$ м/с, что дает перемещение теплоносителя в прямом и обратном направлении на расстояние 1 см за время цикла $\tau_c = 0,2$ сек. В результате $vc \gg h$ и, следовательно, $R''_{th,f} \approx R''_{th,s-f}$. Величины $R''_{th,s-f}$ представлены в табл. 4. Кроме того, приводятся глубины термического проникновения $d_{D,1Гц}$ при $\omega = 1$ Гц. Это позволяет легко определить d_D при заданном времени цикла как $d_D = d_{D,1Гц} \tau_c^{1/2}$.

$$d_D = d_{D,1Гц} \sqrt{\tau_c}. \quad (32)$$

Подводя итоги, следует отметить, что термическое сопротивление на границе с теплоносителем ограничивает теплоперенос в активных электрокалорических регенерирующих устройствах.

Электрокалорическое устройство и охлаждающая способность

На рис. 1. приводится изображение электрокалорического охлаждающего элемента на основе микроэлектромеханических систем (MEMS) в виде стека, состоящей из трех охлаждающих ячеек. Многослойные тонкие керамические пленки с встречными электродами между ними, являющиеся аналогом многослойных керамических конденсаторов (MLCC) [7], расположены на тонкой мембране SiN_x в кремниевой рамке, изготовленной методом жидкостного травления кремния. Для термоизоляции наклонные стенки кремниевой пластины покрываются тонкой пленкой SiO_2 , служащей в качестве адгезивного слоя, и пленкой полидиметилсилоксана (PDMS), используемой в качестве термического барьера. Кремниевые пластины соединяются с использованием промежуточных слоев PDMS, в которых расположены каналы теплоносителя. Объемное термическое сопротивление составляющих композицию слоев приводится в табл. 5. Термическое контактное сопротивление границы BZT/Pt, составляющее $R''_{th,c} = 5 \cdot 10^{-8}$ м²·К/Вт, было рассчитано при помощи (27). Для границы Pt/ SiN_x были использованы литературные данные для Pt/ SiO_2 [58]: $R''_{th,c} = \sim 3 \cdot 10^{-9}$ м²·К/Вт.

Таблица 4

Термодинамический цикл процесса электрокалорического охлаждения в охладителе такой конструкции включает четыре этапа [11, 72]: (i) адиабатическая поляризация: электрокалорический ма-

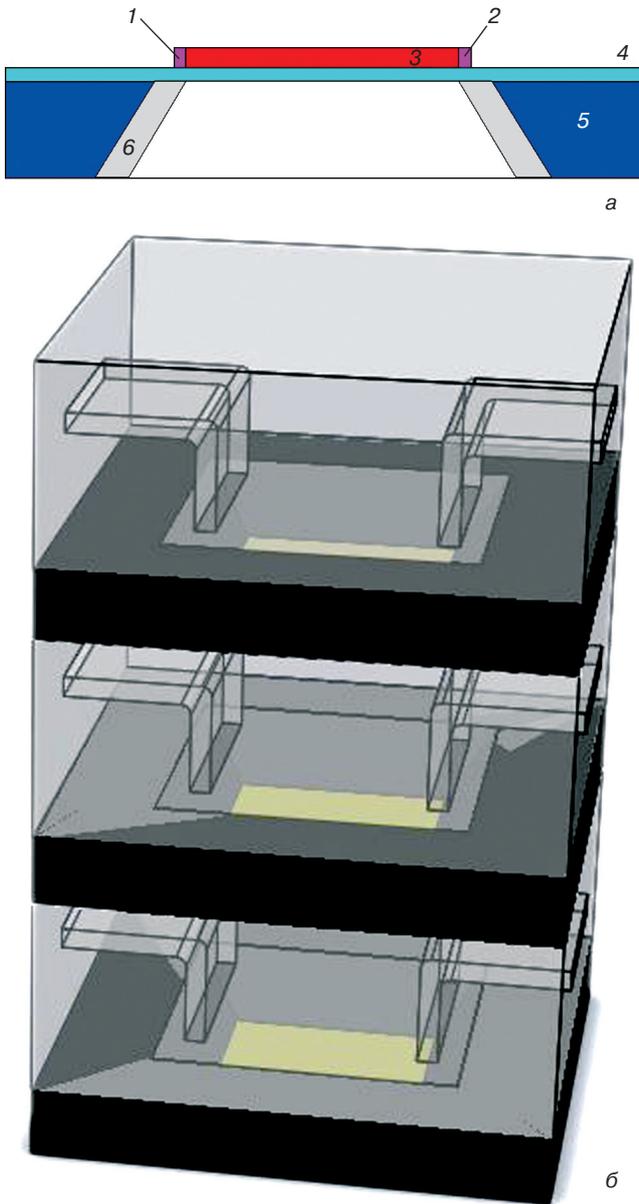


Рис. 1. Электрокалорический элемент: а — внешние электроды (1, 2); электрокалорический многослойный конденсатор (3), мембрана SiN_x (4), пластина Si (5), покрытие стенки полости (6); б — стек из трех электрокалорических ячеек

Fig. 1. (a) Electrocaloric element: 1, 2 — outer electrodes, 3 — EC MLC, 4 — SiN_x membrane, 5 — Si wafer, 6 — cavity sidewall coating and (б) stack of EC three cells

териал нагревается за счет воздействия электрического поля; (ii) теплоотвод: при воздействующем на материал электрическом поле теплоноситель поглощает тепло из электрокалорического материала по мере протекания в направлении от холодной стороны к горячей стороне и отводит тепло, переносимого теплоносителем к горячей стороне (теплоотводящий элемент); (iii) адиабатическая деполяризация: электрокалорический материал охлаждается в результате отключения электрического

поля; (iv) поглощение тепла: теплоноситель возвращается от горячей стороны к холодной, отдает тепло электрокалорическому материалу и поглощает тепло от холодной стороны (элемент нагрузки). Таким образом, периодическое повторение циклов приводит к отведению тепла от нагрузки и ее передаче на теплоотводящий элемент. На этом этапе теплоноситель достигает своей наименьшей температуры на холодной стороне.

При времени цикла $\tau_c = 2mC''_{th}R''_{th}$, пропорциональном термической постоянной времени электрокалорического охладителя, усредненная по времени цикла охлаждающая способность определяется как [9, 72]:

$$\langle \dot{q}'' \rangle \approx \frac{\Delta\Theta^* \{1 - \exp(-m)\}}{2(m+1)R''_{th}}, \quad (33)$$

где $\Delta\Theta^* \approx \Delta T_{EC}$ и

$$R''_{th} = R''_{th,b}^{Ni} + R''_{th,b}^{Pt} + R''_{th,b}^{SiN_x} + \sum_j R''_{th,c}^j + \left(\frac{1}{R''_{th,b}^{PDMS}} + \frac{1}{R''_{th,b}^{TI}} + \frac{1}{R''_{th,s-f} + R''_{th,f}} \right)^{-1} \leq \frac{R''_{th,PDMS} R''_{th,s-f}}{R''_{th,PDMS} + R''_{th,s-f}}. \quad (34)$$

Здесь обозначение TI относится к термоизоляционному слою. Пренебрегая малыми объемным и граничным термическими сопротивлениями, предполагая $R''_{th,b}^{TI} \rightarrow \infty$ что равносильно нулевому температурному градиенту на границе между ячейками, а также учитывая, что тепловой поток распределяется между теплоносящей жидкостью и окружающей ее средой PDMS, получим

$$\langle \dot{q}'' \rangle \approx \frac{\Delta T_{EC} \{1 - \exp(-m)\}}{2(m+1)R''_{th}} \cdot \frac{R''_{th,b}^{PDMS}}{R''_{th,b}^{PDMS} + R''_{th,s-f}} = \frac{\Delta T_{EC} \{1 - \exp(-m)\}}{2(m+1) \cdot R''_{th,s-f}}. \quad (35)$$

Таблица 5

Объемные термические сопротивления составляющих слоев электрокалорического устройства, приведенного на рис. 1 [Bulk thermal resistances of the constituent layers of the EC device in fig. 1]

Слой	κ, Вт/(м·К)	d, мкм	R'' _{th} , 10 ⁻³ м ² ·К/Вт	Источник литературы
Термоизоляция			10	[69]
Электроды Ni	90,7	200 × 2	4,41 · 10 ⁻²	[7]
Слой BZT20	3,4	200 × 6,5	0,5	[5]
Электрод Pt	71,6	0,1	1,4 · 10 ⁻⁶	[36]
Мембрана SiN _x	10	0,2	2,0 · 10 ⁻⁵	[70]
Покрытие PDMS	0,2	1000	5	[71]

Если в качестве теплоносителя принять воду в предположении, что $\Delta\Theta^* = 5\text{ K}$, а $m = 2$, то усредненная по времени цикла охлаждающая способность на одну ячейку составит 180 мВт/см^2 . Исходя из данных табл. 3, соответствующие значения $\langle\dot{q}''\rangle$ для кремнийорганической жидкости и НТ-70 составляют, соответственно, $51,5$ и $25,7\text{ мВт/см}^2$. Эти величины сравнимы с полученным недавно экспериментальным значением 30 мВт/см^2 для охладителя на основе гибкого пленочного электрокалорического полимера и электростатического преобразующего механизма [15]. Зависимость средней охлаждающей мощности от времени цикла приводится на рис. 2.

Для стека ячеек, нижняя и верхняя ячейки структуры должны быть термически изолированы от окружающей среды слоем, имеющим низкую теплопроводность. Для данной цели могут применяться MEMS-структуры, состоящие из вакуум-

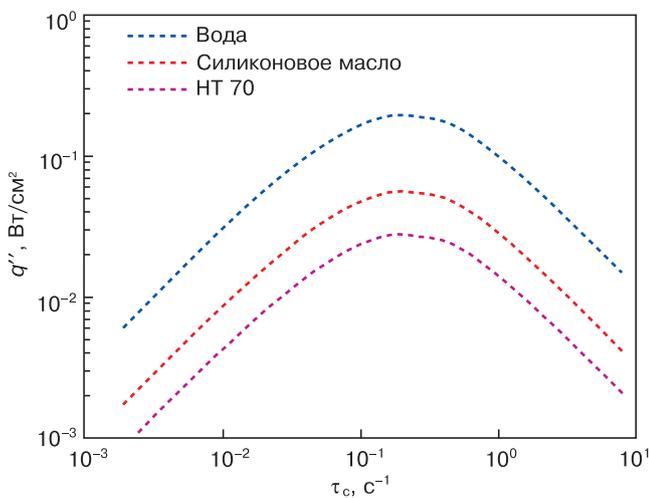


Рис. 2. Усредненная по времени цикла охлаждающая способность одиночной электрокалорической ячейки в зависимости от времени цикла

Fig. 2. Cycle-averaged cooling power of a single EC cell in dependence on cycle time

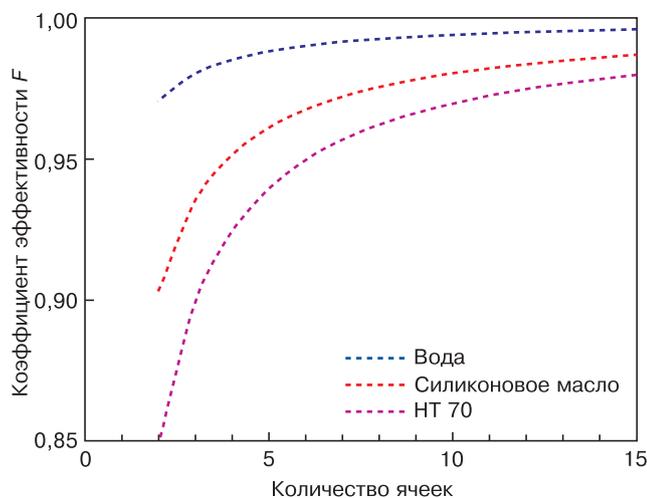


Рис. 3. Коэффициент эффективности в зависимости от количества ячеек в многоуровневой структуре

Fig. 3. Efficiency factor versus number of stacked cells

ных пустот [69], или высокопористые материалы. На верхней и нижней поверхностях структуры образуется дополнительный делитель теплового потока, который снижает охлаждающую способность ячейки на величину F , определяемую как

$$F = \frac{R''_{th,b}{}^{TI}}{R''_{th,b}{}^{TI} + \left(\frac{1}{R''_{th,l}} + \frac{1}{R''_{th,b}{}^{PDMS}} \right)^{-1}}. \quad (36)$$

На рис. 3 приводится зависимость F от количества ячеек в многоуровневой структуре в предположении наличия вертикального градиента температуры только в верхней и нижней ячейках многоуровневой структуры.

Оценки, сделанные в данной работе, показывают, что твердотельные электрокалорические охладители с охлаждающей способностью до 2 Вт/см^2 могут быть получены с использованием стека, состоящий из 10 одиночных ячеек, созданных с применением MEMS-технологии.

Заключение

Упрощенная аналитическая модель твердотельных электрокалорических охладителей позволяет исследовать влияние свойств материалов на качественные показатели работы устройств, определять ключевые параметры материалов и прогнозировать рабочие характеристики устройств. В случае использования стека, состоящей из электрокалорических ячеек, созданных с использованием MEMS-технологии, в активном режиме регенерации может быть получена усредненная по времени цикла охлаждающая способность величиной до 2 Вт/см^2 .

Библиографический список

- Suchanec G., Pakhomov O., Gerlach G. Electrocaloric cooling // In: Refrigeration. Orhan Ekren (Ed). Rijeka: Intech, 2017. P. 19—43. DOI: 10.5772/intechopen.68599
- Suchanec G., Gerlach G. Electrocaloric cooling based on relaxor ferroelectrics // Phase Transit. 2015. V. 88, N 3. P. 333. DOI: 10.1080/01411594.2014.989225
- Valant M. Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies // Prog. Mater. Sci. 2012. V. 57, N 6. P. 980. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.02.001
- Lu S. G., Rožič B., Zhang Q. M., Kutnjak Z., Li Xinyu, Furman E., Gorný L. J., Lin M., Malič B., Kosec M., Blinc R., Pirc R. Organic and inorganic relaxor ferroelectrics with giant electrocaloric effect // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97, N 16. P. 162904. DOI: 10.1063/1.3501975
- Qian Xiao-Shi, Ye Hui-Jian, Zhang Ying-Tang, Gu Haiming, Li Xinyu, Randall C. A., Zhang Q. M. Giant electrocaloric response over a broad temperature range in modified BaTiO₃ ceramics // Adv. Funct. Mater. 2014. V. 24, N 9. P. 1300. DOI: 10.1002/adfm.201302386
- Smith N. A. S., Rokosz M. K., Correia T. M. Experimentally validated finite element model of electrocaloric multilayer ceramic structures // J. Appl. Phys. 2014. V. 116, N 4. P. 044511. DOI: 10.1063/1.4891298
- Kar-Narayan S., Mathur N. D. Predicted cooling powers for multilayer capacitors based on various electrocaloric and electrode materials // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95, N 24. P. 242903. DOI: 10.1063/1.3275013

8. Crossley S., McGinnigle J. R., Kar-Narayan S., Mathur N. D. Finite-element optimisation of electrocaloric multilayer capacitors // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104, N 8. P. 082909. DOI: 10.1063/1.4866256
9. Ju Y. S. Solid-state refrigeration based on the electrocaloric effect for electronics cooling // *J. Electron. Packag.* 2010. V. 132, N 4. P. 041004. DOI: 10.1115/1.4002896
10. Aprea C., Greco A., Maiorino A., Masselli C. A comparison between different materials in an active electrocaloric regenerative cycle with a 2D numerical model // *Int. J. Refrig.* 2016. V. 69. P. 369. DOI: 10.1016/j.jrefrig.2016.06.016
11. Guo D., Gao J., Yu Y.-J., Santhanam S., Slippey A., Fedder G. K., McGaughy A. J. H., Yao S. C. Design and modeling of a fluid-based micro-scale electrocaloric refrigeration system // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2014. V. 72. P. 559. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.01.043
12. Feng D., Yao S.-C., Zhang T., Zhang Q. Modeling of a smart heat pump made of laminated thermoelectric and electrocaloric materials // *J. Electron. Packag.* 2016. V. 138, N 4. P. 041004. DOI: 10.1115/1.4034751
13. Hirasawa S., Kawanami T., Shirai K. Electrocaloric refrigeration using multi-layers of electrocaloric material films and thermal switches // *Heat Transfer Eng.* 2018. V. 39, N 12. P. 1091–1099. DOI: 10.1080/01457632.2017.1358490
14. Bergmann T. L., Lavine A. S., Incropera F. P., Dewitt D. P. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer.* Hoboken (NJ): John Wiley & Sons, 2011. 1050 p.
15. Ma R., Zhang Z., Tong K., Huber D., Kornbluh R., Ju Y. S., Pei Q. Highly efficient electrocaloric cooling with electrostatic actuation // *Science.* 2017. V. 357, N 6356. P. 1130. DOI: 10.1126/science.aan5980
16. Carslaw H. S., Jaeger J. C. *Conduction of Heat in Solids.* Oxford: Oxford Science Publications, 1959. 510 p.
17. Putley E. H. The pyroelectric detector. In: *Semiconductors and Semimetals.* Vol. 5 / Eds. R. K. Willardson and A. C. Beer. New York: Academic Press, 1970. P. 259–285.
18. Kubo R. *Thermodynamics. An Advanced Course with Problems and Solutions.* Amsterdam; New York: North-Holland Pub. Co, 1968. P. 186.
19. Adby P. R. *Applied Circuit Theory: Matrix and Computer Methods.* London: Ellis Horwood Ltd., 1980.
20. Blevin W. R., Geist J. Influence of black coatings on pyroelectric detectors // *Appl. Optics.* 1974. V. 13, N 5. P. 1171. DOI: 10.1364/AO.13.001171
21. Zajasz J. Pyroelectric response to step radiation signals in thin ferroelectric films on a substrate // *Thin Solid Films.* 1979. V. 62, N 2. P. 229. DOI: 10.1016/0040-6090(79)90310-9
22. Samoilov V. B., Yoon Y. S. Frequency response of multilayer pyroelectric sensors // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* 1998. V. 45, N 5. P. 1246. DOI: 10.1109/58.726450
23. Liu S. T., Long D. Pyroelectric detectors and materials // *Proc. IEEE.* 1978. V. 66, N 1. P. 14. DOI: 10.1109/PROC.1978.10835
24. Ye H.-J., Qian X.-S., Jeong D.-Y., Zhang S., Zhou Y., Shao W.-Z., Zhen L., Zhang Q. M. Giant electrocaloric effect in BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ thick film // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105, N 15. P. 152908. DOI: 10.1063/1.4898599
25. Kell R. C., Hellicar N. J. Structural transitions in barium titanate-zirconate transducer materials // *Acta Acustica united with Acustica.* 1956. V. 6, N 2. P. 235–245.
26. Hennings D., Schnell A., Simon G. Diffuse ferroelectric phase transitions in Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 1982. V. 65, N 11. P. 539. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1982.tb10778.x
27. Yu Z., Ang C., Guo R., Bhalla A. S. Ferroelectric-relaxor behavior of Ba(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O₃ ceramics // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 92, N 5. P. 2655. DOI: 10.1063/1.1495069
28. Kleemann W., Miga S., Dec J., Zhai J. Crossover from ferroelectric to relaxor and cluster glass in BaTi_{1-x}Zr_xO₃ (x = 0.25–0.35) studied by non-linear permittivity // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102, N 23. P. 232907. DOI: 10.1063/1.4811089
29. Lei C., Bokov A. A., Ye Z.-G. Ferroelectric to relaxor crossover and dielectric phase diagram in the BaTiO₃–BaSnO₃ system // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101, N 8. P. 084105. DOI: 10.1063/1.2715522
30. Roberts S. Dielectric properties of lead zirconate and barium-lead zirconate // *J. Am. Ceram. Soc.* 1950. V. 33, N 2. P. 63–66. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1950.tb14168.x
31. Guzmán-Verri G. G., Littlewood P. B. Why is the electrocaloric effect so small in ferroelectrics? // *APL Mater.* 2016. V. 4, N 6. P. 064106. DOI: 10.1063/1.4950788
32. Tang X. G., Chew K.-H., Chan H. L. W. Diffuse phase transition and dielectric tunability of Ba(Zr_yTi_{1-y})O₃ relaxor ferroelectric ceramics // *Acta Materialia.* 2004. V. 52, N 17. P. 5177. DOI: 10.1016/j.actamat.2004.07.028
33. Suchanek G., Gerlach G. The impact of the P–E hysteresis on the performance of electrocaloric cooling // *Ferroelectrics.* 2017. V. 516, N 1. P. 1. DOI: 10.1080/00150193.2017.1362231
34. Lyeo Ho-Ki, Cahill D. G. Thermal conductance of interfaces between highly dissimilar materials // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73, N 14. P. 144301. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.144301
35. George P. K., Thompson E. D. The Debye temperature of nickel from 0 to 300 K // *J. Phys. Chem. Solids.* 1967. V. 28, N 12. P. 2539. DOI: 10.1016/0022-3697(67)90040-6
36. Lide D. R. (Ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* Boca Raton (FL, USA): CRC Press. 2005. 2660 p.
37. Yuan S. P., Jiang P. X. Thermal conductivity of small nickel particles // *Int. J. Thermophys.*, 2006. V. 27, N 2. P. 581. DOI: 10.1007/s10765-005-0003-4
38. Stoner E. C. VI. The specific heat of nickel // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. Series 7.* 1936. V. 22, N 145. P. 81–106. DOI: 10.1080/14786443608561668
39. Fujimoto J. G., Liu J. M., Ippen E. P. Femtosecond laser interaction with metallic tungsten and nonequilibrium electron and lattice temperatures // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 53, N 19. P. 1837–1840. DOI: 10.1103/PhysRevLett.53.1837
40. Schoenlein R. W., Lin W. Z., Fujimoto J. G., Eesley G. L. Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58, N 16. P. 1680. DOI: 10.1103/PhysRevLett.58.1680
41. Ishidate T., Sasaki S. Elastic anomaly and phase transition of BaTiO₃ // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62, N 1. P. 67–70. DOI: 10.1103/PhysRevLett.62.67
42. He Y. Heat capacity, thermal conductivity, and thermal expansion of barium titanate-based ceramics // *Thermochimica Acta.* 2004. V. 419, N 1–2. P. 135–141. DOI: 10.1016/j.tca.2004.02.008
43. Chase D. R., Lee-Yin C., York R. A. Modeling the capacitive nonlinearity in thin-film BST varactors // *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* 2005. V. 53, N 10. P. 3215. DOI: 10.1109/TMTT.2005.855141
44. Park W. Y., Hwang C. S. Film-thickness-dependent Curie-Weiss behavior of (Ba,Sr)TiO₃ thin-film capacitors having Pt electrodes // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85, N 22. P. 5313. DOI: 10.1063/1.1828583
45. Lee B. T., Hwang C. S. Influences of interfacial intrinsic low-dielectric layers on the dielectric properties of sputtered (Ba,Sr)TiO₃ thin films // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 77, N 1. P. 124–126. DOI: 10.1063/1.126897
46. Wang J., Zhang T., Zhang B., Jiang J., Pan R., Ma Z. Interfacial characteristic of (Ba,Sr)TiO₃ thin films deposited on different bottom electrodes // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2009. V. 20, N 12. P. 1208. DOI: 10.1007/s10854-009-9853-z
47. Majumar A., Reddy P. Role of electron-phonon coupling in thermal conductance of metal-nonmetal interfaces // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84, N 23. P. 4768. DOI: 10.1063/1.1758301
48. Mantelli M. B. H., Yovanovich M. M. Thermal Contact Resistance, ch. 16 // In: *Spacecraft Thermal Control Handbook. Vol. I: Fundamental Technologies.* El Segundo (CA): The Aerospace Press, 2002. 836 p.
49. Иосель Ю. Я., Качанов Э. С., Струнский М. Г. Расчет электрической емкости. Ленинград: Энергоиздат, 1981. 288 с.
50. Xu J., Fisher T. S. Enhancement of thermal interface materials with carbon nanotube arrays // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2006. P. 49, N 9–10. P. 1658. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.09.039
51. Song W.-B., Sutton M. S., Talghader J. J. Thermal contact conductance of actuated interfaces // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81, N 7. P. 1216. DOI: 10.1063/1.1499518
52. Chen J., Zhang W., Feng Z., Cai W. Determination of thermal contact conductance between thin metal sheets of battery tabs // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2014. V. 69. P. 473. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.10.042
53. Cho J., Richards C., Bahr D., Jiao J., Richards R. Evaluation of contacts for a MEMS thermal switch // *J. Micromech. Microeng.* 2008. V. 18, N 10. P. 105012. DOI: 10.1088/0960-1317/18/10/105012
54. Jia Y., Ju Y. S. Solid-liquid hybrid thermal interfaces for low-contact pressure thermal switching // *J. Heat Transfer.* 2014. V. 136, N 7. P. 074503(4p). DOI: 10.1115/1.4027205

55. Cha G., Ju Y. S. Reversible thermal interfaces based on microscale dielectric liquid layers // *Appl. Phys. Lett.*, 2009. V. 94, N 21. P. 211904. DOI: 10.1063/1.3142866
56. Xu Y., Luo X., Chung D. D. L. Sodium silicate based thermal interface material for high thermal contact conductance // *J. Electron. Packag.* 1999. V. 122, N 2. P. 128. DOI: 10.1115/1.483144
57. Kumar K., Ayyagari N., Fisher T. S. Effects of graphene nanopetal outgrowths on internal thermal interface resistance in composites // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. V. 8, N 10. P. 6678. DOI: 10.1021/acsami.5b11796
58. Kimling J., Philippi-Kobs A., Jacobsohn J., Oepen H. P., Cahill D. G. Thermal conductance of interfaces with amorphous SiO₂ measured by time-resolved magneto-optic Kerr-effect thermometry // *Phys. Rev. B*. 2017. V. 95, N 18. P. 184305. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.184305
59. Zhu J., Tang J. D., Wang W., Liu J., Holub K. W., Yang R. Ultrafast thermoreflectance techniques for measuring thermal conductivity and interface thermal conductance of thin films // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108, N 9. P. 094315. DOI: 10.1063/1.3504213
60. Pietrak K., Wiśniewski T. S., Kubiś M. Application of flash method in the measurements of interfacial thermal resistance in layered and particulate composite materials // *Thermochimica Acta*. 2017. V. 654. P. 54—64. DOI: 10.1016/j.tca.2017.05.007
61. Narumanchi S., Mihalic M., Kelly K., Eesley G. Thermal interface materials for power electronics applications // 11th Intersociety Conf. Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITHERM 2008). Orlando (FL, USA), 2008. DOI: 10.1109/ITHERM.2008.4544297
62. Khounsary A. M., Chojnowski D., Assoufid L., Worek W. M. Thermal contact resistance across a copper-silicon interface // *Proc. SPIE*. V. 3151. High heat flux and synchrotron radiation beamlines. San Diego (CA, USA), 1997. P. 45—51. DOI: 10.1117/12.294497
63. Asano M., Ogata J., Yosinaga Y. Quantitative evaluation of contact thermal conductance in a vacuum as a result of simulating the effect of cooling // *SPIE Proc.* V. 1739. High heat flux engineering. San Diego (CA, USA), 1993. P. 652—656. DOI: 10.1117/12.140520
64. Shah R. K., London A. L. *Laminar Flow Forced Convection in Ducts*. New York: Academic Press, 1978. P. 205.
65. Takács G., Szabó P.G., Bognár Gy. Modelling of the flow-rate dependent partial thermal resistance of integrated microscale cooling structures // *Microsyst. Technol.* 2017. V. 23, N 9. P. 4001—4010. DOI: 10.1007/s00542-016-2879-2
66. PSF-20cSt Pure Silicone Fluid. URL: <http://www.clearcoproducts.com/pdf/low-viscosity/NP-PSF-20cSt.pdf> (дата обращения: 28.03.2020).
67. Tools and Basic Information for Design, Engineering and Construction of Technical Applications. URL: <http://www.engineeringtoolbox.com> (дата обращения: 28.03.2020).
68. Application/Tech Guide — Galden Fluids. URL: <http://www.swantek.com/html/products/galden.htm> (дата обращения: 28.03.2020).
69. Koehler R., Bruchhaus R., Pitzer D., Primig R., Schreiter M., Wersing W., Winkler B., Gerlach G., Hofmann G., Heß N. Pyroelectric thin film presence detector arrays with micromachined pixels // *Integr. Ferroelectrics*. 2002. V. 44, N 1. P. 77—90. DOI: 10.1080/10584580215151
70. Zhang X., Grigoropoulos C. P. Thermal conductivity and diffusivity of freestanding silicon nitride thin films // *Rev. Sci. Instrum.* 1995. V. 66. P. 1115. DOI: 10.1063/1.1145989
71. Information about Dow Corning® brand silicone encapsulants, Dow Corning Corp., 2005. URL: <http://bdml.stanford.edu/twiki/pub/Rise/PDMSProceSS/PDMSdatasheet.pdf> (дата обращения: 22.03.2020).
72. Suchanek G., Gerlach G. Materials and device concepts for electrocaloric refrigeration // *Phys. Scr.* 2015. V. 90, N 9. P. 094020. DOI: 10.1088/0031-8949/90/9/094020

Эта работа была поддержана Немецким исследовательским фондом (DFG) в рамках правительственной приоритетной программы «Ferroic Cooling» (SPP1599, проект B6).

Авторы благодарят R. Liebschner за предоставление рис. 1, б.

Статья поступила в редакцию 16 апреля 2018 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 1, pp. 57—70. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-1-57-70

Materials issues in thermal modeling of thin film electrocaloric solid-state refrigerators

G. Suchanek^{1,§}, L. Felsberg¹, G. Gerlach¹

¹ *Technische Universität Dresden, Solid State Electronics Laboratory, 01062 Dresden, Germany*

Abstract. Materials properties affecting EC device operation are discussed based on an analytically tractable model of a layered EC refrigerator. Special attention was paid to thermal and interface thermal resistances. Estimates of the average cooling power of a stacked MEMS-based EC refrigerator were made.

Keywords: electrocaloric cooling, heat transfer, thermal resistance, heat transfer fluids, cooling power

References

- Suchanek G., Pakhomov O., Gerlach G. Electrocaloric cooling. In: Refrigeration. Orhan Ekren (Ed.). Rijeka: Intech, 2017, pp. 19—43. DOI: 10.5772/intechopen.68599
- Suchanek G., Gerlach G. Electrocaloric cooling based on relaxor ferroelectrics. *Phase Transit.* 2015, vol. 88, no. 3, p. 333. DOI: 10.1080/01411594.2014.989225
- Valant M. Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies. *Prog. Mater. Sci.*, 2012, vol. 57, no. 6, p. 980. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.02.001

Information about authors:

Gunnar Suchanek^{1,§}; (Gunnar.Suchanek@tu-dresden.de); **Linda Felsberg**¹; **Gerald Gerlach**¹

§ Corresponding author

4. Lu S. G., Rožič B., Zhang Q. M., Kutnjak Z., Li Xinyu, Furman E., Gorny L. J., Lin M., Malič B., Kosec M., Blinc R., Pirc R. Organic and inorganic relaxor ferroelectrics with giant electrocaloric effect. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, vol. 97, no. 16, p. 162904. DOI: 10.1063/1.3501975
5. Qian Xiao-Shi, Ye Hui-Jian, Zhang Ying-Tang, Gu Haiming, Li Xinyu, Randall C. A., Zhang Q. M. Giant electrocaloric response over a broad temperature range in modified BaTiO₃ ceramics. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, vol. 24, no. 9, p. 1300. DOI: 10.1002/adfm.201302386
6. Smith N. A. S., Rokosz M. K., Correia T. M. Experimentally validated finite element model of electrocaloric multilayer ceramic structures. *J. Appl. Phys.*, 2014, vol. 116, no. 4, p. 044511. DOI: 10.1063/1.4891298
7. Kar-Narayan S., Mathur N. D. Predicted cooling powers for multilayer capacitors based on various electrocaloric and electrode materials. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 95, no. 24, p. 242903. DOI: 10.1063/1.3275013
8. Crossley S., McGinnigle J. R., Kar-Narayan S., Mathur N. D. Finite-element optimisation of electrocaloric multilayer capacitors. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 104, no. 8, p. 082909. DOI: 10.1063/1.4866256
9. Ju Y. S. Solid-state refrigeration based on the electrocaloric effect for electronics cooling. *J. Electron. Packag.*, 2010, vol. 132, no. 4, p. 041004. DOI: 10.1115/1.4002896
10. Aprea C., Greco A., Maiorino A., Masselli C. A comparison between different materials in an active electrocaloric regenerative cycle with a 2D numerical model. *Int. J. Refrig.*, 2016, vol. 69, p. 369. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2016.06.016
11. Guo D., Gao J., Yu Y.-J., Santhanam S., Slippey A., Fedder G. K., McGaughey A. J. H., Yao S. C. Design and modeling of a fluid-based micro-scale electrocaloric refrigeration system. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2014, vol. 72, p. 559. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.01.043
12. Feng D., Yao S.-C., Zhang T., Zhang Q. Modeling of a smart heat pump made of laminated thermoelectric and electrocaloric materials. *J. Electron. Packag.*, 2016, vol. 138, no. 4, p. 041004. DOI: 10.1115/1.4034751
13. Hirasawa S., Kawanami T., Shirai K. Electrocaloric refrigeration using multi-layers of electrocaloric material films and thermal switches. *Heat Transfer Eng.*, 2018, vol. 39, no. 12, pp. 1091–1099. DOI: 10.1080/01457632.2017.1358490
14. Bergmann T. L., Lavine A. S., Incropera F. P., Dewitt D. P. Fundamentals of Heat and Mass Transfer. Hoboken (NJ): John Wiley & Sons, 2011, 1050 p.
15. Ma R., Zhang Z., Tong K., Huber D., Kornbluh R., Ju Y. S., Pei Q. Highly efficient electrocaloric cooling with electrostatic actuation. *Science*, 2017, vol. 357, no. 6356, p. 1130. DOI: 10.1126/science.aan5980
16. Carslaw H. S., Jaeger J. C. Conduction of Heat in Solids. Oxford: Oxford Science Publications, 1959, 510 p.
17. Putley E. H. The pyroelectric detector. In: *Semiconductors and Semimetals*. Vol. 5. R. K. Willardson and A. C. Beer (Eds.). New York: Academic Press, 1970, pp. 259–285.
18. Kubo R. Thermodynamics. An Advanced Course with Problems and Solutions. Amsterdam; New York: North-Holland Pub. Co, 1968, Ch. 3(§1), p. 186.
19. Adby P. R. Applied Circuit Theory: Matrix and Computer Methods. London: Ellis Horwood Ltd., 1980.
20. Blevin W. R., Geist J. Influence of black coatings on pyroelectric detectors. *Appl. Optics*, 1974, vol. 13, no. 5, p. 1171. DOI: 10.1364/AO.13.001171
21. Zajasz J. Pyroelectric response to step radiation signals in thin ferroelectric films on a substrate. *Thin Solid Films*, 1979, vol. 62, no. 2, p. 229. DOI: 10.1016/0040-6090(79)90310-9
22. Samoilov V. B., Yoon Y. S. Frequency response of multilayer pyroelectric sensors. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 1998, vol. 45, no. 5, p. 1246. DOI: 10.1109/58.726450
23. Liu S. T., Long D. Pyroelectric detectors and materials. *Proc. IEEE*, 1978, vol. 66, no. 1, p. 14. DOI: 10.1109/PROC.1978.10835
24. Ye H.-J., Qian X.-S., Jeong D.-Y., Zhang S., Zhou Y., Shao W.-Z., Zhen L., Zhang Q. M. Giant electrocaloric effect in BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ thick film. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 105, no. 15, p. 152908. DOI: 10.1063/1.4898599
25. Kell R. C., Hellicar N. J. Structural transitions in barium titanate-zirconate transducer materials. *Acta Acustica united with Acustica*, 1956, vol. 6, no. 2, pp. 235–245.
26. Hennings D., Schnell A., Simon G. Diffuse ferroelectric phase transitions in Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O₃ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1982, vol. 65, no. 11, p. 539. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1982.tb10778.x
27. Yu Z., Ang C., Guo R., Bhalla A. S. Ferroelectric-relaxor behavior of Ba(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O₃ ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 92, no. 5, p. 2655. DOI: 10.1063/1.1495069
28. Kleemann W., Miga S., Dec J., Zhai J. Crossover from ferroelectric to relaxor and cluster glass in BaTi_{1-x}Zr_xO₃ (x = 0.25–0.35) studied by non-linear permittivity. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, vol. 102, no. 23, p. 232907. DOI: 10.1063/1.4811089
29. Lei C., Bokov A. A., Ye Z.-G. Ferroelectric to relaxor crossover and dielectric phase diagram in the BaTiO₃–BaSnO₃ system. *J. Appl. Phys.*, 2007, vol. 101, no. 8, p. 084105. DOI: 10.1063/1.2715522
30. Roberts S. Dielectric properties of lead zirconate and barium-lead zirconate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1950, vol. 33, no. 2, pp. 63–66. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1950.tb14168.x
31. Guzmán-Verrí G. G., Littlewood P. B. Why is the electrocaloric effect so small in ferroelectrics? *APL Mater.*, 2016, vol. 4, no. 6, p. 064106. DOI: 10.1063/1.4950788
32. Tang X. G., Chew K.-H., Chan H. L. W., Diffuse phase transition and dielectric tunability of Ba(Zr_yTi_{1-y})O₃ relaxor ferroelectric ceramics. *Acta Materialia*, 2004, vol. 52, no. 17, p. 5177. DOI: 10.1016/j.actamat.2004.07.028
33. Suchanek G., Gerlach G. The impact of the P–E hysteresis on the performance of electrocaloric cooling. *Ferroelectrics*, 2017, vol. 516, no. 1, p. 1. DOI: 10.1080/00150193.2017.1362231
34. Lyeo Ho-Ki, Cahill D. G. Thermal conductance of interfaces between highly dissimilar materials. *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 73, no. 14, p. 144301. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.144301
35. George P. K., Thompson E. D. The Debye temperature of nickel from 0 to 300 K. *J. Phys. Chem. Solids*, 1967, vol. 28, no. 12, p. 2539. DOI: 10.1016/0022-3697(67)90040-6
36. Lide D. R. (Ed.). CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton (FL, USA): CRC Press. 2005, 2660 p.
37. Yuan S. P., Jiang P. X. Thermal conductivity of small nickel particles. *Int. J. Thermophys.*, 2006, vol. 27, no. 2, p. 581. DOI: 10.1007/s10765-005-0003-4
38. Stoner E. C. VI. The specific heat of nickel. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. Series 7*, 1936, vol. 22, no. 145, pp. 81–106. DOI: 10.1080/14786443608561668
39. Fujimoto J. G., Liu J. M., Ippen E. P. Femtosecond laser interaction with metallic tungsten and nonequilibrium electron and lattice temperatures. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, vol. 53, no. 19, pp. 1837–1840. DOI: 10.1103/PhysRevLett.53.1837
40. Schoenlein R. W., Lin W. Z., Fujimoto J. G., Easley G. L. Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, vol. 58, no. 16, p. 1680. DOI: 10.1103/PhysRevLett.58.1680
41. Ishidate T., Sasaki S. Elastic anomaly and phase transition of BaTiO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, vol. 62, no. 1, pp. 67–70. DOI: 10.1103/PhysRevLett.62.67
42. He Y. Heat capacity, thermal conductivity, and thermal expansion of barium titanate-based ceramics. *Thermochimica Acta*, 2004, vol. 419, no. 1–2, pp. 135–141. DOI: 10.1016/j.tca.2004.02.008
43. Chase D. R., Lee-Yin C., York R. A. Modeling the capacitive nonlinearity in thin-film BST varactors. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, 2005, vol. 53, no. 10, p. 3215. DOI: 10.1109/TMTT.2005.855141
44. Park W. Y., Hwang C. S. Film-thickness-dependent Curie-Weiss behavior of (Ba,Sr)TiO₃ thin-film capacitors having Pt electrodes. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, vol. 85, no. 22, p. 5313. DOI: 10.1063/1.1828583
45. Lee B. T., Hwang C. S. Influences of interfacial intrinsic low-dielectric layers on the dielectric properties of sputtered (Ba,Sr)TiO₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, vol. 77, no. 1, pp. 124–126. DOI: 10.1063/1.126897
46. Wang J., Zhang T., Zhang B., Jiang J., Pan R., Ma Z. Interfacial characteristic of (Ba,Sr)TiO₃ thin films deposited on different bottom electrodes. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2009, vol. 20, no. 12, p. 1208. DOI: 10.1007/s10854-009-9853-z
47. Majumar A., Reddy P. Role of electron-phonon coupling in thermal conductance of metal-nonmetal interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, vol. 84, no. 23, p. 4768. DOI: 10.1063/1.1758301
48. Mantelli M. B. H., Yovanovich M. M. Thermal Contact Resistance, ch. 16. In: *Spacecraft Thermal Control Handbook*. Vol. I: Fundamental Technologies. El Segundo (CA): The Aerospace Press, 2002, 836 p.

49. Iossel' Yu. Ya., Kochanov E. S., Strunsky M. G. *Rasshet elektricheskoi emkosti* [Calculation of Electrical Capacity]. Leningrad: Energoisdat, 1981, 288 p. (In Russ.)
50. Xu J., Fisher T. S. Enhancement of thermal interface materials with carbon nanotube arrays. *Int. J. Heat Mass Trans.*, 2006, pp. 49, no. 9–10, p. 1658. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.09.039
51. Song W.-B., Sutton M. S., Talghader J. J. Thermal contact conductance of actuated interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 81, no. 7, p. 1216. DOI: 10.1063/1.1499518
52. Chen J., Zhang W., Feng Z., Cai W. Determination of thermal contact conductance between thin metal sheets of battery tabs. *Int. J. Heat Mass Trans.*, 2014, vol. 69, p. 473. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.10.042
53. Cho J., Richards C., Bahr D., Jiao J., Richards R. Evaluation of contacts for a MEMS thermal switch. *J. Micromech. Microeng.*, 2008, vol. 18, no. 10, p. 105012. DOI: 10.1088/0960-1317/18/10/105012
54. Jia Y., Ju Y. S. Solid–liquid hybrid thermal interfaces for low–contact pressure thermal switching. *J. Heat Transfer*, 2014, vol. 136, no. 7, p. 074503(4p). DOI: 10.1115/1.4027205
55. Cha G., Ju Y. S. Reversible thermal interfaces based on microscale dielectric liquid layers. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 94, no. 21, p. 211904. DOI: 10.1063/1.3142866
56. Xu Y., Luo X., Chung D. D. L. Sodium silicate based thermal interface material for high thermal contact conductance. *J. Electron. Packag.*, 1999, vol. 122, no. 2, p. 128. DOI: 10.1115/1.483144
57. Kumar K., Ayyagari N., Fisher T. S. Effects of graphene nanopetal outgrowths on internal thermal interface resistance in composites. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, no. 10, p. 6678. DOI: 10.1021/acsami.5b11796
58. Kimling J., Philippi–Kobs A., Jacobsohn J., Oepen H. P., Cahill D. G. Thermal conductance of interfaces with amorphous SiO₂ measured by time–resolved magneto–optic Kerr–effect thermometry. *Phys. Rev. B*, 2017, vol. 95, no. 18, p. 184305. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.184305
59. Zhu J., Tang J. D., Wang W., Liu J., Holub K. W., Yang R. Ultrafast thermoreflectance techniques for measuring thermal conductivity and interface thermal conductance of thin films. *J. Appl. Phys.*, 2010, vol. 108, no. 9, p. 094315. DOI: 10.1063/1.3504213
60. Pietrak K., Wiśniewski T. S., Kubiś M. Application of flash method in the measurements of interfacial thermal resistance in layered and particulate composite materials. *Thermochimica Acta*, 2017, vol. 654, pp. 54–64. DOI: 10.1016/j.tca.2017.05.007
61. Narumanchi S., Mihalic M., Kelly K., Eesley G. Thermal interface materials for power electronics applications. *11th Intersociety Conf. Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITHERM 2008)*. Orlando (FL, USA), 2008, 10 pp. DOI: 10.1109/ITHERM.2008.4544297
62. Khounsary A. M., Chojnowski D., Assoufid L., Worek W. M. Thermal contact resistance across a copper–silicon interface. *Proc. SPIE. Vol. 3151, High heat flux and synchrotron radiation beamlines*. San Diego (CA, USA), 1997, pp. 45–51. DOI: 10.1117/12.294497
63. Asano M., Ogata J., Yosinaga Y. Quantitative evaluation of contact thermal conductance in a vacuum as a result of simulating the effect of cooling. *SPIE Proc. Vol. 1739, High heat flux engineering*. San Diego (CA, USA), 1993, pp. 652–656. DOI: 10.1117/12.140520
64. Shah R. K., London A. L. *Laminar Flow Forced Convection in Ducts*. New York: Academic Press, 1978, p. 205.
65. Takács G., Szabó P.G., Bognár Gy. Modelling of the flow–rate dependent partial thermal resistance of integrated microscale cooling structures. *Microsyst. Technol.*, 2017, vol. 23, no. 9, pp. 4001–4010. DOI: 10.1007/s00542-016-2879-2
66. PSF–20cSt Pure Silicone Fluid. URL: <http://www.clearcoproducts.com/pdf/low-viscosity/NP-PSF-20cSt.pdf> (accessed: 28.03.2020).
67. Tools and Basic Information for Design, Engineering and Construction of Technical Applications. URL: <http://www.engineeringtoolbox.com> (accessed: 28.03.2020).
68. Application/Tech Guide — Galden Fluids. URL: <http://www.swantek.com/html/products/galden.htm> (accessed: 28.03.2020).
69. Koehler R., Bruchhaus R., Pitzer D., Primig R., Schreiter M., Wersing W., Winkler B., Gerlach G., Hofmann G., Heß N. Pyroelectric thin film presence detector arrays with micromachined pixels. *Integr. Ferroelectrics*, 2002, vol. 44, no. 1, pp. 77–90. DOI: 10.1080/10584580215151
70. Zhang X., Grigoropoulos C. P. Thermal conductivity and diffusivity of freestanding silicon nitride thin films. *Rev. Sci. Instrum.*, 1995, vol. 66, p. 1115. DOI: 10.1063/1.1145989
71. Information about Dow Corning® brand silicone encapsulants, Dow Corning Corp., 2005. URL: <http://bdml.stanford.edu/wiki/pub/Rise/PDMSProceSS/PDMSdatasheet.pdf> (accessed: 22.03.2020).
72. Suchanek G., Gerlach G. Materials and device concepts for electrocaloric refrigeration. *Phys. Scr.*, 2015, vol. 90, no. 9, p. 094020. DOI: 10.1088/0031-8949/90/9/094020

Acknowledgements.

This work was supported by the German Research Foundation (DFG) within the Priority Program «Ferroic Cooling» (SPP1599, project B6).

The authors thank R. Liebschner for providing fig. 1, 6.

Received April 16, 2018

* * *

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 1. С. 71—77.
DOI: 10.17073/1609-3577-2020-1-71-77

УДК 621.315

Электропроводность монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в условиях анионного упорядочения в слоях $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$

© 2020 г. Н. А. Каланда[§]

*Научно-практический центр
Национальной академии наук Беларуси по материаловедению НАН Беларуси,
ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Беларусь*

Аннотация. Изучено влияние термоциклирующих отжигов на степень кислородного упорядочения (параметр порядка) в монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Установлено, что увеличение значений критической температуры начала перехода в сверхпроводящее состояние при термоциклирующих отжигах согласуется с уменьшениями параметра σ_c/σ_{ab} , что указывает на перераспределение электронной плотности между структурно-неоднородными плоскостями $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ и $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ за счет формирования длинноцепочечного упорядочения кислорода в линейных группах $\text{O}(4)\text{—Cu}(1)\text{—O}(4)$ вдоль кристаллоструктурной оси (**b**) элементарной ячейки, и устранению кислородных дефектов в квадратных сетках плоскостей $\text{Cu}(2)\text{O}_2$. Доказано, что существует критическая величина анизотропии электропроводности σ_c/σ_{ab} , ниже которой ее поведение не коррелирует с изменением температуры начала перехода в сверхпроводящее состояние T_c . В этом случае увеличение T_c и орторомбического искажения кристаллической структуры при изотермических отжигах является результатом усиления «межслойного» взаимодействия между плоскостями $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ и $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$. В результате увеличивается вклад в электронную плотность состояния на уровне Ферми цепочечных слоев $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$, которые могут быть сверхпроводящими за счет туннелирования куперовских пар из плоскостей $\text{Cu}(2)\text{O}_2$, формируя в них наведенную сверхпроводимость.

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, монокристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, кислородная нестехиометрия, электропроводность, параметр порядка

Введение

Актуальной проблемой в области высокотемпературной сверхпроводимости остается совершенствование технологии получения качественных образцов, в том числе и соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, с воспроизводимыми сверхпроводящими свойствами и исследование их физико-химических свойств. Одно из условий существования сверхпроводящего состояния в купратных соединениях — это наличие в плоскостях, перпендикулярных к кристаллографической оси C_4 и параллельных данной оси, почти квадратных с небольшим ромбическим искажением сеток, в вершинах которых находятся анионы кислорода O^{2-} , а в центре расположен катион ме-

ди с переменной валентностью $\text{Cu}^{1+,2+,3+}$, при этом средняя валентность, оцененная по длине связи Cu—O , составляет $\sim 2,33$ [1, 2]. При рассмотрении зависимости сверхпроводящих свойств $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от кислородной нестехиометрии установлено, что критическая температура начала перехода в сверхпроводящее состояние T_c определяется плотностью электронных состояний $N(E)$ вблизи уровня Ферми E_F , которые, в свою очередь, связаны с концентрацией вакансий кислорода δ и их распределением в структуре $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [3—7].

Известно, что значения T_c зависят от концентрации мобильного кислорода, распределенного в цепочечных $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ -плоскостях, и достигают максимальных величин (~ 92 K) при $\delta = 0,2$ [8]. Указанная корреляция неоднозначна, так как при постоянном значении Δ получаются различные значения T_c , что обусловлено влиянием не только концентрации

Каланда Николай Александрович[§] — канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: kalanda@physics.by

[§] Автор для переписки

кислородных вакансий, но и их упорядочением в анионной подрешетке кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [9—14]. Параметр порядка η_0 кислородных вакансий, в свою очередь, зависит от температуры, времени отжига и, следовательно, влияет на T_c [15—18]. Таким образом, упорядочение кислородных вакансий в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ можно рассматривать как один из способов изменения концентрации носителей заряда в квадратных сетках кристаллоструктурных плоскостей $\text{Cu}(2)\text{O}_2$, влияющих на сверхпроводящие свойства соединения [19—22].

Несмотря на многочисленные работы [8—15], условия изменения упорядочения кислородных вакансий между кристаллоструктурными положениями $(0\ 1/2\ 0)$ и $(1/2\ 0\ 0)$ в анионной подрешетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, особенно при $\delta \rightarrow 0$, недостаточно изучены. Определение значения пороговой температуры (T_p , К), при достижении которой энергия тепловых колебаний атомов превышает энергию связи кислорода в цепочках $\text{—Cu}(1)\text{—O}(4)\text{—Cu}(1)\text{—O}(4)\text{—}$ и становится причиной нарушения упорядочения кислородных вакансий в анионной подрешетке, является актуальной задачей.

Образцы и методы исследования

Выращивание монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ осуществлялось бестигельным методом в условиях направленного массопереноса вещества в системе диффузионных пар $\{\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8 + x\text{BaCuO}_2\}/\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ вследствие градиента концентрации компонентов между контактирующими слоями [23, 24]. Для синтеза соединений состава Y_2BaCuO_5 и

BaCuO_2 использовались оксиды Y_2O_3 , BaO и CuO марки «О.С.Ч.» Синтез соединений осуществлялся в термоустановках при давлении кислорода $p_{\text{O}_2} = 0,21 \cdot 10^5$ Па и температуре 1220 и 1270 К для BaCuO_2 и Y_2BaCuO_5 соответственно. Температура в термоустановках поддерживалась с помощью высокоточного регулятора температуры РИФ-101 и контролировалась Pt—Pt/Rh(10%)—термопарой с точностью $\pm 0,5$ К. Выращенные монокристаллы имели размеры от $1 \times 1 \times 0,5$ до $5 \times 4 \times 2$ мм³, значения $\delta = 0,6 \div 0,7$ и сверхпроводящие характеристики: $T_c = 31 \div 36$ К и $\Delta T_c = 11 \div 18$ К, где $\Delta T_c = 90 \div 10\%$ — ширина температурного перехода в сверхпроводящее состояние. Структура исследовалась на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Параметры кристаллической решетки определялись асимметричным методом с точностью $\pm 5 \times 10^{-5}$ нм на порошках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Так как скорость насыщения и последующее упорядочение кислорода в тройном купрате $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ существенно ниже для монокристаллов и плотной керамики ($\rho = 6,0\text{—}6,2$ г/см³), чем для керамических образцов с невысокой плотностью ($\rho = 4,4\text{—}4,7$ г/см³), то для получения значений $\delta \leq 0,1$ использовались термоциклирующие отжиги в три этапа [25—27]. На первом этапе кристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ отжигались при 820 К в течение 25 ч; на втором — при $T = 1020$ К в течение 2 ч; на третьем этапе осуществлялось ступенчатое охлаждение в интервале 1020—870 К со скоростью 40—50 К/ч, а в интервале 870—720 К — со скоростью 1—5 К/ч. Электропроводность кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в температурном диапазоне 77—800 К измерялась четырехзондовым методом с использованием платиновых токоподводов.

Результаты и их обсуждение

Наибольшей величиной диамагнитного отклика обладает кристалл после четвертого термоциклирующего отжига, для которого значение диамагнитного отклика в 3,7 раза больше, чем после одноэтапного отжига. Таким образом, увеличивается температура начала сверхпроводящего перехода и уменьшается его ширина, на что указывают данные температурных зависимостей намагниченности монокристалла (рис. 1). Дальнейшее увеличение числа термоциклирующих отжигов не привело к улучшению сверхпроводящих характеристик кристалла.

Полученные полевые зависимости намагниченности (рис. 2) позволили оценить критический ток кристалла по модели Бина

$$J_c = \frac{20 |M^+ + M^-|}{h}, \quad (1)$$

где M^+ и M^- — величины намагниченности кристалла при противоположно направленных векторах

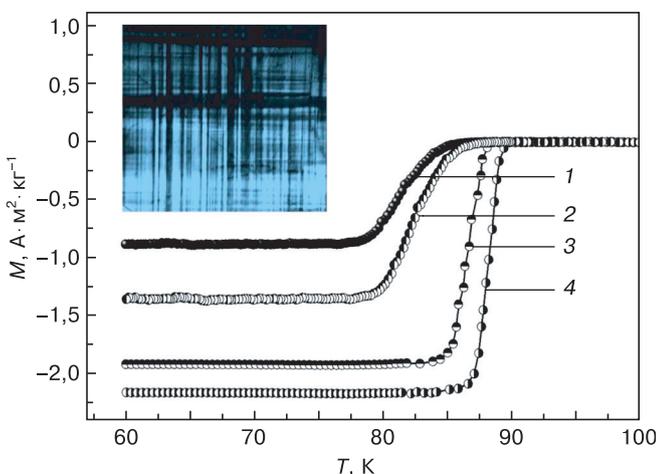


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, подвергнутого термоциклирующим отжигам:

1—4 — после первого, второго, третьего и четвертого термоциклирующего отжига, соответственно. Вставка: поверхность кристалла, снятая в поляризованном свете

Fig. 1 Temperature dependence of the magnetization of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystal, subjected to thermocycling annealing procedures; 1, 2, 3 and 4 — after the first, second, third and fourth stage annealing, respectively. Inset shows the crystal surface, captured in polarized light

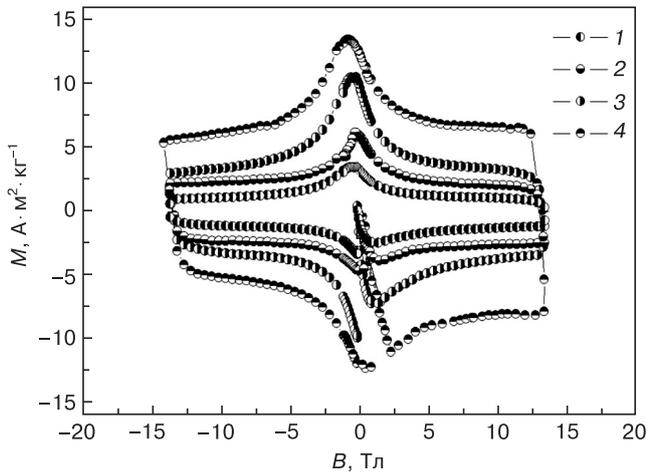


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: 1—4 — после первого, второго, третьего и четвертого термоциклирующего отжига, соответственно

Fig. 2. Field dependences of the magnetization of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystal; 1, 2, 3 and 4 — after the first, second, third and fourth stage annealing, respectively

магнитной индукции внешнего магнитного поля. При рассмотрении полевой зависимости намагниченности обнаружено, что плато на гистерезисных петлях практически симметричны (см. рис. 2). Поэтому вместо $|-M^+ + M^-|$ в формуле (1) можно использовать удвоенный остаточный момент намагниченности $M_{\text{ост}}$, который равен намагниченности кристалла в нулевом поле после приложения сильного магнитного поля (14 Тл). Тогда выражение для расчета критической плотности тока в кристалле примет вид

$$J_c = \frac{40M_{\text{ост}}}{h} \quad (2)$$

Из кривых намагниченности $M(B)$ при $T = 7 \text{ K}$ в магнитном поле B , направленном параллельно оси с видно, что с увеличением количества термоциклирующих отжигов площади гистерезисных петель и, следовательно, $M_{\text{ост}}$ значительно возрастают (см. рис. 2). Обозначенный выше процесс, согласно выражению (2), приводит к росту критической плотности тока $J_c \approx 0,68; 1,21; 2,05; 2,59 \cdot 10^4 \text{ A}/\text{см}^2$

для первого, второго, третьего и четвертого термоциклирующего отжига соответственно.

Влияние газотермических отжигов кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на изменение концентрации и упорядочение кислородных вакансий в плоскости (ab) между различными кристаллографическими положениями $(0\ 1/2\ 0)$ и $(1/2\ 0\ 0)$ определялось измерением электропроводности в различных направлениях кристалла: σ_c — вдоль оси (c) , σ_{ab} — в направлении, параллельном плоскости (ab) . Обнаружено, что при термоциклирующих отжигах кристаллов происходило коррелированное изменение значений T_c и σ_c/σ_{ab} (рис. 3). Уменьшение отношения σ_c/σ_{ab} за счет более быстрого увеличения значений σ_{ab} , чем σ_c , обусловлено различными механизмами воздействия термоциклирующих отжигов на электропроводность кристалла в различных направлениях.

Можно предположить, что увеличение σ_c обусловлено повышением степени ковалентности связи вдоль оси с кристаллической решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, что приводит к повышению степени перекрытия волновых функций электронов, расположенных на

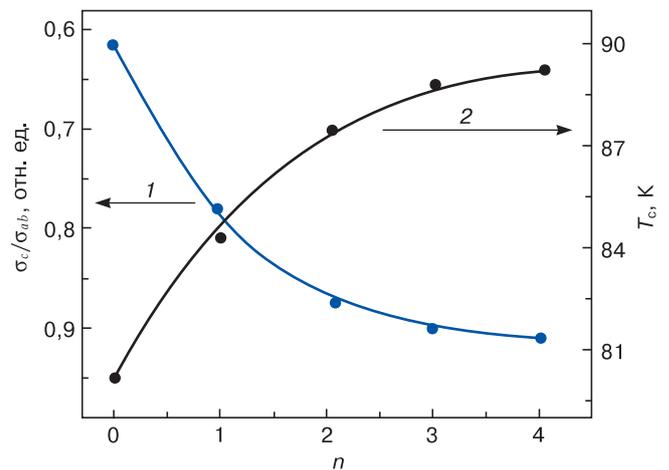


Рис. 3. Влияние числа термоциклирующих отжигов n на анизотропию проводимости σ_c/σ_{ab} (1) и температуру начала перехода в сверхпроводящее состояние T_c (2) кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Fig. 3. Influence of the number of thermocycling annealing processes on the anisotropy of conductivity and the temperature at which the transition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crystals to the superconducting state starts

Таблица 1

Зависимость сверхпроводящих характеристик и параметров кристаллической решетки монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от количества термоциклирующих отжигов n
[Dependence of the superconducting characteristics and crystal lattice parameters of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystal on the number of thermocycling annealing procedures (n)]

n	$T_c, \text{ K}$	$\Delta T, \text{ K}$	$\Delta_{(b-a)}, \text{ нм}$	$(c), \text{ нм}$	ηv_0	δ
1	84,2	4	0,0052	1,17085	0,3333	0,15
2	87,1	2	0,00572	1,17034	0,3666	0,13
3	88,5	1,5	0,00597	1,17010	0,3826	0,11
4	89	1	0,00606	1,17001	0,3884	0,10

Зависимость сверхпроводящих характеристик и параметров кристаллической решетки монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от температуры изотермического отжига $T_{\text{отж}}$
 [Dependence of the superconducting characteristics and crystal lattice parameters of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystal on the temperature of isothermal annealing]

$T_{\text{отж}}, \text{K}$	T_c, K	$\Delta T, \text{K}$	$\Delta_{(b-a)}, \text{нм}$	$(c), \text{нм}$	η_{v_0}	δ
660	91,7	1	0,00691	1,16900	0,4429	0,06
620	92,4	1	0,00750	1,17036	0,4807	0,06
580	90,7	1	0,00683	1,16932	0,4378	0,07

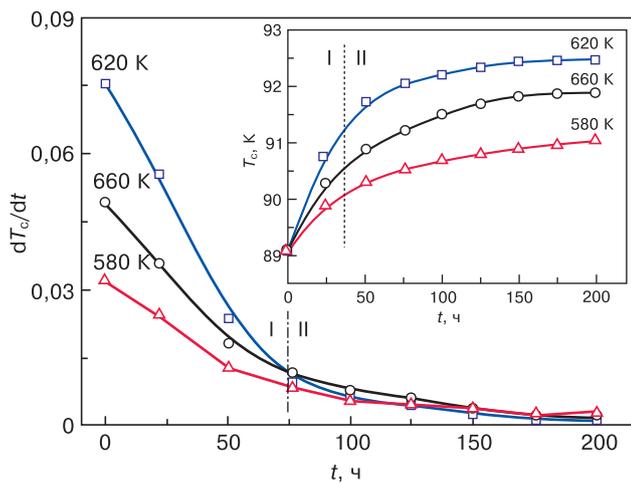


Рис. 4. Кинетические зависимости температуры начала перехода T_c кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, отожженных при $p\text{O}_2 = 5 \cdot 10^5$ Па и различных температурах в изотермических условиях. Вставка: временные зависимости T_c кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, отожженных при $p\text{O}_2 = 5 \cdot 10^5$ Па и различных температурах в изотермических условиях

Fig. 4. Kinetic dependences of the transition onset temperature (T_c, K) of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crystals annealed at $p\text{O}_2 = 5 \cdot 10^5$ Pa and at various temperatures under isothermal conditions. The inset shows time dependences of the T_c of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crystals annealed at $p\text{O}_2 = 5 \cdot 10^5$ Pa and at various temperatures under isothermal conditions

$\text{Cu}3d_{z^2}$ -орбиталей меди и $\text{O}2p_z$ -орбиталей кислорода. Это предположение подтверждается уменьшением параметра кристаллической решетки вдоль кристаллографической оси (c) (табл. 1).

Увеличение электропроводности σ_{ab} после термоциклирующих отжига обусловлено перераспределением электронной плотности из квадратных сеток слоев $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ в цепочечные слои $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$, что приводит к увеличению $N(E)_F$ в $\text{Cu}(2)\text{O}_2$. На перераспределение электронной плотности оказывает влияние концентрация и упорядочение кислородных вакансий вдоль (a) или увеличение плотности заселенности анионами кислорода кристаллографических позиций $(0\ 1/2\ 0)$, приводящее к повышению значений орторомбического искажения $\Delta_{(b-a)}$.

При достижении постоянных значений T_c и σ_c/σ_{ab} переходили к изотермическим отжигам в интервале температур от 720 до 560 К при $p\text{O}_2 = 5 \cdot 10^5$ Па в течение 15 ч. Увеличение значений

T_c при $\Delta T_c = \text{const}$ наблюдалось при температурах ниже пороговой $T_n = 660$ К (рис. 4). Кроме того, при изотермических отжигам в интервале температур 660—560 К значения σ_c/σ_{ab} оставались постоянными, а T_c увеличивались. Повышение значений T_c можно условно разделить на две области: I и II; причем в области I значения T_c возрастали быстрее, чем в области II (см. рис. 4).

Для установления зависимостей T_c от концентрации кислородных вакансий и их упорядочения введен параметр порядка, линейно зависящий от орторомбического искажения $\Delta_{(b-a)}$ и выраженный в аналитическом виде как $\Delta_{(b-a)} = \alpha\eta_{v_0}$, где α — коэффициент пропорциональности. Коэффициент пропорциональности рассчитывался из максимальных значений $\max(\Delta_{(b-a)}) = 0,00780$ нм для стехиометрического состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, что соответствует $\eta_{\text{max}} = 0,5$ [28]. Установлено, что T_c кристаллов, подвергнутых термоциклированию, более чувствительна к концентрации кислородных вакансий (δ), чем к их упорядочению (η_{v_0}) (см. табл. 1 и 2). При изотермических отжигам в интервале температур 660—560 К основной вклад в изменения значений T_c оказывает упорядочение кислородных вакансий. В этом случае наблюдается изменение значений только η_{v_0} , тогда как $\delta = \text{const}$. Повышение значений η_{v_0} обусловлено упорядочением анионов кислорода с увеличением длины цепочечных фрагментов — $\text{Cu}(1)\text{—O}(4)\text{—Cu}(1)\text{—O}(4)\text{—}$. Это способствует повышению ковалентности связи вдоль оси c , уменьшению длины связи — $\text{Cu}(1)\text{—O}(1)\text{—Cu}(2)\text{—}$ с перераспределением электронной плотности из квадратных сеток слоев $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ в цепочечные слои $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ и увеличивает концентрацию свободных носителей заряда на антисвязывающих гибридных орбиталей $\text{Cu}3d_{(x^2-y^2)}\text{—O}2p_{xy}$. Различие скорости увеличения T_c в I и II областях связано с тем, что для упорядочения кислорода в цепочках — $\text{Cu}(1)\text{—O}(4)\text{—Cu}(1)\text{—O}(4)\text{—}$ вдоль оси (b) (I-область) нужны перемещения атомов порядка одного межатомного расстояния, а в II-области для этого необходимы перемещения анионов на большие расстояния для образования длинноцепочечного упорядочения вдоль оси (b) .

Анализ изменения анизотропии электропроводности при термоциклирующих и изотермических отжигах показал, что увеличение T_c не всегда коррелирует с изменениями σ_c/σ_{ab} . С одной стороны, увеличение T_c в образцах, прошедших термообработку, объясняется повышением концентрации свободных носителей заряда в плоскостях $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ и усилением межслоевого взаимодействия (σ_c/σ_{ab}) между плоскостями $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ и $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$. С другой стороны, отжиги при температурах 660—560 К и $p\text{O}_2 = 5 \cdot 10^5$ Па увеличивали T_c кристаллов, а значения σ_c/σ_{ab} не изменяли. Из сказанного выше следует, что значение анизотропии электропроводности монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ зависит от параметра кислородной нестехиометрии δ , тогда как значением $\eta\nu_0$ она не определяется. Можно предположить, что при 660—560 К и $p\text{O}_2 = 5 \cdot 10^5$ Па меняется сам механизм воздействия отжигов на сверхпроводящие свойства кристалла. В этом случае увеличение σ_{ab} и T_c обусловлено упорядочением ионов кислорода и является результатом вклада в электронную плотность состояния цепочечных слоев $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ на уровне Ферми. Цепочечные слои $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ могут быть сверхпроводящими за счет эффектов близости, что делает возможным существование в них наведенной сверхпроводимости за счет туннелирования куперовских пар из плоскостей $\text{Cu}(2)\text{O}_2$.

Заключение

При изучении закономерностей взаимодействия кислорода с монокристаллами купрата иттрия—бария, впервые обоснована необходимость термоциклического режима газотермического воздействия, позволяющая повысить сверхпроводящие характеристики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ за счет целенаправленного воздействия на процессы сорбции и упорядочение кислорода в его анионной подрешетке.

Установлено, что повышение критической температуры начала перехода в сверхпроводящее состояние при термоциклических отжигах согласуется с уменьшениями параметра σ_c/σ_{ab} , что указывает на перераспределение электронной плотности между структурно—неоднородными плоскостями $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ и $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ за счет формирования длинноцепочечного упорядочения кислорода в линейных группах $\text{O}(4)$ — $\text{Cu}(1)$ — $\text{O}(4)$ вдоль оси (b) элементарной ячейки, и устранению кислородных дефектов в квадратных сетках плоскостей $\text{Cu}(2)\text{O}_2$.

Доказано, что существует критическое значение анизотропии электропроводности σ_c/σ_{ab} , ниже которого ее поведение не коррелирует с изменением T_c . В этом случае увеличение T_c и орторомбического искажения кристаллической структуры при изотермических отжигах является результатом усиления «межслойного» взаимодействия между плоскостями $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ и $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$. В результате увеличивается

вклад в электронную плотность состояния на уровне Ферми цепочечных слоев $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$, которые могут быть сверхпроводящими за счет туннелирования куперовских пар из плоскостей $\text{Cu}(2)\text{O}_2$, формируя в них наведенную сверхпроводимость.

Библиографический список

1. Высокотемпературная сверхпроводимость: фундаментальные и прикладные исследования: сборник научных статей // Под ред. А. А. Киселева. Л.: Машиностроение, 1990. 684 с.
2. Crabtree G. W., Nelson D. R. Vortex physics in high-temperature superconductors // *Physics Today*. 1997. V. 50, Iss. 4. P. 38—45. DOI: 10.1063/1.881715
3. Sreedhar K., Ganguly P. Evolution and the concomitant disappearance of high- T_c superconductivity with carrier concentration in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ system ($0.0 < \delta < 0.9$): Crossover from a Mott insulator to a band metal // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 41, Iss. 1. P. 371—382. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.371
4. Красинькова М. В., Мойжес Б. Я. Влияние упорядочения атомов кислорода на электротранспортные свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // ФТТ. 1990. Т. 32, Вып. 1. С. 318—321.
5. Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M., Asano T. A new high- T_c oxide superconductor without a rare earth element // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1988. V. 27, Pt 2, N 2. P. L209—L210. DOI: 10.1143/JJAP.27.L209
6. Cava R. J., Batlogg B., Krajewski J. J., Rupp L. W., Schneemeyer L. F., Siegrist T., van Dover R. B., Marsh P., Peck (Jr) W. F., Gallagher P. K., Glarum S. H., Marshall J. H., Farrow R. C., Waszczak J. V., Hull R., Trevor P. Superconductivity near 70 K in a new family of layered copper oxides // *Nature*. 1988. V. 336, Iss. 6196. P. 211—214. DOI: 10.1038/336211a0
7. Silver T., Pan A. V., Ionescu M., Qin M. J., Dou S. X. Developments in high temperature superconductivity // *Ann. Rep. Prog. Chem. Sect. C*. 2002. V. 98. P. 323—373
8. Фетисов В. Б., Фетисов А. В., Фотиев А. А. Исследование процесса окисления $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -керамики // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 11. С. 2627—2633.
9. Adelman D., Durmester C. P., Wille L. T., Sterne P. A., Gronsky R. Long-range interactions, long-range order and a devil's staircase in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1992. V. 4, Iss. 43. P. 585—592. DOI: 10.1088/0953-8984/4/43/003
10. Gibson G., Cohen L. F., Humphreys R. G., MacManus-Driscoll J. L. A Raman measurement of cation disorder in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films // *Physica C: Supercond*. 2000. V. 333, Iss. 3—4. P. 139—145. DOI: 10.1016/S0921-4534(00)00093-9
11. Rocha J. A. M. R., Pavão A. C. Molecular orbital analysis of oxygen vacancy in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Physica C: Supercond*. 2004. V. 411, Iss. 3—4. P. 148—151. DOI: 10.1016/j.physc.2004.07.007
12. Sudareva S. V., Kuznetsova E. I., Krinitsina T. P., Bobylev I. B., Romanov E. P. Modulated structures in non-stoichiometric $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ compounds // *Physica C: Supercond*. 2000. V. 331, Iss. 3—4. P. 263—273. DOI: 10.1016/S0921-4534(00)00007-1
13. Klinkova L. A., Nikolaichik V. I. Nanostructural inhomogeneity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Physica C: Supercond*. 2014. V. 506. P. 33—39. DOI: 10.1016/j.physc.2014.08.007
14. Гуфан Ю. А., Прус Ю. В. О природе орторомбических искажений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ // ФТТ. 2000. Т. 42, Вып. 7. С. 1176—1179.
15. Aiigia A. A., Garces J., Bonadeo H. Influence of oxygen stoichiometry on the structure $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Physica C*. 1992. V. 190. P. 234—241. DOI: 10.1016/0921-4534(92)90601-8
16. Vovk R. V., Khadzhai G. Ya., Goulatis I. L., Chroneos A. Fluctuation conductivity of oxygen underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals // *Physica B: Condens. Matter*. 2014. V. 436, Iss. 1. P. 88—90. DOI: 10.1016/j.physb.2013.11.056
17. Vovk R. V., Obolenskii M. A., Zavgorodniy A. A., Bondarenko A. V., Goulatis I. L., Samoilov A. V., Chroneos A. Effect of high pressure on the fluctuation conductivity and the charge transfer of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals // *East European Journal of Physics*. 2014. V. 1, Iss. 4. P. 42—48. DOI: 10.26565/2312-4334-2014-4-04
18. Marushkin K. N., Nipan G. D., Gus'kov V. N., Gavrichev K. S. The polymorphism of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (123): a new approach // *Solid State Ionics*. 1997. V. 101—103. P. 605—609. DOI: 10.1016/S0167-2738(97)84090-8
19. Hilgenkamp H., Mannhart J. Grain boundaries in high- T_c superconductors // *Rev. Mod. Phys.* 2002. V. 74. P. 485—549. DOI: 10.1103/RevModPhys.74.485

20. Nariki S., Sakai N., Murakami M., Hirabayashi I. High critical current density in Y–Ba–Cu–O bulk superconductors with very fine Y211 particles // *Supercond. Sci. Technol.* 2004. V. 17. P. S30—S35. DOI: 10.1088/0953-2048/17/2/057

21. Maki M., Nishizaki T., Shibata K., Kobayashi N. Layered charge–density waves with nanoscale coherence in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. P. 024536. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.024536

22. Kobayashi H., Imaizumi T., Iguchia I., Tanakab Y., Kashiway S. Angle–dependent Josephson current in high– T_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ramp–edge junctions // *Physica C: Supercond.* 2001. V. 357–360, Iss. 2. P. 1567—1571. DOI: 10.1016/S0921-4534(01)00550-0

23. Kalanda N. A., Trukhan V. M., Marenkin S. F. Manufacture of textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramics from Y_2BaCuO_5 –“ $\text{xBa}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ ” and $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ – BaCuO_2 systems // *J. Inorg. Chem.* 2002. V. 47, Iss. 8. P. 1114—1120.

24. Gurskii L. I., Kalanda N. A., Saad A. M., Truhan V. M., Haliakovich T. V. Crystallization features of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ in the Y_2BaCuO_5 – BaCuO_2 – CuO and $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ – BaCuO_2 systems // *Cryst. Res. Technol.* 2008. V. 43. P. 599—605. DOI: 10.1002/crat.200711127

25. Riess I., Porat O., Tuller H. L. Investigation of the dominant point defects in tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ at elevated temperatures // *J. Supercond.* 1993. V. 6, Iss. 5. P. 313—316. DOI: 10.1007/BF00617477

26. Kalanda N. A., Trukhan V. M., Ketsko V. A. Oxygen exchange in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Inorg. Mater.* 2002. V. 38, Iss. 2. P. 159—162. DOI: 10.1023/A:1014069228288

27. Gusakov V., Jezowski A., Barilo S. N., Kalanda N. A., Saiko A. Anisotropy of thermal conductivity in single crystals $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *Physica B.* 2000. V. 284—288. P. 989—990. DOI: 10.1016/S0921-4526(99)02324-8

28. Гололобов Е. М. Параметр порядка атомов кислорода и сверхпроводимость соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Письма в ЖТФ.* 2000. Т. 26, Вып. 12. С. 28—30. URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/37809>

Работа выполнена в рамках программы ЕС «Горизонт–2020» (проект H2020–MSCA–RISE–2017–778308 — SPINMULTIFILM) и задания 1.02 ГПНИ Республики Беларусь «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов».

Статья поступила в редакцию 11 марта 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 1, pp. 71—77. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-1-71-77

Electrical conductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals under conditions of anionic ordering in $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ layers

N. A. Kalanda^{1,§}

¹Scientific–Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus,
19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Belarus

Abstract. The influence of thermocycling annealing processes on the oxygen ordering degree (order parameter) in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals have been studied. It was determined that an increase in the critical temperature of the onset of the transition to the superconducting state during step annealing procedures is consistent with decrease of the σ_c/σ_{ab} parameter. This fact indicates the redistribution of the electronic density between the $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ and $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ structurally–inhomogeneous planes, due to the formation of the oxygen long–range ordering in the $\text{O}(4)$ – $\text{Cu}(1)$ – $\text{O}(4)$ linear groups along the (**b**) crystal structure axis of the unit cell, and removal of the oxygen defects in the square nets of the $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ planes. The existence of a critical value of the conductivity anisotropy σ_c/σ_{ab} , below which its behavior does not correlate with the change of T_c , has been proved. In this case, the increase of T_c and the orthorhombic distortion of the crystal structure at the isothermal annealing processes occur due to the amplification of the «interlayer» interaction between the $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ and $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ planes. As a result, the contribution of the $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ chain layers in the electronstate density on the Fermi level increases. These layers could be the superconducting ones by means of the Cooper pairs tunneling from the $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ planes, forming the induced superconductivity there.

Keywords: high–temperature superconductivity, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals, oxygen non–stoichiometry, electrical conductivity, order parameter

References

1. *High–temperature superconductivity: fundamental and applied research: collection of scientific articles.* Ed. by A. A. Kiselev. Leningrad: Mashinostroenie, 1990, 684 p. (In Russ.)

2. Crabtree G. W., Nelson D. R. Vortex physics in high–temperature superconductors. *Physics Today*, 1997, vol. 50, no. 4, pp. 38—45. DOI: 10.1063/1.881715

3. Sreedhar K., Ganguly P. Evolution and the concomitant disappearance of high– T_c superconductivity with carrier concen-

tration in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ system ($0.0 < \delta < 0.9$): Crossover from a Mott insulator to a band metal. *Phys. Rev. B*, 1990, vol. 41, no. 1, pp. 371—382. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.371

4. Krasin'kova M. V., Moizhes B. Ya. Influence of the ordering of oxygen atoms on the electrical transport properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. *Phys. Solid State*, 1990, vol. 32, no. 1, pp. 318—321. (In Russ.)

5. Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M., Asano T. A new high– T_c oxide superconductor without a rare earth element. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, vol. 27, pt 2, no. 2, pp. L209—L210. DOI: 10.1143/JJAP.27.L209

6. Cava R. J., Batlogg B., Krajewski J. J., Rupp L. W., Schneemeyer L. F., Siegrist T., van Dover R. B., Marsh P., Peck (Jr) W. F., Gallagher P. K., Glarum S. H., Marshall J. H., Farrow R. C., Waszczak J. V., Hull R., Trevor P. Superconductivity near 70 K in a new family of layered copper oxides. *Nature*, 1988, vol. 336, no. 6196, pp. 211—214. DOI: 10.1038/336211a0

Information about authors:

Nikolay A. Kalanda^{1,§}; Cand. Sci. (Phys.–Math.), Leading Researcher (kalanda@physics.by)

§ Corresponding author

7. Silver T., Pan A. V., Ionescu M., Qin M. J., Dou S. X. Developments in high temperature superconductivity. *Ann. Rep. Prog. Chem. Sect. C*, 2002, vol. 98, pp. 323—373.
8. Fetisov V. B., Fetisov A. V., Fotiev A. A. Study of the oxidation process of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -ceramics. *Sverkhprovodimost'; fizika, khimiya, tekhnika*, 1990, vol. 11, pp. 2627—2633. (In Russ.)
9. Adelman D., Durmester C. P., Wille L. T., Sterne P. A., Gronsky R. Long-range interactions, long-range order and a devil's staircase in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1992, vol. 4, no. 43, pp. 585—592. DOI: 10.1088/0953-8984/4/43/003
10. Gibson G., Cohen L. F., Humphreys R. G., MacManus-Driscoll J. L. A Raman measurement of cation disorder in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films. *Physica C: Supercond.*, 2000, vol. 333, no. 3-4, pp. 139—145. DOI: 10.1016/S0921-4534(00)00093-9
11. Rocha J. A. M. R., Pavão A. C. Molecular orbital analysis of oxygen vacancy in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physica C: Supercond.*, 2004, vol. 411, no. 3-4, pp. 148—151. DOI: 10.1016/j.physc.2004.07.007
12. Sudareva S. V., Kuznetsova E. I., Krinitsina T. P., Bobylev I. B., Romanov E. P. Modulated structures in non-stoichiometric $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ compounds. *Physica C: Supercond.*, 2000, vol. 331, no. 3-4, pp. 263—273. DOI: 10.1016/S0921-4534(00)00007-1
13. Klinkova L. A., Nikolaichik V. I. Nanostructural inhomogeneity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physica C: Supercond.*, 2014, vol. 506, pp. 33—39. DOI: 10.1016/j.physc.2014.08.007
14. Gufan A. Yu., Prus Yu. V. On the origin of orthorhombic deformations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. *Phys. Solid State*, 2000, vol. 42, no. 7, pp. 1211—1214. DOI: 10.1134/1.1131364
15. Aiigia A. A., Garces J., Bonadeo H. Influence of oxygen stoichiometry on the structure $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physica C*, 1992, vol. 190, pp. 234—241. DOI: 10.1016/0921-4534(92)90601-8
16. Vovk R. V., Khadzai G. Ya., Goulatis I. L., Chroneos A. Fluctuation conductivity of oxygen underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals. *Physica B: Condens. Matter.*, 2014, vol. 436, no. 1, pp. 88—90. DOI: 10.1016/j.physb.2013.11.056
17. Vovk R. V., Obolenskii M. A., Zavgorodniy A. A., Bondarenko A. V., Goulatis I. L., Samoilo A. V., Chroneos A. Effect of high pressure on the fluctuation conductivity and the charge transfer of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals. *East European J. Phys.*, 2014, vol. 1, no. 4, pp. 42—48. DOI: 10.26565/2312-4334-2014-4-04
18. Marushkin K. N., Nipan G. D., Gus'kov V. N., Gavrichev K. S. The polymorphism of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (123): a new approach. *Solid State Ionics*, 1997, vol. 101-103, pp. 605—609. DOI: 10.1016/S0167-2738(97)84090-8
19. Hilgenkamp H., Mannhart J. Grain boundaries in high- T_c superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 2002, vol. 74, pp. 485—549. DOI: 10.1103/RevModPhys.74.485
20. Nariki S., Sakai N., Murakami M., Hirabayashi I. High critical current density in Y-Ba-Cu-O bulk superconductors with very fine Y211 particles. *Supercond. Sci. Technol.*, 2004, vol. 17, pp. S30—S35. DOI: 10.1088/0953-2048/17/2/057
21. Maki M., Nishizaki T., Shibata K., Kobayashi N. Layered charge-density waves with nanoscale coherence in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 72, p. 024536. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.024536
22. Kobayashi H., Imaizumi T., Iguchia I., Tanakab Y., Kashiway S. Angle-dependent Josephson current in high- T_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ramp-edge junctions. *Physica C: Supercond.*, 2001, vol. 357-360, no. 2, pp. 1567—1571. DOI: 10.1016/S0921-4534(01)00550-0
23. Kalanda N. A., Trukhan V. M., Marenkin S. F. Manufacture of textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\Delta}$ ceramics from Y_2BaCuO_5 -“ $x\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ ” and $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ - BaCuO_2 systems. *J. Inorg. Chem.*, 2002, vol. 47, no. 8, pp. 1114—1120.
24. Gurskii L. I., Kalanda N. A., Saad A. M., Truhan V. M., Haliakevich T. V. Crystallization features of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ in the Y_2BaCuO_5 - BaCuO_2 - CuO and $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ - BaCuO_2 systems. *Cryst. Res. Technol.*, 2008, vol. 43, pp. 599—605. DOI: 10.1002/crat.200711127
25. Riess I., Porat O., Tuller H. L. Investigation of the dominant point defects in tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ at elevated temperatures. *J. Supercond.*, 1993, vol. 6, no. 5, pp. 313—316. DOI: 10.1007/BF00617477
26. Kalanda N. A., Trukhan V. M., Ketsko V. A. Oxygen exchange in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Inorg. Mater.*, 2002, vol. 38, no. 2, pp. 159—162. DOI: 10.1023/A:1014069228288
27. Gusakov V., Jezowski A., Barilo S. N., Kalanda N. A., Saiko A. Anisotropy of thermal conductivity in single crystals $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Physica B*, 2000, vol. 284-288, pp. 989—990. DOI: 10.1016/S0921-4526(99)02324-8
28. Gololobov E. M. The order parameter of oxygen atoms and the superconductivity of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ compound. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics Letters*, 2000, vol. 26, no. 12, pp. 28—30. (In Russ.). URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/37809>

Acknowledgments. This work was carried out in frames of the European Union project H2020-MSCA-RISE-2017-778308 — SPINMULTIFILM and the Task No. 1.02 of the State program of scientific research of the Republic of Belarus “Physical materials science, new materials and technologies” subprogram “Materials science and materials technologies”.

Received March 11, 2020

УДК 535.37:546.668

ИК–люминесценция $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb}^{3+}$ при возбуждении излучением с длиной волны 940 и 980 нм

© 2020 г. У. А. Марьяна[§], В. А. Воробьев, А. П. Марьин*Северо–Кавказский федеральный университет,
ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355017, Россия*

Аннотация. Представлен обзор известных люминесцентных материалов на основе галлата кальция CaGa_2O_4 , излучающих в видимой и инфракрасной (ИК) области спектра. На сегодняшний день ИК–люминофоры исследованы мало, но их практическое применение представляет интерес. Твердофазным методом получены образцы CaGa_2O_4 , активированные редкоземельными ионами Yb^{3+} . Исследованы структурные и люминесцентные свойства состава $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb}^{3+}$. При возбуждении $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb}^{3+}$ излучением с длиной волны 940 и 980 нм зарегистрирована люминесценция в диапазоне 980—1100 нм. На основании данных о строении электронных уровней в ионах Yb^{3+} сделан вывод о том, что возбуждение и излучение происходят непосредственно в ионах Yb^{3+} при пассивном участии решетки основания. В спектрах люминесценции имеется три максимума на длинах волн 993, 1025 и 1080 нм. Излучение в этих полосах обусловлено оптическими переходами электронов из возбужденного в основное состояние в ионах Yb^{3+} . Изучена зависимость интенсивности люминесценции в полосе 993 нм от концентрации ионов активатора Yb^{3+} . Установлено, что введение в состав люминофора ионов Na^+ повышает интенсивность ИК–люминесценции. Предложен оптимальный состав люминофора $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Na}_y)\text{Ga}_2\text{O}_4$, при котором интенсивность люминесценции в полосе 993 нм максимальна.

Ключевые слова: люминофоры, галлаты, CaGa_2O_4 , редкоземельные элементы, Yb^{3+}

Введение

Оптические свойства галлатов исследуются давно, в частности большое внимание уделяется эффекту фотопроводимости при возбуждении материалов УФ–излучением. Известны галлаты иттрия, свинца, гадолиния, лития, цинка, меди, лантана, бария, стронция, фотопроводящие [1, 2] и люминесцентные свойства которых представляют научный интерес [3—5]. Однако галлат кальция CaGa_2O_4 изучен не достаточно хорошо, несмотря на его оптическую прозрачность в видимом диапазоне, высокую фотостабильность и экономическую доступность. Между тем, достаточно широкая запрещенная зона CaGa_2O_4 (3,6 эВ) и частота колебаний фононов в пределах 500—600 cm^{-1} [3] делают этот материал перспективным для синтеза на его основе новых люминофоров.

Исследований, посвященных люминесценции галлата кальция, проводилось мало. В большинстве

работ [3, 8, 9, 11, 12] рассматривается люминесценция и электролюминесценция этих материалов в видимой области спектра при возбуждении УФ–излучением.

Соединения на основе CaGa_2O_4 обладают высокой химической стабильностью, а структурные и оптические свойства CaGa_2O_4 позволяют эффективно использовать их в качестве матрицы люминофора. Также они заявлены как перспективные материалы для цветных электролюминесцентных дисплеев [6, 7].

В работе [3] описана собственная люминесценция CaGa_2O_4 в диапазоне длин волн λ от 300 до 600 нм и примесная люминесценция $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$, Na^+ в полосах с длиной волны 588 и 612 нм, возникающая при возбуждении вещества УФ–излучением с $\lambda = 255$ нм. Авторы работы [3] установили, что основание люминофора эффективно передает свою энергию ионам Eu^{3+} , а дополнительное введение в структуру ионов Na^+ значительно повышает интенсивность и длительность примесной люминесценции. К подобным выводам пришли также авторы работы [8], которые наблюдали красную люминесценцию (617 нм) CaGa_2O_4 , активированного трехвалентными ионами Eu^{3+} . Известны желтые люминофоры на основе CaGa_2O_4 , активированные ионами Bi^{3+} [9], Mn^{2+} и Dy^{3+} [10], а также зеленый люминофор $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Tb}$ [11, 12].

Марьяна Ульяна Андреевна[§] — канд. техн. наук, доцент, инженерный институт, кафедра электроники и нанотехнологий, e-mail: ulyana-ne@mail.ru; **Воробьев Виктор Андреевич** — доктор техн. наук, профессор, старший научный сотрудник, инженерный институт, кафедра электроники и нанотехнологий, e-mail: lum@mail.ru; **Марьин Александр Петрович** — аспирант, инженерный институт, кафедра электроники и нанотехнологий, e-mail: kosmostech@yandex.ru

[§] Автор для переписки

В отличие от люминофоров, излучающих в видимом диапазоне спектра, инфракрасные (ИК) люминофоры на основе CaGa_2O_4 изучены хуже.

В работе [13] сообщается, что галлат $\text{CaGa}_{1,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_4$ обладает развитой системой ловушек. При возбуждении УФ-источником излучения заряды накапливаются на глубоких ловушках и хранятся там. Стимуляция ловушек с помощью ИК-излучения дает широкополосное излучение Cr^{3+} в красной и ИК-области спектра, напоминающее антистоксовую люминесценцию в лантаноидах.

Совместная активация ионами Cr^{3+} и Nd^{3+} [14] приводит к переносу энергии от ионов Cr^{3+} к ионам Nd^{3+} , в результате чего усиливается люминесценция в полосе 1064 нм, принадлежащей ионам Nd^{3+} [15]. Авторы работы [14] предлагают использовать такие люминофоры в современных многофункциональных приложениях для создания биоизображений.

Представляет интерес также работа [16], в которой рассматриваются стоксовые люминофоры на основе CaGa_2O_4 , активированные ионами Yb^{3+} и различными сенсibilизаторами (Bi^{3+} , Eu^{3+} , Cr^{3+}), и исследуется возможность преобразования УФ-синего возбуждающего излучения в излучение ближнего ИК-диапазона. В основе этих процессов лежит механизм накопления и переноса энергии от ионов сенсibilизаторов к ионам Yb^{3+} . Ионы Cr^{3+} имеют широкий спектр возбуждения в УФ-синей области спектра и, по мнению авторов, наиболее эффективно передают энергию ионам Yb^{3+} , которые, в свою очередь, излучают в ИК-области на длине волны ~1000 нм [16]. Такой материал предлагается использовать в качестве перспективного спектрального преобразователя для солнечных кремниевых элементов.

В спектрах возбуждения $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb}^{3+}$ [16] наблюдали две полосы: широкую полосу в диапазоне $\lambda = 200\text{—}255$ нм, соответствующую межзонным переходам в решетке основания CaGa_2O_4 , и серию пиков в области 900—1000 нм, обусловленную переходами в ионах Yb^{3+} . Для возбуждения люминесценции соединений $\text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{CaGa}_2\text{O}_4$, $\text{Bi}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{CaGa}_2\text{O}_4$, $\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+} : \text{CaGa}_2\text{O}_4$ использовали источники излучения с длиной волны 266 и 450 нм. При этом возбуждение люминесценции осуществляется через основание люминофора и примеси сенсibilизаторов. Люминесценция $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb}^{3+}$ при возбуждении излучением с длиной волны 900—1000 нм в работе [16] не рассматривалась. Однако ИК-люминофоры, способные излучать при ИК-возбуждении, также представляют научный интерес. Они могут использоваться для создания спектральных фотопреобразователей, скрытых изображений, маркеров.

Ниже представлены результаты исследования люминесцентных свойств CaGa_2O_4 , активированного ионами Yb^{3+} , при возбуждении лазерами с длиной волны 940 и 980 нм.

Образцы и методы исследования

Для синтеза люминофора в качестве исходных компонентов использовали реактивы квалификации ОСЧ: карбонат кальция CaCO_3 , оксид галлия Ga_2O_3 , оксид иттербия Yb_2O_3 и карбонат натрия Na_2CO_3 . Ввиду малого количества редкоземельных ионов Yb^{3+} их вводили в шихту в виде раствора нитрата $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ в концентрациях от 0,3 до 15 % (мол.). Совместно с ионами активатора в состав люминофора вводили ионы Na^+ , выполняющие роль компенсаторов заряда. Их концентрация соответствовала концентрации Yb^{3+} . Эмпирическая формула синтезируемого люминофора имеет вид $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Na}_y)\text{Ga}_2\text{O}_4$.

Синтез осуществляли твердофазным методом в высокотемпературной печи на воздухе при температуре 1250 °С в течение 18 ч. Такие температурно-временные параметры были выбраны исходя из результатов рентгенографических исследований экспериментальных образцов, полученных при различных условиях синтеза. Подробное описание формирования полиморфных фаз $\alpha\text{-CaGa}_2\text{O}_4$ и $\beta\text{-CaGa}_2\text{O}_4$ в интервале температур 1050—1350 °С приведено в работе [7]. Диапазон 1250—1350 °С является наиболее оптимальным для получения фазы CaGa_2O_4 в условиях нормального атмосферного давления и в присутствии кислорода.

Согласно данным работы [12], в системе $\text{CaO}\text{—}\text{Ga}_2\text{O}_3$ при различных стехиометрических соотношениях возможно образование трех соединений: $3\text{CaO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$. Для получения фазы $\text{CaO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$ (далее CaGa_2O_4) мы вводили компоненты CaO и Ga_2O_3 в соотношении 1 : 1.

Качественный и количественный фазовый анализ образцов проводили по дифрактограммам, полученным на рентгеновском дифрактометре «ДИФРЕЙ 401» ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Параметры элементарных ячеек рассчитывали с использованием программы Diffract.

Гранулометрический состав полученных порошков исследовали с помощью лазерного анализатора размеров частиц Микросайзер 201А [17].

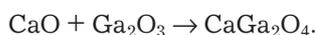
Для исследования спектров возбуждения использовали два монохроматора МДР-24 и фотоприемное устройство для приема и регистрации ИК-излучения. Спектры люминесценции исследовались с применением монохроматора МДР-204 и фотоприемного устройства ФПУ (PbS). Возбуждение люминесценции осуществлялось полупроводниковыми лазерными диодами с длиной волны 940 и 980 нм.

В качестве опорного образца при исследовании спектральных характеристик синтезированных образцов применяли промышленно выпускаемый люминофор Л-54. Отношение максимальных интенсивностей спектральных полос люминесценции

в области 980—1100 нм испытуемого и опорного образцов служило мерой интенсивности ИК-люминесценции.

Результаты и их обсуждение

Твердофазный синтез галлата кальция представляет собой обжиг двух оксидов CaO и Ga_2O_3 при температуре 1250 °С в течение 18 ч. Уравнение реакции имеет вид [18]



Галлат кальция CaGa_2O_4 кристаллизуется преимущественно в орторомбической сингонии, пространственная группа $P21/c$ [19, 20]. Ионный радиус Ca^{2+} (0,099 нм) сопоставим с радиусом ионов активатора Yb^{3+} (0,086 нм) [21, 22], ионный радиус Ga^{3+} значительно меньше и составляет 0,062 нм [12]. Поэтому при введении в структуру CaGa_2O_4 ионов Yb^{3+} , они с большей долей вероятности займут позиции ионов Ca^{2+} , образуя при этом раствор замещения. Однако при этом возникает зарядовое несоответствие, для компенсации которого мы использовали ионы Na^+ , которые вводились в шихту люминофора в том же количестве, что и ионы Yb^{3+} . Ионный радиус Na^+ (0,097 нм) почти совпадает с радиусом ионов Ca^{2+} , что также должно уменьшить структурные искажения в решетке основания.

На рис. 1 представлены дифрактограммы чистого и легированного примесями Yb^{3+} и Na^+ галлата кальция. Для сравнения также приведена штрих-диаграмма CaGa_2O_4 , построенная по данным рентгенометрической картотеки международных стандартов Американского общества по испытанию материалов (ASTM) (карточка PDF-140143).

Основные дифракционные максимумы на дифрактограммах образцов совпадают с характерными пиками CaGa_2O_4 (PDF-140143) из рентгенометрической картотеки. Из рис. 1 также видно, что характерные дифракционные максимумы для чистого и примесного галлата кальция совпадают. Это объясняется низкими концентрациями легирующих примесей Yb^{3+} и Na^+ , которые, встраиваясь в решетку галлата кальция, занимают места ионов Ca^{2+} и не вызывают значительных искажений в кристаллическом строении вещества.

Гранулометрический анализ порошковых образцов, полученных при одинаковых условиях синтеза, показал, что средний размер частиц чистого CaGa_2O_4 составляет 17,9 мкм. Средний размер частиц CaGa_2O_4 , активированных ионами Yb^{3+} в концентрации 5 % (мол.), — 18,5 мкм.

При введении в состав люминофора ионов Na^+ в том же количестве средний размер частиц немного увеличивается до 21,7 мкм. Это вызвано тем, что примесь Na_2CO_3 в процессе твердофазного синтеза люминофора выступает в качестве плавня, который улучшает взаимодействие компонентов твердого раствора и ускоряет массоперенос и процесс формирования новой фазы. В результате наблюдается рост кристаллитов, и средний размер частиц в образце увеличивается.

Спектры возбуждения люминофора $(\text{Ca}_{0,9}\text{Yb}_{0,05}\text{Na}_{0,05})\text{Ga}_2\text{O}_4$ снимали для люминесцентных полос с длиной волны 1025 и 1080 нм. Эти полосы были выбраны в результате предварительного исследования спектров люминесценции образцов под лазером с длиной волны 980 нм. При регистрации спектров возбуждения длина волны возбуждающего излучения изменялась в пределах от 800 до 2000 нм. Для полосы 1025 нм в спектрах возбуждения зарегистрированы два максимума с длиной волны 932 и 975 нм. Для полосы 1080 нм максимальная интенсивность возбуждения приходится на те же длины волн (рис. 2). В спектрах присутствует также третья полоса возбуждения с максимумом ~910 нм, но ее пик выражен не явно.

Как уже говорилось выше, ширина запрещенной зоны CaGa_2O_4 составляет порядка 3,6 эВ. Для того, чтобы сообщить электронам в валентной зоне энергию, достаточную для перехода в зону проводимости, необходимо возбуждать вещество излучением с длиной волны 344 нм и меньше. В этом случае возможна реализация переходов по принципу «зона—зона».

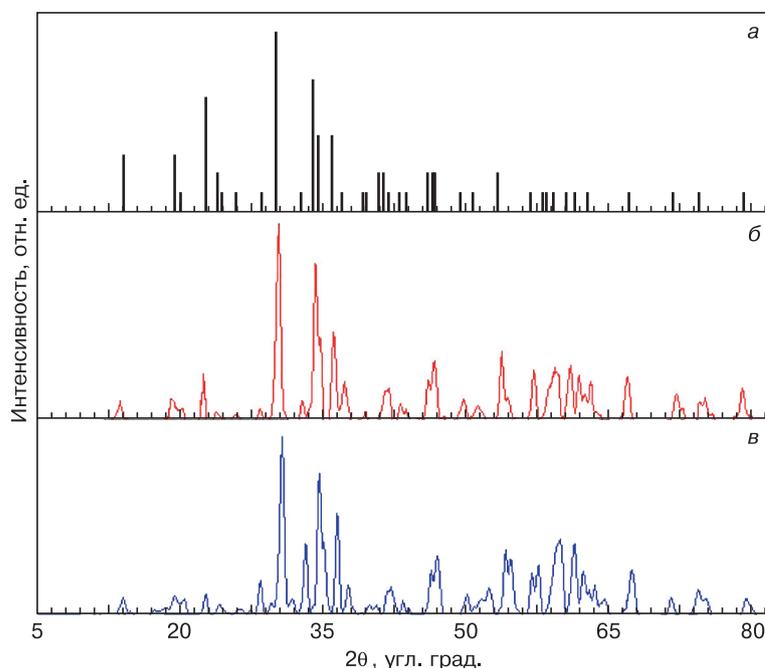


Рис. 1. Штрих-диаграмма (а) и экспериментальные дифрактограммы чистого CaGa_2O_4 (б) и легированного примесями $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb,Na}$ (в)

Fig. 1. (a) Bar chart and experimental X-ray diffraction patterns of (b) pure CaGa_2O_4 and (c) doped $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb,Na}$

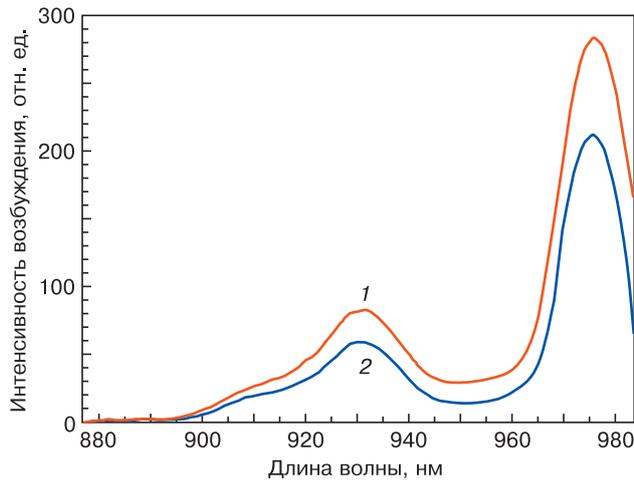


Рис. 2. Спектры возбуждения образцов люминофора $(\text{Ca}_{0,9}\text{Yb}_{0,05}\text{Na}_{0,05})\text{Ga}_2\text{O}_4$ для полос 1025 (1) и 1080 (2) нм
 Fig. 2. $(\text{Ca}_{0,9}\text{Yb}_{0,05}\text{Na}_{0,05})\text{Ga}_2\text{O}_4$ luminescence specimen excitation spectra: (1) 1025 and (2) 1080 nm

Такие переходы в CaGa_2O_4 описаны в работах [3, 16], где авторы изучают собственную и примесную люминесценцию в видимой области спектра при УФ-возбуждении. Поскольку в рассматриваемом случае для возбуждения ИК-люминесценции используются фотоны с гораздо большей длиной волны, можно сделать вывод, что их энергии будет не достаточно для осуществления межзонных переходов. Таким образом, в $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb}^{3+}$ переходы электронов происходят непосредственно в ионах активатора Yb^{3+} при пассивном участии решетки основания.

Возбуждение в полосах 910, 932 и 975 нм соответствует энергетическим переходам между штарковскими компонентами уровней ${}^2F_{7/2}$ и ${}^2F_{5/2}$ в ионах Yb^{3+} . Так как интенсивность возбуждения в полосах 932 и 975 нм максимальная, то в дальнейшем для исследования люминесценции в экспериментальных образцах использовали полупроводниковые лазерные диоды с длиной волны 940 и 980 нм.

Рассмотрим подробнее процессы возбуждения и люминесценции в $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb}^{3+}$, используя схему электронных уровней в ионах Yb^{3+} (рис. 3). Информация о положении верхних штарковских подуровней получена из анализа электронных спектров поглощения [18], а структура нижних штарковских подуровней Yb^{3+} изучена с использованием спектров люминесценции [23, 24].

Основной не возбужденный уровень ${}^2F_{7/2}$ состоит из четырех штарковских подуровней (1, 2, 3, 4), а возбужденный уровень ${}^2F_{5/2}$ расщеплен на три подуровня (5, 6, 7). Стрелками указаны возможные электронные переходы с поглощением или выделением энергии. Авторы работ [18, 23, 24] исследовали спектры поглощения и люминесценции, охлаждая при этом об-

разцы до температуры жидкого азота и ниже. Это позволило значительно снизить энергию тепловых колебаний атомов в решетке и соотнести пики на спектрах поглощения с соответствующими переходами между штарковскими компонентами в ионах Yb^{3+} . Согласно исследованиям авторов [23] при температуре 4,2 К возможны переходы с нижнего основного штарковского подуровня ${}^2F_{7/2}$ (1) на возбужденные штарковские подуровни 5, 6 и 7 состояния ${}^2F_{5/2}$ (см. рис. 3, а).

В нашей работе исследование образцов проводилось при комнатной температуре (300 К). Заселенность штарковских подуровней 2, 3, 4 при такой температуре выше, чем при температуре 4,2 К, поэтому возрастает вероятность электронных переходов с них на подуровни мультиплетта ${}^2F_{5/2}$ (см. рис. 3, б). Переход электронов с нижнего подуровня 5 возбужденного состояния ${}^2F_{5/2}$ на подуровни 1, 2, 3, 4 состояния ${}^2F_{7/2}$ происходит с выделением энергии в виде фотона, в результате чего возникает люминесценция. К таким же выводам пришли авторы работы [25], которые исследовали штарковскую структуру ионных уровней Yb^{3+} в $(\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ при температурах 4,5—300 К.

На первом этапе исследования люминесцентных свойств $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb}^{3+}$ были изучены спектры люминесценции образцов, а также влияние ионов Na^+ на интенсивность люминесценции. В спектрах люминесценции образцов можно выделить три максимума на длинах волн 993, 1025 и 1080 нм (рис. 4). Излучение в этих полосах соответствует оптическим переходам электронов с возбужденного уровня ${}^2F_{5/2}$ на основной невозбужденный уровень ${}^2F_{7/2}$ в ионах Yb^{3+} .

Интенсивность люминесценции образца с плавлением в полосе 993 нм почти в 3 раза выше, чем у образца без плавления. Это подтверждает наши предпо-

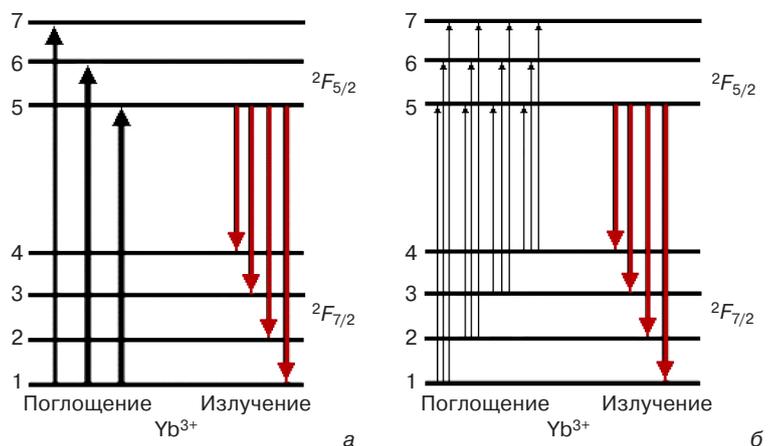
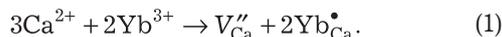


Рис. 3. Структура штарковских подуровней в ионах Yb^{3+} : а — переходы при температурах 4,2—77 К [23, 24]; б — переходы при температуре 300 К

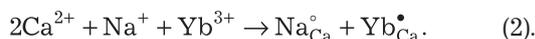
Fig. 3. Structure of Stark sublevels in Yb^{3+} ions: (а) 4.2—77 K transitions [23, 24]; (б) 300 K transitions

ложения о влиянии ионов Na^+ на люминесцентные свойства $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb}^{3+}$. Рассмотрим подробнее, как происходит компенсация заряда при образовании твердого раствора замещения.

Ионы Yb^{3+} в $\text{CaGa}_2\text{O}_4 : \text{Yb}^{3+}$ занимают места ионов Ca^{2+} . При иновалентном замещении возникают электрически заряженные дефекты. Два иона Yb^{3+} заменяют три иона Ca^{2+} , что приводит к образованию одного отрицательного дефекта V_{Ca}'' и двух положительных дефектов $\text{Yb}_{\text{Ca}}^\bullet$, которые могут быть выражены следующим образом:



При замещении ионов Ca^{2+} в кристаллической решетке ионами Na^+ и Yb^{3+} образуется один $\text{Yb}_{\text{Ca}}^\bullet$ положительный дефект и один $\text{Na}_{\text{Ca}}^\circ$ отрицательный. Уравнение дефектов при этом примет вид



Из литературных данных [3] известно, что ионы Na^+ , Li^+ и K^+ действуют не только как компенсаторы заряда, но они также в некоторой степени влияют на кристаллическую структуру образца, размер частиц, морфологию поверхности. Ионный радиус Na^+ (0,097 нм) почти совпадает с радиусом ионов Ca^{2+} (0,099 нм), поэтому при их замещении в решетке CaGa_2O_4 структурные искажения минимальны. Таким образом, введение в состав люминофора ионов Na^+ минимизирует роль дефектов, вызванных нарушением электронейтральности кристалла и размерным несоответствием ионов Ca^{2+} и Yb^{3+} , что способствует повышению интенсивности люминесценции в области 980—1090 нм.

На втором этапе была исследована зависимость интенсивности люминесценции образцов от концентрации ионов Yb^{3+} . На рис. 5 представлены спектры люминесценции $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Na}_y)\text{Ga}_2\text{O}_4$ для различных концентраций активатора.

Спектр люминесценции $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Na}_y)\text{Ga}_2\text{O}_4$ представляет собой широкую полосу с тремя явно выраженными максимумами на длинах волн 993, 1025, 1080 нм и несколькими неявно выраженными пиками. Максимальная интенсивность люминесценции наблюдается у образца с концентрацией ионов Yb^{3+} 1 % (мол.). С ростом концентрации ионов активатора интенсивность люминесценции падает. При концентрации Yb^{3+} 10 % (мол.) и 15 % (мол.) в спектре люминесценции наблюдается перераспределение интенсивностей

между явно выраженными при низких концентрациях Yb^{3+} и Na^+ максимумами при 1025 нм и неявно выраженными максимумами в области 1040 нм в пользу последних. Это может быть вызвано как структурными искажениями в решетке основания, так и формированием новой фазы. Для исключения вероятности случайной ошибки, допущенной при синтезе или исследовании образцов, была повторно синтезирована еще одна серия образцов с теми же концентрациями Yb^{3+} . На спектрах люминесценции образцов с концентрациями Yb^{3+} 10 % (мол.) и 15 % (мол.) наблюдается такое же перераспределение.

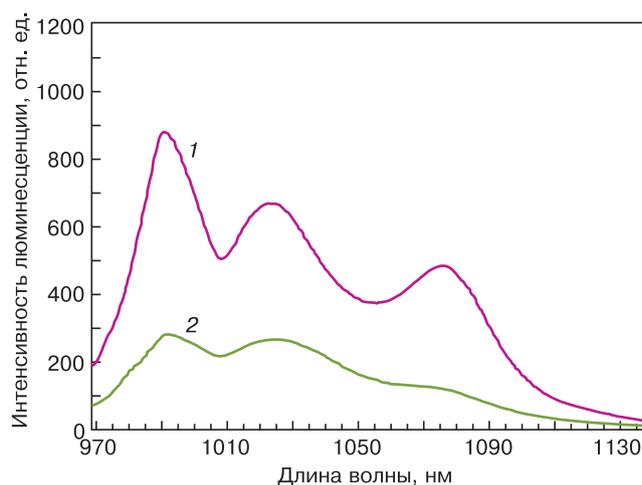


Рис. 4. Спектры люминесценции $(\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.05}\text{Na}_{0.05})\text{Ga}_2\text{O}_4$ (1) и $(\text{Ca}_{0.95}\text{Yb}_{0.05})\text{Ga}_2\text{O}_4$ (2) при возбуждении излучением с длиной волны 940 нм

Fig. 4. (1) $(\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.05}\text{Na}_{0.05})\text{Ga}_2\text{O}_4$ and (2) $(\text{Ca}_{0.95}\text{Yb}_{0.05})\text{Ga}_2\text{O}_4$ luminescence spectra excited with 940 nm radiation

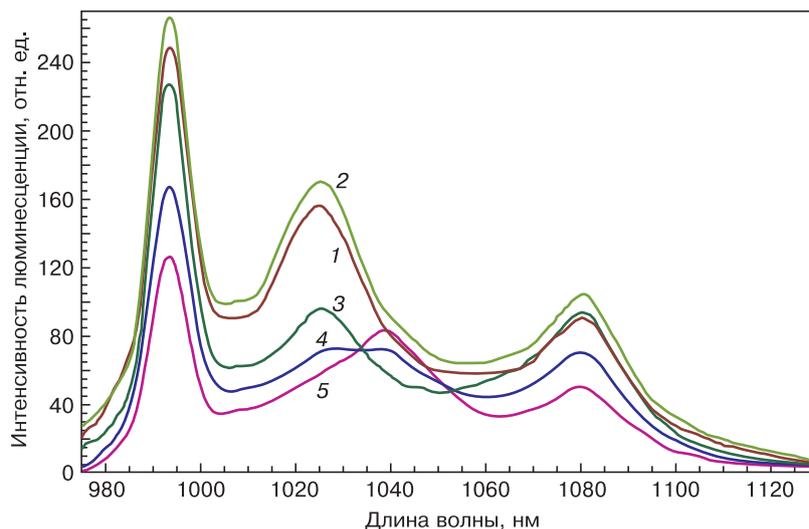


Рис. 5. Спектры люминесценции $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Na}_y)\text{Ga}_2\text{O}_4$ при возбуждении излучением с длиной волны 940 нм для различных концентраций активатора: 1 — $x = y = 0,5$ % (мол.); 2 — 1 % (мол.); 3 — 5 % (мол.); 4 — 10 % (мол.); 5 — 15 % (мол.)

Fig. 5. $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Na}_y)\text{Ga}_2\text{O}_4$ luminescence spectra excited with 940 nm radiation for different activator ion concentrations: (1) $x = y = 0.5$ mol.%; (2) 1 mol.%; (3) 5 mol.%; (4) 10 mol.%; (5) 15 mol.%

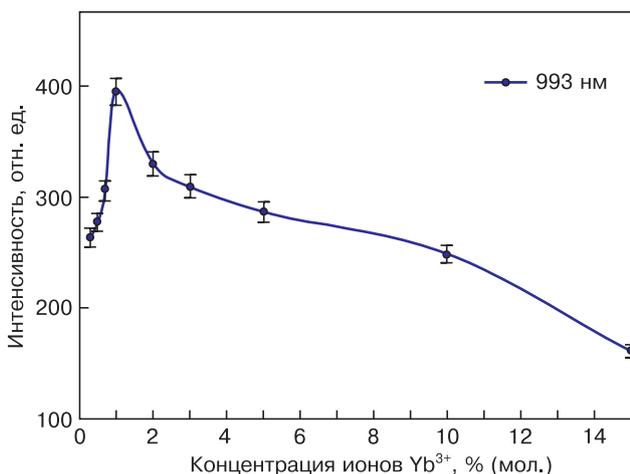


Рис. 6. Зависимость интенсивности люминесценции (Ca_{1-x-y}Yb_xNa_y)Ga₂O₄ (x = y = 0,3; 0,5; 0,7; 1; 2; 3; 5; 10 и 15 % (мол.)) в полосе 993 нм от концентрации ионов Yb³⁺ при возбуждении излучением с длиной волны 940 нм

Fig. 6. 993 nm luminescence band intensity of (Ca_{1-x-y}Yb_xNa_y)Ga₂O₄ (x = y = 0.3; 0.5; 0.7; 1; 2; 3; 5; 10; 15 mol.%) as a function of Yb³⁺ ions concentration for 940 nm excitation

Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации ионов Yb³⁺ для полосы с длиной волны 993 нм представлена на рис. 6.

Для построения более точной концентрационной зависимости была дополнительно синтезирована серия образцов с концентрациями Yb³⁺ x = 0,003, 0,007, 0,01, 0,02 и 0,03. Максимальная интенсивность люминесценции (Ca_{1-x-y}Yb_xNa_y)Ga₂O₄ в полосе 993 нм соответствует концентрации Yb³⁺ x = 0,01. Оптимальный состав люминофора для этой полосы излучения (Ca_{0,98}Yb_{0,01}Na_{0,01})Ga₂O₄.

Заключение

На основании проведенных исследований соединения CaGa₂O₄·Yb³⁺ установлено, что при возбуждении вещества излучением с длиной волны 940 и 980 нм возникает люминесценция в диапазоне 980—1100 нм с максимумами излучения при длинах волн 993, 1025 и 1080 нм. Излучение в этом диапазоне обусловлено оптическими переходами в ионах Yb³⁺. Экспериментально доказана возможность усиления ИК-люминесценции за счет введение в состав люминофора компенсирующей примеси Na₂CO₃. В ходе исследований концентрационной зависимости интенсивности люминесценции от концентрации ионов активатора установлено, что максимальная интенсивность люминесценции в полосе 993 нм соответствует концентрации ионов Yb³⁺ x = 0,01. Предложен оптимальный состав люминофора (Ca_{0,98}Yb_{0,01}Na_{0,01})Ga₂O₄.

Полученные ИК-люминофоры могут найти применение в таких важных отраслях, как биомедицина, лазерная техника, маркировка ценных изделий и предметов искусства, военная техника, оптоволоконная техника.

Библиографический список

- Bletska D. I., Kabatsii V. M., Kranichets M., Frolova V. V., Gule E. G. Photoconductivity and photoluminescence of PbGa₂Se₄ crystals // Chalcogenide Letters. 2006. V. 3, N 12. P. 125—132. URL: <http://www.chalcogen.ro/Bletska-articol.pdf>
- Bordun O. M., Bihday V. G., Kukharsky I. Yo. Influence of annealing conditions on the luminescence and photoelectric properties of pure and Mn²⁺-activated ZnGa₂O₄ thin films // J. Appl. Spectrosc. 2013. V. 80, N 5. P. 721—725. DOI: 10.1007/s10812-013-9832-2
- Rai M., Singh S. K., Mishra K., Shankar R., Srivastava R. K., Rai S. B. Eu³⁺-activated CaGa₂O₄ wide band gap (WBG) material for solar blind UV conversion: fluorescence and photo-conductivity performance // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2, N 37. P. 7918—7926. DOI: 10.1039/C4TC00965G
- Glasser F. P., Glasser L. S. D. Crystal chemistry of some AB₂O₄ compounds // J. American Ceramic Society. 1963. V. 46, N 8. P. 377—380. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1963.tb11755.x
- Марьина У. А., Воробьев В. А., Марьин А. П., Пигулев П. В. Люминесцентные свойства галлата стронция, активированного ионами европия // Актуальные проблемы инженерных наук: материалы VII-й (64) ежегодной научно-практической конференции преподавателей, студентов и молодых ученых Северо-Кавказского федерального университета «Университетская наука — региону». Ставрополь, 2019. С. 470—472.
- Patent EP 0836791 B1H05B 33/14, C09K 11/80, C09K 11/66. International publication number: WO 97/02721. Doped amorphous and crystalline gallium oxides, alkaline earth gallates and doped zinc germanate phosphors as electroluminescent materials / proprietor: Adrian H. Hamilton; inventors: XIAO, Tian Hamilton, Adrian H. Hamilton, Guo Edmonton, 1998.
- Jiang F., Jiang P., Yue M., Gao W., Cong R., Yang T. Temperature-induced phase transitions for stuffed tridymites SrGa₂O₄ and CaGa₂O₄ // J. Solid State Chem. 2017. V. 254. P. 195—199. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.07.024
- Ye D., Hu Z., Zhang W., Cui Y., Luo L., Wang Y. Inner energy transfer and its influence on luminescence properties of CaGa₂O₄:Eu³⁺ reddish emission phosphors // Optical Materials. 2014. V. 39, Iss. 11. P. 1879—1882. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.04.028
- Wang S., Chen W., Zhou D., Qiu J., Xu X., Yu X. Long persistent properties of CaGa₂O₄:Bi³⁺ at different ambient temperature // The American Ceramic Society. 2017. V. 100, N 8. P. 3514—3521. DOI: 10.1111/jace.14875
- Keir P. D. Fabrication and characterization of ACTFEL devices: Diss. of Ph.D. Oregon State University, 2000. 280 p.
- Minami T. Thin-film oxide phosphors as electroluminescent materials // Materials Research Society. 1999. V. 560. P. 47—58. DOI: 10.1557/PROC-560-47
- Jeevaratnam J., Glasser F. P. The System CaO—Ga₂O₃ // J. American Ceramic Society. 1961. V. 44, Iss. 11. P. 563—566. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb11658.x
- Rai M., S. K. Singh, P. Morthekai laser-induced excited-state crossover and spectral variation of Cr³⁺ in the high-crystal-field environment of CaGa₂O₄ // Opt. Lett. 2016. V. 41, Iss. 15. P. 3635—3638. DOI: 10.1364/OL.41.003635
- Qin X., Li Y., Zhang R., Ren J., Gecevicius M., Wu Y., Sharafudeen K., Dong G., Zhou S., Ma Z., Qiu J. Hybrid coordination-network-engineering for bridging cascaded channels to activate long persistent phosphorescence in the second biological window // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 20275(1—9). DOI: 10.1038/srep20275
- Марьина У. А., Воробьев В. А., Марьин А. П., Пигулев П. В. Изучение люминесцентных свойств SrGa₂S₄ активированного редкоземельными ионами Nd³⁺ // Физика. Технологии. Инновации. ФТИ—2019: сборник тезисов докладов VI Международной молодежной научной конференции, посвященной 70-летию основания Физико-технологического института. Екатеринбург, 2019. С. 737—738.
- Rai M., Mishra K., Rai S. B., Paulramasamy M. Tailoring UV-blue sensitization effect in enhancing near infrared emission in X,Yb³⁺:CaGa₂O₄ (X = 0, Eu³⁺, Bi³⁺, Cr³⁺) phosphor for solar energy conversion // Materials Research Bulletin. 2018. V. 105. P. 192—201. DOI: 10.1016/j.materresbull.2018.04.051
- Марьина У. А. Разработка технологии синтеза и исследование люминофоров на основе CaSnO₃, BaSnO₃, SrSnO₃, активированных редкоземельными ионами: дис. ... канд. тех. наук. Новочеркасск, 2018. С. 52—58.

18. Ropp R. C. Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds. Ch. 6: Group 13 (B, Al, Ga, In and Tl) Alkaline Earth Compounds. Elsevier, 2013. P. 586—587. DOI: 10.1016/C2012-0-00777-6

19. Акимова М. С. Фазообразование и формирование кристаллической структуры при получении моноалюмината кальция и люминесцентных материалов на его основе золь-гель методом: дис. ... магистр. Томск, 2019. 35 с.

20. Weber M. J. Handbook of optical materials. CRC Press, 2003. 536 p.

21. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // Acta Crystallographica. Section B. 1969. V. 25, Iss. 5. P. 925—946. DOI: 10.1107/S0567740869003220

22. Ahrens L. H. The use of ionization potentials. Pt. 1. Ionic radii of the elements // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1952. V. 2, Iss. 3. P. 155—169. DOI: 10.1016/0016-7037(52)90004-5

23. Guzik M., Tomaszewicz E., Guyot Y., Legendziewicz J., Boulon G. Spectroscopic properties, concentration quenching and Yb³⁺ site occupations in vacancied scheelite-type molybdates // J. Luminescence. 2016. V. 169, Pt. 2. P. 755—764. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.02.043

24. Guzik M., Bieza M., Tomaszewicz E., Guyot Y., Boulon G. Research on the Yb³⁺ ion activated cubic molybdates and molybdatotungstates for optical transparent ceramics // In: Quantum Nano-Photonics. NATO 2017. Dordrecht: Springer, 2018. Ch. 17. P. 315—354. DOI: 10.1007/978-94-024-1544-5_17

25. Klimin S. A., Popova M. N., Chukalina E. P., Malkin B. Z., Zakirov A. R., Antic-Fidancev E., Goldner Ph., Aschehoug P., Dhahenne G. Stark structure of the Yb³⁺ ion levels in (Yb_xY_{1-x})₂Ti₂O₇ and the crystal field in rare-earth titanates with a pyrochlore structure // Phys. Solid State. 2005. V. 47, N 8. P. 1425—1430. DOI: 10.1134/1.2014481

Статья поступила в редакцию 18 марта 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 1, pp. 78—85. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-1-78-85

IR luminescence of CaGa₂O₄ : Yb³⁺ when excited by radiation with a wavelength of 940 and 980 nm

U. A. Mar'ina^{1,§}, V. A. Vorob'ev¹, A. P. Mar'in¹

¹North-Caucasus Federal University,
1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russia

Abstract. The article provides an overview of known luminescent materials based on calcium gallate CaGa₂O₄, emitting in the visible and infrared (IR) spectral regions. IR phosphors have not been studied much, but their practical application is of interest. The solid-phase method was used to obtain CaGa₂O₄ samples activated with rare-earth ions Yb³⁺. The structural and luminescent properties of the composition CaGa₂O₄ : Yb³⁺ were studied. When CaGa₂O₄ : Yb³⁺ was excited by radiation with a wavelength of 940 and 980 nm, luminescence was recorded in the range of 980—1100 nm. Based on data on the structure of electronic levels in Yb³⁺ ions, it is concluded that excitation and radiation occur directly in Yb³⁺ ions with the passive participation of the base lattice. Three maximums at a wavelength were recorded on the luminescence spectra: 993 nm, 1025 nm, 1080 nm. The radiation in these bands is due to optical transitions of electrons from the excited to the ground state in Yb³⁺ ions. The dependence of the luminescence intensity in the 993 nm band on the concentration of Yb³⁺ activator ions was studied. It found that the introduction of the phosphor ions Na⁺ increases the intensity of the infrared luminescence. An optimal composition of the phosphor (Ca_{1-x-y}Yb_xNa_y)Ga₂O₄ is proposed, at which the luminescence intensity in the range of 980—1100 nm is maximum.

Keywords: phosphors, gallates, CaGa₂O₄, rare-earth elements, Yb³⁺

References

1. Bletskan D. I., Kabatsii V. M., Kranichets M., Frolova V. V., Gule E. G. Photoconductivity and photoluminescence of PbGa₂Se₄ crystals. *Chalcogenide Letters*. 2006, vol. 3, no. 12, pp. 125—132. URL: <http://www.chalcogen.ro/Bletskan-articol.pdf>

2. Bordun O. M., Bihday V. G., Kukharsky I. Yo. Influence of annealing conditions on the luminescence and photoelectric properties of pure and Mn²⁺-activated ZnGa₂O₄ thin films. *J. Appl. Spectrosc.* 2013, vol. 80, no. 5, pp. 721—725. DOI: 10.1007/s10812-013-9832-2

3. Rai M., Singh S. K., Mishra K., Shankar R., Srivastava R. K., Rai S. B. Eu³⁺-activated CaGa₂O₄ wide band gap (WBG) material

for solar blind UV conversion: fluorescence and photo-conductivity performance. *J. Mater. Chem. C*. 2014, vol. 2, no. 37, pp. 7918—7926. DOI: 10.1039/C4TC00965G

4. Glasser F. P., Glasser L. S. D. Crystal chemistry of some AB₂O₄ compounds. *J. American Ceramic Society*. 1963, vol. 46, no. 8, pp. 377—380. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1963.tb11755.x

5. Mar'ina U.A., Vorob'ev V.A., Mar'in A.P., Pigulev R.V. Luminescent properties of strontium gallate activated by europium ions. In: Actual problems of engineering sciences: materials of the VIIth (64th) annual scientific-practical conference of teachers, students and young scientists of the North Caucasus Federal University «University Science — Region». Stavropol. 2019, pp. 470—472. (In Russ.)

6. Patent EP 0836791 B1H05B 33/14, C09K 11/80, C09K 11/66. International publication number: WO 97/02721. Doped amorphous and crystalline gallium oxides, alkaline earth gallates and doped zinc germanate phosphors as electroluminescent materials. T. Hamilton, A.H. Hamilton, G. Edmonton, 1998.

7. Jiang F., Jiang P., Yue M., Gao W., Cong R., Yang T. Temperature-induced phase transitions for stuffed tridymites SrGa₂O₄ and CaGa₂O₄. *J. Solid State Chem.* 2017, vol. 254, pp. 195—199. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.07.024

8. Ye D., Hu Z., Zhang W., Cui Y., Luo L., Wang Y. Inner energy transfer and its influence on luminescence properties of CaGa₂O₄:Eu³⁺ reddish emission phosphors. *Optical Materials*. 2014, vol. 39, no. 11, pp. 1879—1882. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.04.028

Information about authors:

Ul'ana A. Mar'ina^{1,§}: Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Electronics and Nanotechnology, Institute of Engineering (ulyana-ne@mail.ru); **Viktor A. Vorob'ev¹**: Dr. Sci (Eng.), Professor, Senior Researcher, Department of Electronics and Nanotechnology, Institute of Engineering (lum@mail.ru); **Alexandr P. Mar'in¹**: Postgraduate Student, Department of Electronics and Nanotechnology, Institute of Engineering (kosmostech@yandex.ru)

§ Corresponding author

9. Wang S., Chen W., Zhou D., Qiu J., Xu X., Yu X. Long persistent properties of $\text{CaGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ at different ambient temperature. *The American Ceramic Society*. 2017, vol. 100, no. 8, pp. 3514—3521. DOI: 10.1111/jace.14875
10. Keir P. D. Fabrication and characterization of ACTFEL devices: Diss. of PhD. Oregon State University, 2000, 280 p.
11. Minami T. Thin-film oxide phosphors as electroluminescent materials. *Materials Research Society*. 1999, vol. 560, pp. 47—58. DOI: 10.1557/PROC-560-47
12. Jeevaratnam J., Glasser F. P. The System $\text{CaO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$. *J. American Ceramic Society*. 1961, vol. 44, no. 11, pp. 563—566. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb11658.x
13. Rai M., S. K. Singh, P. Morthekai laser-induced excited-state crossover and spectral variation of Cr^{3+} in the high-crystal-field environment of CaGa_2O_4 . *Opt. Lett.* 2016, vol. 41, no. 15, pp. 3635—3638. DOI: 10.1364/OL.41.003635
14. Qin X., Li Y., Zhang R., Ren J., Gecevicius M., Wu Y., Sharafudeen K., Dong G., Zhou S., Ma Z., Qiu J. Hybrid coordination-network-engineering for bridging cascaded channels to activate long persistent phosphorescence in the second biological window. *Sci. Rep.* 2016, vol. 6, pp. 20275(1–9). DOI: 10.1038/srep20275
15. Mar'ina U.A., Vorob'ev V.A., Mar'in A.P., Pigulev R.V. Study of the luminescent properties of SrGa_2S_4 activated by rare-earth ions Nd^{3+} In: Physics. Technology. Innovation FTI-2019: a collection of abstracts of the VI International Youth Scientific Conference dedicated to the 70th anniversary of the founding of the Physicotechnological Institute. Yekaterinburg, 2019, pp. 737—738. (In Russ.)
16. Rai M., Mishra K., Rai S. B., Paulramasamy M. Tailoring UV-blue sensitization effect in enhancing near infrared emission in $\text{X,Yb}^{3+}:\text{CaGa}_2\text{O}_4$ ($\text{X} = 0, \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$) phosphor for solar energy conversion. *Materials Research Bulletin*. 2018, vol. 105, pp. 192—201. DOI: 10.1016/j.materresbull.2018.04.051
17. Mar'ina U.A. Development of synthesis technology and study of phosphors based on CaSnO_3 , BaSnO_3 , SrSnO_3 , activated by rare-earth ions: PhD thesis. Novocherkassk, 2018, pp. 52—58. (In Russ.)
18. Ropp R. C. Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds. Ch. 6: Group 13 (B, Al, Ga, In and Tl) Alkaline Earth Compounds. Elsevier, 2013, pp. 586—587. DOI: 10.1016/C2012-0-00777-6
19. Akimova M.S. Phase formation and crystalline structure formation upon receipt of calcium monoaluminate and luminescent materials based on it using the sol-gel method: master's thesis. Tomsk, 2019, 35 p. (In Russ.)
20. Weber M. J. Handbook of optical materials. CRC Press, 2003, 536 p.
21. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica. Section B*. 1969, vol. 25, no. 5, pp. 925—946. DOI: 10.1107/S0567740869003220
22. Ahrens L. H. The use of ionization potentials. Pt. 1. Ionic radii of the elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1952, vol. 2, no. 3, pp. 155—169. DOI: 10.1016/0016-7037(52)90004-5
23. Guzik M., Tomaszewicz E., Guyot Y., Legendziewicz J., Boulon G. Spectroscopic properties, concentration quenching and Yb^{3+} site occupations in vacancied scheelite-type molybdates. *J. Luminescence*. 2016, vol. 169, no. 2, pp. 755—764. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.02.043
24. Guzik M., Bieza M., Tomaszewicz E., Guyot Y., Boulon G. Research on the Yb^{3+} ion activated cubic molybdates and molybdatotungstates for optical transparent ceramics. In: Quantum Nano-Photonics. NATO 2017. Dordrecht: Springer, 2018, ch. 17, pp. 315—354. DOI: 10.1007/978-94-024-1544-5_17
25. Klimin S. A., Popova M. N., Chukalina E. P., Malkin B. Z., Zakirov A. R., Antic-Fidancev E., Goldner Ph., Aschehoug P., Dhahenne G. Stark structure of the Yb^{3+} ion levels in $(\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and the crystal field in rare-earth titanates with a pyrochlore structure. *Phys. Solid State*. 2005, vol. 47, no. 8, pp. 1425—1430. DOI: 10.1134/1.2014481

Received March 18, 2020

УДК 620.193+669.715

Влияние добавок висмута на теплофизические и термодинамические свойства алюминиевого полупроводникового сплава E–AlMgSi (алдрей)

© 2020 г. И. Н. Ганиев^{1,§}, А. П. Абулаков², Дж. Х. Джайлоев³,
У. Ш. Якубов³, А. Г. Сафаров³, В. Д. Абулхаев³

¹ *Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими,
ул. Раджабовых, д. 10, Душанбе, 734042, Таджикистан*

² *Дангаринский государственный университет,
ул. Маркази, д. 25, Дангара, 735320, Таджикистан*

³ *Институт химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан,
ул. Садриддина Айни, д. 299/2, Душанбе, 734063, Таджикистан*

Аннотация. Экономическая целесообразность применения алюминия в качестве проводникового материала объясняется благоприятным соотношением его стоимости и стоимости меди. Немаловажным является и то, что стоимость алюминия в течение многих лет практически не меняется.

При использовании проводниковых алюминиевых сплавов для изготовления тонкой проволоки, обмоточного провода и т. д. могут возникнуть определенные сложности в связи с их недостаточной прочностью и малым числом перегибов до разрушения. В последние годы разработаны алюминиевые сплавы, которые даже в мягком состоянии обладают прочностными характеристиками, позволяющими использовать их в качестве проводникового материала.

Одним из перспективных направлений использования алюминия является электротехническая промышленность. Проводниковые алюминиевые сплавы типа E–AlMgSi (алдрей) являются представителями данной группы сплавов. В работе представлены результаты исследования температурной зависимости теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функций алюминиевого сплава E–AlMgSi (алдрей) с висмутом. Исследования проведены в режиме «охлаждения».

Показано, что с ростом температуры теплоемкость и термодинамические функции сплава E–AlMgSi (алдрей) с висмутом увеличиваются, а значение энергия Гиббса уменьшается. Добавки висмута до 1 % (мас.) уменьшают теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпию и энтропию исходного сплава и увеличивают энергию Гиббса.

Ключевые слова: алюминиевый сплав E–AlMgSi (алдрей), висмут, теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, режим «охлаждения», энтальпия, энтропия, энергия Гиббса

Введение

Алюминий и его сплавы широко применяют в электротехнике в качестве проводника и конструкционного материала. Как проводниковый материал алюминий характеризуется высокой электро- и теплопроводностью (после меди максимальный уровень среди всех технически применяемых металлов) [1].

Алюминий также отличается малой плотностью, высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях и стойкостью против воздействия химических веществ. Несмотря на это, сплавы алюминия в определенном состоянии и в жестких условиях эксплуатации могут подвергаться опасным видам коррозионных разрушений. Особый интерес представляет коррозия алюминия в растворах, близких к нейтральным средам ($6 < \text{pH} < 8$).

Ганиев Изатулло Наврузович^{1,§} — академик АН Республики Таджикистан, доктор хим. наук, профессор кафедры «Технология химических производств», e-mail: ganiev48@mail.ru; **Абулаков Аслам Пирович**² — ассистент кафедры «Сельского строительства, гидротехника и геологии»; **Джайлоев Джамшед Хусейнович**³ — старший научный сотрудник, e-mail: husenzod85@mail.ru; **Якубов Умарали Шералиевич**³ — старший научный сотрудник, e-mail: yakubovumarali@gmail.com; **Сафаров Амиршо Гоибович**³ — старший научный сотрудник, e-mail: amirsho71@mail.ru; **Абулхаев Владимир Джалолович**³ — доктор хим. наук, профессор, зам. директора, e-mail: abulkhaev-48@mail.ru

§ Автор для переписки

К такому виду коррозии относится коррозия в природных средах: морская, озерная и речная вода, питьевая вода и атмосферные осадки. В этих условиях при обычных температурах скорость ионов H^+ или молекул H_2O с выделением водорода пренебрежимо мала [2].

Экономическая целесообразность применения алюминия в качестве проводникового материала объясняется благоприятным соотношением его стоимости со стоимостью меди. Кроме того, следует учесть и тот фактор, что стоимость алюминия в течение многих лет практически не меняется [3, 4].

При использовании проводниковых алюминиевых сплавов для изготовления тонкой проволоки, например обмоточного провода и т. д., могут возникнуть определенные сложности в связи с недостаточной прочностью и малым числом перегибов до разрушения таких проводов.

В последние годы разработаны алюминиевые сплавы, которые даже в мягком состоянии обладают прочностными характеристиками, позволяющими использовать их в качестве проводникового материала [4].

Одним из проводниковых алюминиевых сплавов является сплав E-AlMgSi (алдрей), который относится к термоупрочняемым сплавам. Он отличается высокой прочностью и хорошей пластичностью. Данный сплав при соответствующей термической обработке приобретает высокую электропроводность. Изготовленные из него провода используются почти исключительно для воздушных линий электропередач [4—6].

В связи с тем, что линии электропередачи из алюминия и его сплавов эксплуатируются в открытой атмосфере, вопросы повышения коррозионной стойкости сплавов являются актуальными.

Целью работы — исследование влияния добавок висмута на теплофизические свойства и термодинамические функций алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей), химического состава, % (мас.): Mg — 0,5; Si — 0,5; Al — остальное.

Образцы и методы исследования

Синтез сплавов проводили в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СПОЛ при температуре 750—800 °С. В качестве шихты при получении сплава E-AlMgSi использовали алюминий марки А6, который дополнительно легировали расчетным количеством кремния и магния. При легировании алюминия кремнием учитывали имеющийся в составе первичного алюминия металлический кремний (0,1 % (мас.)). Магний, завернутый в алюминиевую фольгу, вводили в расплав алюминия с помощью колокольчика. Висмут вводили в расплав в завернутом в алюминиевой фольге виде. Химический анализ полученных сплавов на содержание кремния и магния проводили в Центральной заводской лаборатории ГУП «Таджикская алюминиевая компания». Состав сплавов также контролировали взвешиванием шихты и полученных сплавов. При отклонении веса сплавов более чем на 1—2 % (отн.) синтез сплавов проводили заново. Далее из расплава удаляли шлак и проводили литье образцов в графитовую изложницу для исследования теплофизических свойств. Образцы цилиндрической формы имели диаметр 16 мм и длину 30 мм.

Теплоемкость сплавов измеряли на установке, схема которой представлено на рис. 1. Электропечь 3 смонтирована на стойке 6, по которой она может перемещаться вверх и вниз (стрелкой показано направление перемещения). Образец 4 и эталон 5 (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндр длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары. Концы термопар подведены к цифровому термометру Digital Multimeter DI9208L (7, 8 и 9). Электропечь запускается через лабораторный автотрансформатор 1, путем установки нужной температуры с помощью терморегулятора 2. По показаниям цифровых термометров Digital Multimeter DI9208L фиксируется значение начальной температуры. Образец и эталон помещают в электропечь

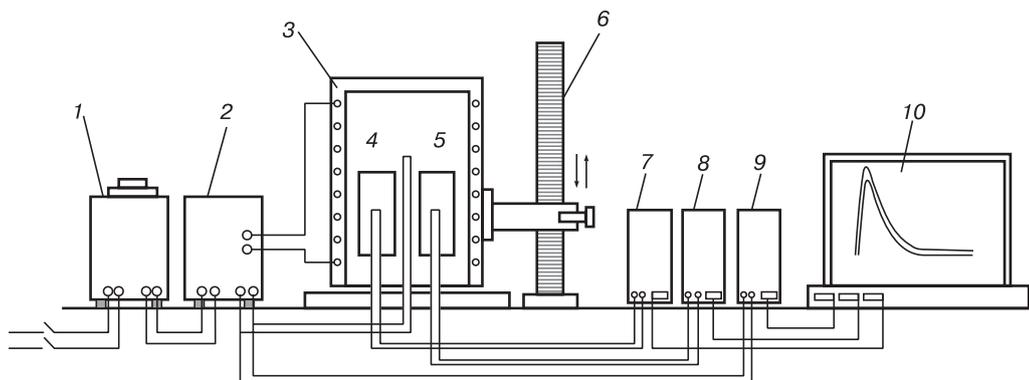


Рис. 1. Схема установки для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»
 Fig. 1. Installation diagram for determining the heat capacity of solids in the “cooling” mode

и нагревают до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифровых термометров Digital Multimeter DI9208L на компьютере 10. Образец и эталон одновременно выдвигают из электропечи и с этого момента фиксируют температуру. Показания цифрового термометра Digital Multimeter DI9208L записывают на компьютер через каждые 10 с, охлаждая образец и эталон до комнатной температуры (30 °С).

Для измерения температуры использовали многоканальный цифровой термометр, который позволял прямо фиксировать результаты измерений на компьютере в виде таблиц. Точность измерения температуры составляла 0,1 °С. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 40 до 400 °С составляла $\pm 1\%$. Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 4—6 % в зависимости от температуры.

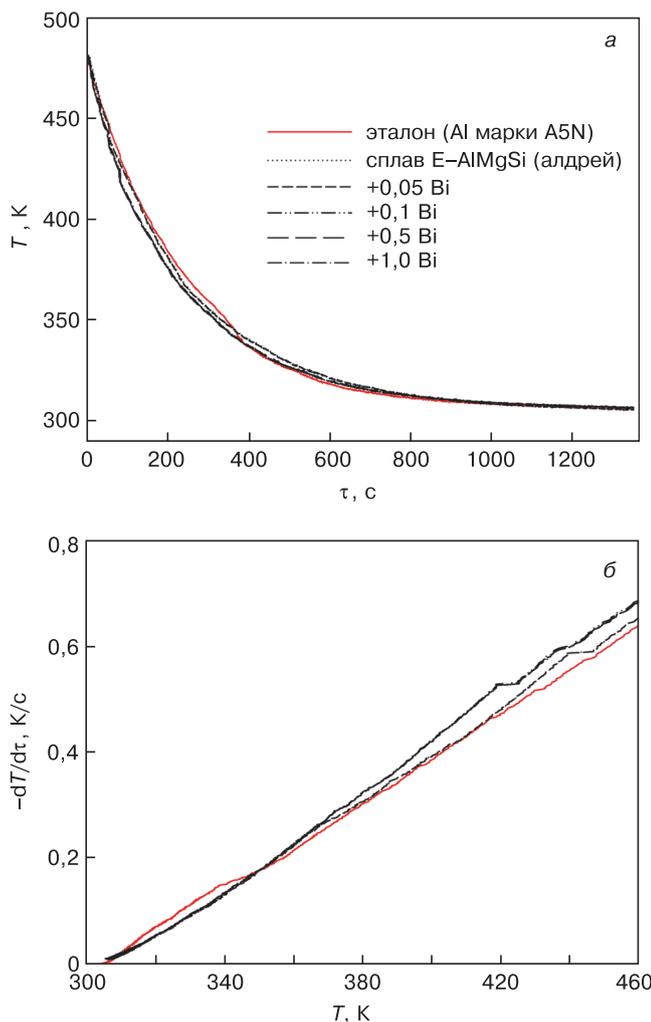


Рис. 2. Зависимости температуры от времени (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из сплава E-AlMgSi (алдрей) с различным содержанием висмута и эталона (Al марки А5N)

Fig. 2. Dependence of temperature (a) and cooling rate (б) for samples from an E-AlMgSi alloy (Aldrey) with bismuth and a reference (A5N grade Al) on time

Обработку результатов измерений проводили с помощью программы MS Excel. Графики строили с помощью программы Sigma Plot. Коэффициент корреляции составлял величину $R_{\text{корр.}} > 0,989$, что подтверждает правильность выбора аппроксимирующей функции.

Результаты и их обсуждение

Для определения скорости охлаждения строили кривые охлаждения образцов. Кривые охлаждения представляют собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его на воздухе [7—15].

Экспериментально полученные временные зависимости температуры образцов (рис. 2, а) описываются уравнением вида

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (1)$$

где a, b, p, k — константы; τ — время охлаждения.

Дифференцируя уравнение (1) по τ , получили уравнение для определения скорости охлаждения образцов:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} + pke^{-k\tau}, \quad (2)$$

По уравнению (2) были вычислены скорости охлаждения образцов из сплава E-AlMgSi (алдрей), легированного висмутом, которые приставлены на рис. 2. б. Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (2) для исследованных сплавов приведены в табл. 1.

Далее по рассчитанным значениям скорости охлаждения образцов сплавов и эталона (Al марки А5N) была вычислена удельная теплоемкость сплава E-AlMgSi (алдрей), легированного висмутом:

$$C_{P_2}^0 = C_{P_1}^0 \frac{m_1}{m_2} \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1, \quad (3)$$

где $m_1 = \rho_1 V_1$ — масса эталона; $m_2 = \rho_2 V_2$ — масса исследуемого образца; $\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1, \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2$ — скорости охлаждения образцов из эталона и сплавов при данной температуре.

С помощью полиномиальной регрессии было получено уравнение для температурной зависимости удельной теплоемкости сплава E-AlMgSi (алдрей), легированного висмутом:

$$C_{P_0}^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (4)$$

Коэффициенты a, b, c, d в уравнении (4) приведены в табл. 2.

Таблица 1

Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (2) для сплава E–AlMgSi (алдрей), легированного висмутом [The values of the coefficients a, b, p, k, ab, pk in equation (2) for the E–AlMgSi alloy (Aldrey) doped with bismuth]

Содержание висмута в сплаве E–AlMgSi, % (мас.)	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	p, K	$k \cdot 10^{-5}, c^{-1}$	$ab \cdot 10^{-1}, K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-3}, K \cdot c^{-1}$
Сплав E–AlMgSi	165,61	4,46	314,72	2,27	7,38	7,14
+0,05 Bi	164,02	4,46	314,82	2,31	7,32	7,26
+0,1 Bi	160,75	4,74	315,21	2,11	7,61	6,64
+0,5 Bi	158,44	4,72	314,99	2,06	7,48	6,48
+1,0 Bi	159,23	4,73	315,17	2,10	7,54	6,62
Эталон (Al марки А5N)	494,26	5,01	319,92	2,57	0,25	8,23

Таблица 2

Значения коэффициентов a, b, c, d в уравнении (4) для образцов из сплава E–AlMgSi (алдрей), легированного висмутом, и эталона (Al марки А5N) [The values of the coefficients a, b, c, d in equation (4) for samples of E–AlMgSi alloy (Aldrey) doped with bismuth and a reference (A5N grade Al)]

Содержание висмута в сплаве E–AlMgSi, % (мас.)	$a, Дж/(кг \cdot K)$	$b, Дж/(кг \cdot K^2)$	$c, Дж/(кг \cdot K^3)$	$d \cdot 10^{-4}, Дж/(кг \cdot K^4)$	Коэффициент корреляции $R, \%$
Сплав E–AlMgSi	-10394,96	84,30	0,21	1,71	0,9925
+0,05 Bi	-8928,68	72,90	-0,18	1,48	0,9899
+0,1 Bi	-11529,79	89,00	-0,21	1,71	0,9950
+0,5 Bi	-11560,07	89,54	-0,216	1,75	0,9980
+1,0 Bi	-10548,49	81,60	-0,20	1,57	0,9989
Эталон (Al марки А5N)	645,88	0,36	0	0	1,0

Результаты расчета теплоемкости сплавов по формуле (3) через 25 K представлены в табл. 3. Теплоемкость сплавов с повышением концентрации висмута в сплаве E–AlMgSi (алдрей) уменьшается, а с ростом температуры увеличивается. Используя значения удельной теплоемкости сплава E–AlMgSi (алдрей), легированного висмутом, и экспериментально полученные значения скорости охлаждения, вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи сплава E–AlMgSi (алдрей) по следующему уравнению:

$$a = \frac{C_p^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) S}, \quad (5)$$

где T, T_0 — температура образца и окружающей среды соответственно; S, m — площадь поверхности и масса образца. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи для сплава E–AlMgSi (алдрей), легированного висмутом представлена на рис. 4.

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (6)—(8) были использованы интегралы от удельной теплоемкости, рассчитанной по уравнению (4):

$$\begin{aligned} [H^0(T) - H^0(T_0)] &= a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \\ &+ \frac{c}{3}(T - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4), \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} [S^0(T) - S^0(T_0)] &= a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \\ &+ \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} [G^0(T) - G^0(T_0)] &= \\ &= [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \end{aligned} \quad (8)$$

где $T_0 = 298,15$.

Результаты расчета температурных зависимостей изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (6)—(8) через 25 K представлены в табл. 4.

Известный сплав алдрей представляет собой алюминий, содержащий примеси: 0,3—0,5 % Mg, 0,4—0,7 % Si, 0,2—0,3 % Fe. Обязательными примесями, обуславливающими свойства алдрея, являются магний и кремний, отношение содержания

Таблица 3

Температурная зависимость удельной теплоемкости сплава E-AlMgSi (алдрей), легированного висмутом и эталона (Al марки A5N) [Temperature dependence of specific heat capacity (kJ/(kg · K)) of E-AlMgSi alloy (Aldrey) doped with bismuth and a standard (A5N grade Al)]

Содержание висмута в сплаве E-AlMgSi, % (мас.)	Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)						
	300 К	325 К	350 К	375 К	400 К	450 К	500 К
Сплав E-AlMgSi	751,00	855,36	907,62	923,83	920,00	916,37	1025,00
+0,05 Bi	737,65	832,24	882,20	901,42	903,76	913,31	1021,87
+0,1 Bi	590,20	735,49	822,57	867,46	886,20	909,32	1020,20
+0,5 Bi	560,05	701,29	785,45	828,91	848,10	879,25	1010,15
+1,0 Bi	557,44	690,13	769,55	810,40	827,42	848,78	951,40
Эталон (Al марки A5N)	854,62	877,90	901,55	925,45	949,48	997,46	1044,57

Таблица 4

Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплава E-AlMgSi (алдрей), легированного висмутом, и эталона (Al марки A5N) [Temperature dependence of changes in the thermodynamic functions of an E-AlMgSi alloy (Aldrey) doped with bismuth and a standard (A5N grade Al)]

Содержание висмута в сплаве E-AlMgSi, % (мас.)	Термодинамические функции						
	300 К	325 К	350 К	375 К	400 К	450 К	500 К
[$H^0(T) - H^0(T_0^*)$], кДж/кг для сплавов							
Сплав E-AlMgSi	1,3799	21,5847	43,7138	66,6654	89,7383	135,4471	183,2466
+0,05 Bi	1,3562	21,0873	42,5965	64,9414	87,5269	132,7727	180,5087
+0,1 Bi	1,0794	17,7886	37,3691	58,5658	80,5244	125,3141	172,9194
+0,5 Bi	1,0240	16,9277	35,6147	55,8629	76,8600	119,9037	166,4520
+1,0 Bi	1,0199	16,7410	35,0828	54,8974	75,4046	117,2165	161,6372
Эталон (Al марки A5N)	1,5795	23,2351	45,4777	68,3149	91,7514	140,4266	191,4833
[$S^0(T) - S^0(T_0^*)$], кДж/кг·К для сплавов							
Сплав E-AlMgSi	0,0046	0,0692	0,1348	0,1982	0,2577	0,3654	0,4660
+0,05 Bi	0,0045	0,0676	0,1313	0,1930	0,2513	0,3579	0,4584
+0,1 Bi	0,0036	0,0570	0,1150	0,1735	0,2302	0,3357	0,4359
+0,5 Bi	0,0034	0,0543	0,1096	0,1655	0,2197	0,3210	0,4190
+1,0 Bi	0,0034	0,0537	0,1080	0,1627	0,2156	0,3141	0,4076
Эталон (Al марки A5N)	0,0053	0,0746	0,1405	0,2035	0,2640	0,3786	0,4862
[$G^0(T) - G^0(T_0^*)$], кДж/кг для сплавов							
Сплав E-AlMgSi	-0,0043	-0,9209	-3,4739	-7,6429	-13,3499	-28,9837	-49,7672
+0,05 Bi	-0,0042	-0,9014	-3,3917	-7,4534	-13,0161	-28,2969	-48,7033
+0,1 Bi	-0,0033	-0,7460	-2,8923	-6,5011	-11,5525	-25,7408	-45,0265
+0,5 Bi	-0,0031	-0,7084	-2,7516	-6,1912	-11,0094	-24,5605	-43,0455
+1,0 Bi	-0,0031	-0,7030	-2,7201	-6,1057	-10,8391	-24,1202	-42,1591
Эталон (Al марки A5N)	-0,0049	-1,0111	-3,7068	-8,0133	-13,8629	-29,9625	-51,6098

* $T_0 = 298,15$ К.

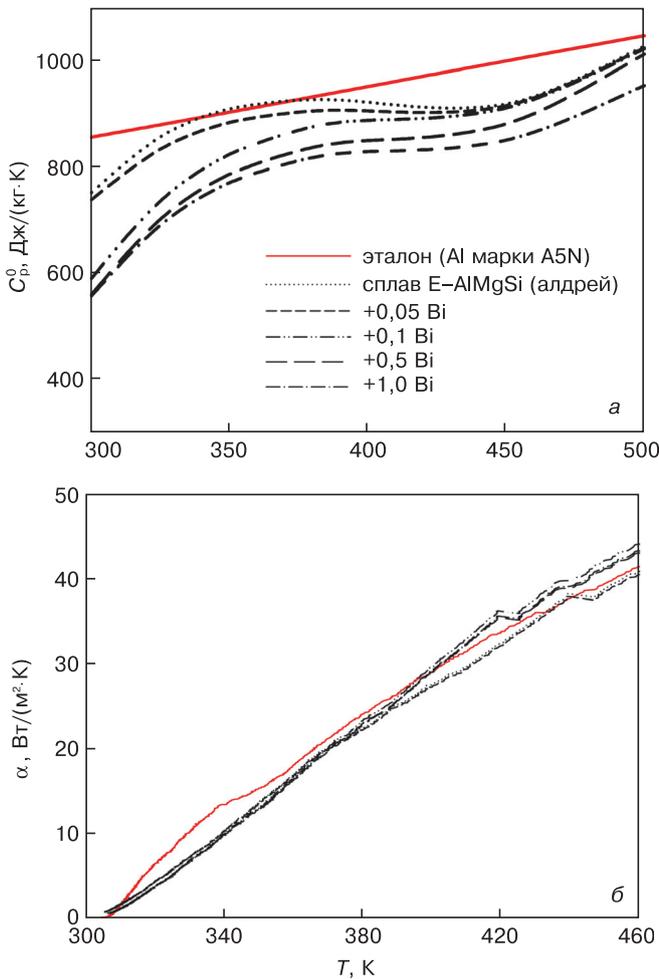


Рис. 3. Температурные зависимости удельной теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) сплава E-AlMgSi (алдрей) с различным содержанием висмута и эталона (Al марки А5N)

Fig. 3. Temperature dependence of specific heat (a) and heat transfer coefficient (b) of an E-AlMgSi alloy (Aldrey) with bismuth and a reference (A5N grade Al)

которых должно соответствовать формуле соединения Mg_2Si , образующегося в сплаве и являющегося упрочнителем, сообщаящим ему высокие механические свойства. Однако в практических условиях надо учитывать постоянное присутствие в сплаве железа, которое представляет пока неизбежную, но часто вредную примесь во всяком техническом алюминии, образуя соединение, содержащее кремний ($Al_6Fe_2Si_3$). Поэтому, чтобы полностью обеспечить образование соединения Mg_2Si , в сплав надо вводить некоторый избыток кремния (0,4—0,5 %) против теоретически необходимого количества [1—3].

Упрочняющее действие соединения Mg_2Si основано на том, что растворимость его в твердом алюминии с понижением температуры падает. Так, максимальная растворимость Mg_2Si в алюминии при 595 °C составляет 1,85 %, а при 200 °C — только 0,2 %. Поэтому, если нагретый выше 500 °C сплав типа алдрея, в котором при этой температуре весь Mg_2Si находится в твердом растворе, быстро охладить (закалить), то получится пересыщенный раствор Mg_2Si в алюминии [1—3].

При длительном вылеживании избыток Mg_2Si выделяется из твердого раствора в виде тонкодисперсной структурной составляющей, которая и обуславливает увеличение механической прочности сплава (дисперсионное твердение). Такое вылеживание сплава называется естественным старением. Эффект старения можно ускорить и усилить, применяя незначительный подогрев сплава (до 150—200 °C), т. е. искусственное старение. При старении примесь Mg_2Si выходит из твердого раствора, что вызывает повышение электропроводности сплава [1—3].

Легирование сплава E-AlMgSi с висмутом позволяет модифицировать первичные выделения двойных и тройных фаз в составе сплава, что в целом положительно влияет на его эксплуатационные характеристики.

Таким образом, в режиме «охлаждения» по известной теплоемкости эталонного образца из алюминия марки А5N установлена теплоемкость сплава E-AlMgSi (алдрей), легированного висмутом. С помощью полученных полиномиальных зависимостей показано, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается. Добавки висмута в изученном концентрационном интервале 0,05—1,0 % (мас.) уменьшают теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпию и энтропию исходного сплава E-AlMgSi (алдрей), а энергия Гиббса при этом увеличивается. Рост теплоемкости, коэффициента теплоотдачи, энтальпии и энтропии сплавов от концентрации висмута в сплаве связан с его модифицирующим влиянием на структуру твердого раствора $\alpha-Al$ и тем самым с увеличением степени гетерогенности структуры многокомпонентных сплавов [16—18].

Закончить (закалить), то получится пересыщенный раствор Mg_2Si в алюминии [1—3].

Закключение

Представлены результаты исследования температурной зависимости теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функций алюминиевого сплава E-AlMgSi (алдрей) с висмутом. Исследования проведены в режиме «охлаждения».

Показано, что с ростом температуры теплоемкость и термодинамические функции сплава E-AlMgSi (алдрей) с висмутом увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. Добавки висмута до 1 % (мас.) уменьшают теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпию и энтропию исходного сплава и увеличивают энергию Гиббса.

Библиографический список

1. Усов В. В., Займовский А. С. Проводниковые, реостатные и контактные материалы. Материалы и сплавы в электротехнике. В 2-х томах. Т. 2. М.: Госэнергоиздата, 1957. 184 с.

2. Алюминиевые сплавы: свойства, обработка, применение / Отв. ред. Л. Х. Райтбарг. М.: Металлургия, 1979. 679 с.
3. Алиева С. Г., Альтман М. Б., Амбарцумян С. М. и др. Промышленные алюминиевые сплавы: справочник / Отв. ред. Ф. И. Квасов, И. Н. Фридляндер. М.: Металлургия, 1984. 528 с.
4. Белецкий В. М., Кривов Г. А. Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение) / Под ред. И. Н. Фридляндера. К.: КОМИТЕХ, 2005. 365 с.
5. Chlistovsky R. M., Heffernan P. J., DuQuesnay D. L. Corrosion-fatigue behaviour of 7075-T651 aluminum alloy subjected to periodic overloads // *Internat. J. Fatigue*. 2007. V. 29, Iss. 9–11. P. 1941–1949. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2007.01.010
6. Луц А. Р., Суслина А. А. Алюминий и его сплавы. Самара: Самарск. гос. тех. универ. 2013. 81 с.
7. Бердиев А. Э., Ганиев И. Н., Ниезов Х. Х., Обидов Ф. У., Исмоилов Р. А. Влияние иттрия на анодное поведение сплава АК1М2 // *Известия вузов. Материалы электронной техники*, 2014. Т. 17, № 3. С. 224–227. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-3-224-227
8. Ганиев И. Н., Отаджонов С. Э., Иброхимов Н. Ф., Махмудов М. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АК1М2, легированного стронцием // *Известия вузов. Материалы электронной техники*. 2018. Т. 21, № 1. С. 35–42. DOI: 10.17073/1609-3577-2018-1-35-42
9. Ниезов Х. Х., Ганиев И. Н., Бердиев А. Э. Сплавы особо чистого алюминия с редкоземельными металлами: Монография. Душанбе: ООО «Сармад компания», 2017. 146 с.
10. Ганиев И. Н., Алиев Ф. А., Одиназода Х. О., Сафаров А. М., Джайлоев Д. Х. Теплоемкость и термодинамические функции алюминиевого проводникового сплава E–AlMgSi (алдрей), легированного галлием // *Известия вузов. Материалы электронной техники*, 2019. Т. 22, № 3. С. 219–227. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-219-227
11. Ганиев И. Н., Назарова М. Т., Курбонова М. З., Якубов У. Ш. Влияния натрия на удельную теплоемкость и изменение термодинамических функции алюминиевого сплава АБ1 // *Известия Санкт-Петербургского государственного технического института (технологического университета)*. 2019. № 51. С. 25–30. DOI: 10.36807/1998-9849-2019-51-77-25-30
12. Ganiev I. N., Safarov A. G., Odinaev F. R., Yakubov U. Sh., Kabutov K. Temperature dependence of heat capacity and the variation in thermodynamic function of the AZh4.5 alloy doped with tin // *Russ. J. Non-ferrous Metals*. 2019. V. 60. P. 139–145. DOI: 10.3103/S1067821219020044
13. Ganiev I. N., Mulloeva N. M., Nizomov Z., Obidov F. U. Temperature dependence of the specific heat and thermodynamic functions of alloys of the Pb–Ca system // *High Temp*. 2014. V. 52, Iss. 1. P. 138–140. DOI: 10.1134/S0018151X1401009X
14. Ганиев И. Н., Якубов У. Ш., Сангов М. М., Сафаров А. Г. Влияния кальция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функции алюминиевого сплава АЖ5К10 // *Вестник Казанского технологического университета*. 2018. Т. 21, № 8. С. 11–15.
15. Ниезов О. Х., Ганиев И. Н., Сафаров А. Г., Муллоева Н. М., Якубов У. Ш. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функции свинцового сплава ССу3 с кальцием // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. Металлургия*. 2019. Т. 19, № 3. С. 33–43. DOI: 10.14529/met190304
16. Мальцев М. В. Модификаторы структуры металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1964. 238 с.
17. Ганиев И. Н., Вахобов А. В. Стронций–эффективный модификатор силуминов // *Литейное производство*. 2000. № 5. С. 28–29.
18. Каргаполова Т. Б., Ганиев И. Н., Махмадуллоев Х. А., Хакдодов М. М. Барий новый модификатор силуминов // *Литейное производство*. 2000. № 10. С. 9–10.

Статья поступила в редакцию 28 января 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 1, pp. 86–93. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-1-86-93

Influence of bismuth additives on the thermophysical and thermodynamic properties of aluminum conductive alloy E–AlMgSi (Aldrey)

I. N. Ganiev^{1,§}, A. P. Abulakov², J. H. Jayloev³, U. S. Yakubov³, A. G. Safarov³, V. D. Abulkhaev³

¹ *Tajik Technical University named after academician M.S. Osimi,
10 Radjabovs Str., Dushanbe 734042, Tajikistan*

² *Dangarinsk State University,
25 Markazi Str., Dangara 735320, Tajikistan*

³ *Institute of Chemistry named after V. I. Nikitina, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan,
299/2 Sadriddin Ayni Str., Dushanbe 734063, Tajikistan*

Abstract. The economic feasibility of using aluminum as a conductive material is explained by the favorable ratio of its cost to the cost of copper. It is also important that the cost of aluminum for many years remains virtually unchanged.

When using conductive aluminum alloys for the manufacture of thin wire, winding wire, etc. Certain difficulties may arise in connection with their insufficient strength and a small number of kinks before fracture. In recent years, aluminum alloys have been developed, which even in a soft state have strength characteristics that allow them to be used as a conductive material.

One of the promising areas for the use of aluminum is the electrical industry. Conducting aluminum alloys of the E–AlMgSi type (Aldrey) are representatives of this group of alloys. The paper presents the results of a study of the temperature dependence of heat capacity, heat transfer coefficient, and thermodynamic functions of an aluminum alloy E–AlMgSi (Aldrey) with bismuth. Research conducted in the “cooling” mode.

Information about authors:

Izatullo N. Ganiev^{1,§}: Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Dr. Sci. (Chem.), Professor of Department “Technology of Chemical Production” (ganiev48@mail.ru); **Aslam P. Abdulakov²**: Assistant at the Department of “Rural Construction, Hydrotechnics and Geology”; **Jamshed H. Jayloev³**: Senior Researcher (husenzod85@mail.ru); **Umarali Sh. Yakubov³**: Senior Researcher (yakubovumarali@gmail.com); **Amirsho G. Safarov³**: Senior Researcher (amirsho71@mail.ru); **Vladimir Dz. Abulkhaev³**: Dr. Sci. (Chem.), Professor, Deputy Director (abulkhaev-48@mail.ru)

§ Corresponding author

It was shown that the temperature capacity and the thermodynamic functions of the alloy E–AlMgSi (Aldrey) with bismuth increase with temperature, and the Gibbs energy decreases. Additives of bismuth up to 1 wt.% Reduce heat capacity, heat transfer coefficient, enthalpy and entropy of the initial alloy and increase the value of Gibbs energy.

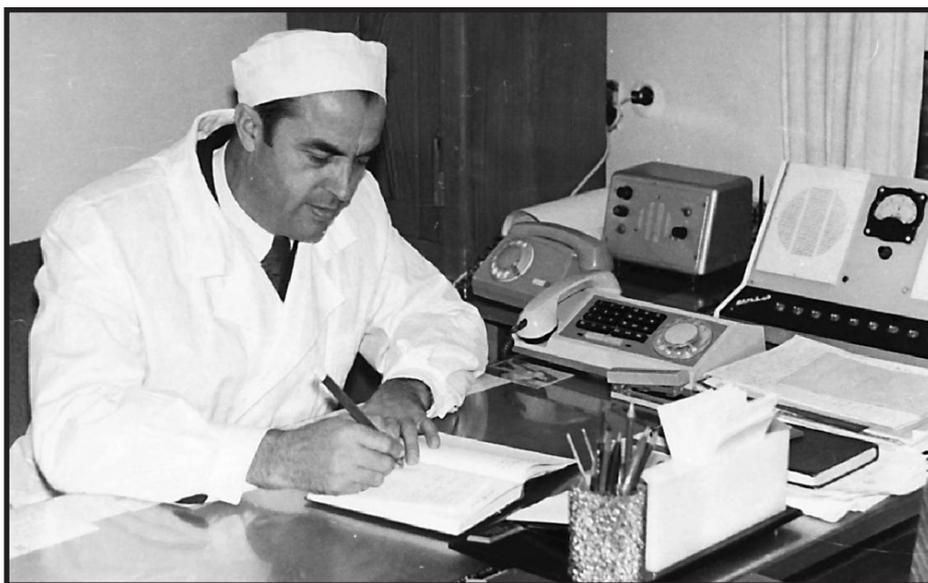
Keywords: aluminum alloy E–AlMgSi (Aldrey), bismuth, heat capacity, heat transfer coefficient, “cooling” mode, enthalpy, entropy, Gibbs energy

References

1. Usov V. V., Zaimovsky A. S. *Provodnikovye, reostatnye i kontaktnye materialy. Materialy i splavy v elektrotekhnike* [Conductor, rheostat and contact materials. Materials and alloys in electrical engineering]. Vol. 2. Moscow; Leningrad: Gosenergoizdat, 1957, 184 p. (In Russ.)
2. *Aluminiyevye splavy: svoystva, obrabotka, primeneniye* [Aluminum alloys: properties, processing, application]. Moscow: Metallurgy, 1979, 679 p. (In Russ.)
3. Alieva S. G., Altman M. B., Ambartsumyan S. M. et al. *Pro-myshlennyye aluminievyye splavy: Spravochnik* [Industrial aluminum alloys: Handbook]. Moscow: Metallurgy, 1984, 528 p. (In Russ.)
4. Beleskiy V. M., Krivov G. A. *Aluminiyevyye splavy (Sostav, svoystva, tekhnologiya, primeneniye)* [Aluminum alloys (Composition, properties, technology, application)]. Kiev: KOMITEKh, 2005, 365 p. (In Russ.)
5. Chlistovsky R. M., Heffernan P. J., DuQuesnay D. L. Corrosion–fatigue behaviour of 7075–T651 aluminum alloy subjected to periodic overloads. *Internat. J. Fatigue*, 2007, vol. 29, no. 9–11, pp. 1941–1949. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2007.01.010
6. Luts A. R., Suslina A. A. *Aluminiy i ego splavy* [Aluminum and its alloys]. Samara: Samara State Technical University, 2013, 81 p. (In Russ.)
7. Berdiev A. E., Ganiev I. N., Niyozov H. H., Obidov F. U., Ismoilov R. A. Influence of Yttrium on the Anodic Behavior of the Alloy AK1M2. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2014, vol. 17, no. 3, pp. 224–227. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2014-3-224-227
8. Ganiev I. N., Otajonov S. E., Ibrohimov N. F., Mahmudov M. Temperature dependence of the specific heat and thermodynamic functions AK1M2 alloy, doped strontium. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2018, vol. 21, no. 1, pp. 35–42. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2018-1-35-42
9. Niezov Kh. Kh., Ganiev I. N., Berdiev A. E. *Splavy osobochistogo aluminia s redkozemel'nymi metallami* [Alloys high purity aluminium with rare–earth metals]. Dushanbe: Sarmad kompaniya, 2017, 146 p. (In Russ.)
10. Ganiev I. N., Aliev F. A., Odiazoda H. O., Safarov A. M., Jayloev J. H. Heat capacity and thermodynamic functions of aluminum conductive alloy E–AlMgSi (Aldrey) doped with gallium. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2019, vol. 22, no. 3, pp. 219–227. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-219-227
11. Ganiev I. N., Nazarova M. T., Kurbonova M. Z., Yakubov U. Sh. Effects of sodium on the specific heat capacity and changes of thermodynamic functions of the aluminum alloy AB1. *Bulletin of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)*, 2019, no. 51, pp. 25–30. DOI: 10.36807/1998-9849-2019-51-77-25-30
12. Ganiev I. N., Safarov A. G., Odinaev F. R., Yakubov U. Sh., Kabutov K. Temperature dependence of heat capacity and the variation in thermodynamic function of the AZh4.5 alloy doped with tin. *Russ. J. Non-ferrous Metals*, 2019, vol. 60, pp. 139–145. DOI: 10.3103/S1067821219020044
13. Ganiev I. N., Mulloeva N. M., Nizomov Z., Obidov F. U. Temperature dependence of the specific heat and thermodynamic functions of alloys of the Pb–Ca system. *High Temp.*, 2014, vol. 52, no. 1, pp. 138–140. DOI: 10.1134/S0018151X1401009X
14. Ganiev I. N., Yakubov U. Sh., Sangov M. M., Safarov A. G. Calcium influence upon the temperature dependence of specific heat capacity and on changes in the thermodynamic functions of aluminum alloy AlFe5S10. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*, 2018, vol. 21, no. 8, pp. 11–15. (In Russ.)
15. Niyozov O. H., Ganiev I. N., Safarov A. G., Mulloeva N. M., Yakubov U. Sh. The temperature dependence of calorific capacity and thermodynamic function changes for the composition of lead–antimony–3 alloy and calcium. *Bulletin of the South Ural State University. Series Metallurgy*, 2019, vol. 19, no. 3, pp. 33–43. (In Russ.). DOI: 10.14529/met190304
16. Maltsev M. V. *Modifikatory struktury metallov i splavov* [Modifiers of the structure of metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1964, 238 p. (In Russ.)
17. Vahobov A. V., Ganiev I. N. Strontium – the effective modifier of silumin. *Liteinoe proizvodstvo = Foundry. Technologies and Equipment*, 2000, no. 5, pp. 28–29. (In Russ.)
18. Kargapolova T. B., Makhmadulloev H. A., Ganiev I. N., Khakhdodov M. M. Barium: a new inoculant for silumins. *Liteinoe proizvodstvo = Foundry. Technologies and Equipment*, 2001, no. 10, pp. 6–9. (In Russ.)

Received January 28, 2020

* * *



Памяти Хасана Ильича Макеева (1930—2019 гг.)

Ушел из жизни Хасан Ильич Макеев, выдающийся ученый, инженер, металлург, лауреат Ленинской премии, премии Совета Министров СССР, заслуженный изобретатель РСФСР, доктор технических наук, профессор. Хасан Ильич по праву относится к числу первопроходцев отечественной полупроводниковой эры. Он был среди тех, кто вырастил первые в СССР кристаллы германия и кремния, на которых были созданы первые диоды, транзисторы и тиристоры, процессоры. То, что наша великая страна мирно существовала, что у нас были силы противостоять внешним угрозам — в том числе и его заслуга.

Хасан Ильич родился 15 октября 1930 г. в многодетной крестьянской семье в Алагирском районе Северной Осетии. После учебы в Алагирской средней школе № 2 поступил в Северо-Кавказский горно-металлургический институт и здесь, в 1954 г., окончил металлургический факультет. После института был направлен на Подольский химико-металлургический завод, где прошел путь от начальника смены до начальника созданного им цеха по выращиванию кристаллов, первого в СССР промышленного производства монокристаллического германия и кремния. Промышленности требовались эти материалы, а получать его умели лишь в лабораторных условиях. И весь путь развития производства германия и кремния от «пробирки» до промышленных масштабов лег на плечи Хасана Ильича. Новую для страны отрасль создавал удивительный коллектив: это были ученые, в прошлом сутками работавших в эвакуации, аппаратчики, прошедшие войну солдатами, молодые специалисты первых послевоенных выпусков лучших институтов страны, молодые аппаратчицы, участницы трудового фрон-

та, пришедшие из окрестных сел. Лидером и душой этого коллектива был Хасан Ильич. Первые ракеты, первые спутники, первые электрички незримо для всех были детищами в том числе и Х.И. Макеева: полупроводниковые приборы в них были изготовлены из кристаллов, которые вырастил коллектив во главе с Макеевым.

За решение задачи промышленного производства кремния, в 1964 г. 34-х летний исследователь стал лауреатом Ленинской премии, а в 1971 г. был награжден орденом Трудового Красного Знамени.

Долгие годы Хасан Ильич работал и сотрудничал с Государственным научным центром «Гиредмет». Его работы по разработке технологии производства новых материалов были отмечены в 1983 г. премией Совета Министров СССР.

Он был автором сотен научных трудов, изобретений и патентов, Указом Президиума Верховного Совета РСФСР от 22 ноября 1965 г. ему было присвоено почетное звание Заслуженного Изобретателя РСФСР. Он успевал находить время и для педагогической деятельности, долгие годы был доцентом, а затем и профессором кафедры материаловедения МИСиС. Среди его учеников — видные ученые и большие мастера своего дела.

К многочисленным отраслевым наградам и благодарностям с полным основанием нужно отнести и благодарность, и уважение коллег, с которыми Хасан Ильич прошел долгий трудовой путь. Он был необычайно скромным, внимательным и заботливым, хотя и весьма требовательным, и прежде всего к самому себе.

Светлая память о Хасане Ильиче останется в памяти коллег, учеников и последователей.

Друзья, ученики и коллеги