### М. Н. Палатников, О. В. Макарова, Н. В. Сидоров

# РОСТОВЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ДЕФЕКТЫ Кристаллов ниобата лития различного химического состава



МИНОБРНАУКИ РОССИИ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И. В. ТАНАНАЕВА

М. Н. Палатников, О. В. Макарова, Н. В. Сидоров

### РОСТОВЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Апатиты 2018

#### DOI: 10.25702/KSC.978.5.91137.382.5 УДК 535:537.2263.539.24:548.7 ББК 24 П 14

#### Ростовые и технологические дефекты кристаллов ниобата лития различного II 14 химического состава: атлас / [М. Н. Палатников и др.]. — Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН. 2018. — 89 с.: ил.

ISBN 978-5-91137-382-5

Традиционно кристаллы ниобата лития являются широко востребованными функциональными материалами пьезотехники, акусто- и оптоэлектроники, интегральной, лазерной, нелинейной и акустооптики. Возможности их потенциального приложения постоянно расширяются, что делает актуальной задачей большой научной и практической значимости исследование закономерностей формирования их физических характеристик в зависимости от дефектной структуры реальных кристаллов с целью создания функциональных материалов с заданными свойствами как для традиционных, так и для принципиально новых приложений.

Изложены результаты оригинальных исследований авторов в области изучения ростовой и технологической дефектной структуры реальных кристаллов ниобата лития (LiNbO3) различного химического состава. Показано, что количество и конфигурация дефектов зависит от термодинамических особенностей процесса кристаллизации и, соответственно, от типа исходных компонентов и способа синтеза шихты, тепловых и кинетических условий выращивания, термической предыстории расплава и его химического состава, а в случае легированных кристаллов LiNbO3 — и от способа легирования. Прослежена эволюция ростовой и технологической дефектной структуры кристаллов LiNbO3 в результате послеростовой термической и электротермической обработки. Установлено, что такая обработка сопровождается отжигом или существенной трансформацией ростовой дефектной структуры (точечных и протяженных дефектов, дислокаций, макро- и микродоменов, макро- и микродоменных границ, блочной субструктуры, сегрегации примесей, включений второй фазы и т. п.) вплоть до полного исчезновения некоторых типов дефектов. При этом могут возникать новые типы структурных (технологических) дефектов, количество и конфигурация которых определяется параметрами процессов термической и электротермической обработки, типом и концентрацией легирующих примесей, а также способом легирования. Поскольку химический состав кристаллов ниобата лития существеннейшим образом влияет как на конфигурацию ростовой дефектной структуры, так и на технологически оптимальные параметры послеростовой обработки и, соответственно, на технологическую дефектную структуру кристаллов, основное внимание уделено дефектной структуре легированных и сильно легированных кристаллов ниобата лития. Показано, что в связи с возможностью сегрегации примеси в объеме кристалла и заметным увеличением температуры Кюри процессы послеростового термического и электротермического отжига сильно легированных кристаллов ниобата лития и их результат существенно отличаются от таковых для номинально чистых кристаллов LiNbO3 конгруэнтного состава.

Атлас представляет несомненный интерес для инженерно-технических работников, аспирантов, магистрантов, преподавателей, научных сотрудников, специализирующихся в области выращивания кристаллов и технологии кристаллических материалов, материаловедения и исследования строения оксидных твердотельных материалов электронной техники, оптики различного назначения, лазерной, интегральной и нелинейной оптики.

> УДК 535:537.2263.539.24:548.7 ББК 24

Научное издание Редактор: Е. Н. Еремеева. Технический редактор: В. Ю. Жиганов. Подписано к печати 29.11.2018. Дата выпуска 28.12.2018. Формат бумаги 70×108 1/16. Усп. печ. л. 7.79. Заказ № 35. Тираж 300 экз. Издательство ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН. 184209, г. Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14, www.naukaprint.ru

ISBN 978-5-91137-382-5

© Коллектив авторов, 2018 © ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН, 2018 © ФИЦ КНЦ РАН, 2018

2

### оглавление

Введение	4
1. Послеростовая термическая и электротермическая обработка	
номинально чистых и сильно легированных кристаллов ниобата	
лития	5
2. Сравнительный анализ типов и количества ростовых	
и технологических макро- и микроструктурных дефектов на примере	
сильно легированных кристаллов LiNbO3: Mg, выращенных из шихты	
различного генезиса	8
3. Классификация микро- и макродефектов в структуре легированных	
кристаллов ниобата лития различного химического	
состава	13
4. Характерные примеры макродефектной структуры легированных	
кристаллов ниобата лития	14
5. Характерные примеры мезодефектной структуры сильно	
легированных кристаллов ниобата лития	19
6. Характерные типы дефектов микроуровня в сильно легированных	
кристаллах ниобата лития	21
7. Оптимизации режимов ВТЭДО сильно легированных кристаллов	
ниобата лития и микроструктура кристаллов ниобата лития на	
различных этапах ТО и ВТЭДО	24
8. Сравнительные исследования реальной структуры кристаллов	
LiNbO3: ZnO, выращенных с использованием прямого и гомогенного	
легирования	28
9. Самоподобные микро- и наноструктуры фрактального типа	
в легированных кристаллах ниобата лития	42
Литература	46
Приложение	48

#### Введение

Структурные дефекты в кристаллах ниобата лития (LiNbO<sub>3</sub>) по стадии их появления в процессе получения кристаллического материала можно условно разделить на ростовые и технологические. Первый тип дефектов — это дефекты, возникающие непосредственно в процессе выращивания кристаллов ниобата лития и обусловленные термодинамическими свойствами системы «расплав растущий кристалл». Количество и конфигурация подобных дефектов зависит от термодинамических особенностей процесса кристаллизации и, соответственно, от типа исходных компонентов и способа синтеза шихты, тепловых и кинетических условий выращивания, термической предыстории расплава и его химического состава, а в случае легированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub> — и от способа легирования. Эволюция ростовой дефектной структуры кристаллов LiNbO3 происходит в результате послеростовой термической и электротермической обработки номинально чистых и легированных кристаллов ниобата лития. Такая как правило, сопровождается отжигом или существенной обработка. трансформацией ростовой дефектной структуры (точечных и протяженных дефектов, дислокаций, макро- и микродоменов, макро- и микродоменных границ, блочной субструктуры, сегрегации примесей, включений второй фазы и т. п.) вплоть до полного исчезновения некоторых типов дефектов. При этом могут возникать новые типы структурных дефектов, количество и конфигурация которых определяется технологическими параметрами процессов термической и электротермической обработки, типом и концентрацией легирующих примесей, а также способом легирования. Такие дефекты, возникающие в процессе трансформации ростовой дефектной структуры или вновь образующиеся в результате послеростовой термической и электротермической обработки и, как правило, отсутствующие во вновь выращенных кристаллах LiNbO<sub>3</sub>, не обработке, подвергавшихся послеростовой можно условно называть технологическими. Они возникают на различных технологических переделах механическую обработку), соответствующих обработке (включая уже выращенных кристаллов LiNbO3 в процессе получения кристаллического материала, пригодного для практических приложений.

Как сказано выше, химический состав кристаллов ниобата лития существеннейшим образом влияет как на конфигурацию ростовой дефектной структуры, так и на технологические оптимальные параметры послеростовой обработки и, соответственно, на ростовую и технологическую дефектную структуру кристаллов. Дефектная структура номинально чистых кристаллов ниобата лития ввиду их чрезвычайной практической значимости достаточно подробно изучена. Поэтому в настоящей работе основное внимание уделено дефектной структуре легированных и сильно легированных кристаллов ниобата лития и ее связи с параметрами роста и послеростовых обработок.

Так, в связи с возможностью сегрегации примеси в объеме кристалла и заметным увеличением температуры Кюри (приближением ее к температуре плавления) [1] процессы послеростового термического и электротермического отжига — монодоменизации, или высокотемпературного электродиффузионного отжига (ВТЭДО) — сильно легированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Zn и LiNbO<sub>3</sub>: Mg существенно отличаются от таковых для номинально чистых кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : Mg. Кроме того, на выбор режима термической и электротермической обработки кристаллов оказывает влияние и способ легирования кристаллов [2].

## 1. Послеростовая термическая и электротермическая обработка номинально чистых и сильно легированных кристаллов ниобата лития

В настоящее время кристаллы LiNbO<sub>3</sub> обычно выращивают методом Чохральского в ростовых установках с индукционным типом нагрева и автоматическим контролем диаметра кристалла. Результатом роста является кристаллический цилиндр ниобата лития, называемый «буля», с размерами, как правило, ~ 20–100 мм в диаметре и длиной цилиндра ~ 15–120 мм. Выращенный кристалл не обладает совершенной кристаллической структурой, содержит большое количество разнообразных структурных макро- и микродефектов и разбит на сегнетоэлектрические домены — области кристалла с противоположным направлением вектора спонтанной поляризации. Поэтому кристаллы ниобата лития, перед тем как приступать к их механической обработке с целью создания устройств электронной и лазерной техники, необходимо подвергнуть нескольким термическим и электротермическим операциям обработки.

Перечислим стадии получения кристаллического материала на основе кристаллов ниобата лития.

1. Выращивание кристаллов ниобата лития в ростовых установках.

2. Послеростовой отжиг (ПО) и охлаждение кристалла до  $T_{\text{комн.}}$ , проводящиеся непосредственно в ростовой камере после отрыва кристалла от расплава.

3. Повторный послеростовой термический отжиг (TO) кристаллов в печах сопротивления.

4. Монодоменизация — высокотемпературный электродиффузионный отжиг (ВТЭДО).

5. Механическая обработка кристалла с целью создания электронных, акустоэлектронных и оптических устройств.

Монодоменизация, или ВТЭДО, является самой ответственной послеростовой электротермической операцией. Ее проводят не только с целью формирования монодоменного состояния кристалла, но и для максимально возможного избавления от ростовой макро-, мезо- и микродефектной структуры кристаллов ниобата лития.

Подробное описание ВТЭДО нелегированных кристаллов ниобата лития приведены в работах [3, 4]. Перед ВТЭДО проводится сошлифовка торца и конуса були, затем ее устанавливают хвостовой частью в Pt-чашу на слой шихты LiNbO<sub>3</sub>, которая служит одним из электродов. На конусную часть кристалла через слой микрокристаллического порошка, полученного длительным размолом кристаллического ниобата лития в шаровой мельнице с халцедоновой оснасткой, устанавливаются пластины LiNbO<sub>3</sub>, затем — проволочный Pt-электрод. Таким образом, образец включается в электрическую цепь и через него проходит постоянный ток, значение которого рассчитывается так, чтобы плотность тока на контактной поверхности не превышала ~ 1-2 мА/см<sup>2</sup>. Напряжение источника питания подбирается таким образом, чтобы на начальном этапе процесс проходил в режиме стабилизации тока.

На рисунке 1 представлена общая схема режима ВТЭДО номинально чистых и легированных кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава. Технологическая процедура ВТЭДО для номинально чистых кристаллов LiNbO<sub>3</sub>

состоит из нескольких этапов: 1) нагрев до температуры ~ 1180 °C (точка *1* на схеме); 2) выдержка ~ 1 ч при температуре ~ 1180 °C (участок *1–2*); 3) подключение электрического напряжения и выдержка образца под током в течении ~ 30 мин (участок *2–3*); 4) охлаждение под напряжением со скоростью 20 град/ч до температуры ~ 1100 °C (участок *3–4*); 5) отключение напряжения (точка *4*) и продолжение охлаждения со скоростью 50 град/ч до температуры ~ 500 °C; 6) отключение печи по достижении ~ 500 °C и начало естественного охлаждения кристалла.



Рис. 1. Принципиальная схема режимов ВТЭДО кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава: номинально чистых кристаллов LiNbO<sub>3</sub> и сильно легированных цинком кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Zn. Пунктиром обозначен бесполевой температурный режим, сплошной линией — температурный режим в условиях подключения электрического напряжения

Далее для конкретизации и наглядности описание ВТЭДО будет вестись, главным образом, для кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Zn, при том что параметры процедуры ВТЭДО для сильно легированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Mg весьма близки. Перед проведением процедуры ВТЭДО сильно легированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Zn, как и для случая номинально чистого кристалла LiNbO<sub>3</sub>, проводится сошлифовка торца и конуса кристаллической були с последующей ее установкой хвостовой частью в Pt-чашу на слой шихты LiNbO<sub>3</sub>, которая служит одним из электродов. При монодоменизации кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Zn также используются платиновые

электроды, подающие электрическое напряжение на кристалл LiNbO3 : Zn через слой микрокристаллического порошка, полученного путем длительного помола кристаллических фрагментов номинально чистых кристаллов LiNbO<sub>3</sub> конгруэнтного состава. ВТЭДО сильно легированных (~ 4,0 - 9,0 МеО мол. % в расплаве, где Me — Zn, Mg) кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Ме начинается с длительной выдержки при максимальной температуре 1241-1243 °С без подключения электрического поля (участок 1'-2', рис. 1). Значение максимальной температуры выдержки без поля зависит от концентрации примеси в кристалле. К кристаллу LiNbO<sub>3</sub>: Zn с использованием источника питания Б5-50, работающего в режиме стабилизации тока, подключается электрическое напряжение. Первоначально напряжение на источнике питания Б5-50 поднимается до его перехода в режим стабилизации тока (величина тока составляет ~ 4-6 мА). Начальное напряжение стабилизации по крайней мере для малогабаритных кристаллов (диаметром 35-45 мм) составляет ~ 4-7 В и зависит как от концентрации примеси в кристалле LiNbO3 : Zn, так и от его геометрических размеров (диаметра и длины цилиндрической части), которые могут различаться для разных образцов кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Zn. В целом первоначальная напряженность электрического поля в кристаллах LiNbO3 : Zn при монодоменизации находится в пределах ~ 1,7-2,3 В/см. Выдержка кристалла при максимальной температуре в условиях приложения электрического напряжения осуществляется в течении ~ 1-5 ч и зависит от концентрации цинка в кристалле LiNbO3: Zn и способа легирования (участок 2'-3', рис. 1). Далее проводится охлаждение кристалла LiNbO<sub>3</sub> : Zn в условиях протекания через него электрического тока величиной ~ 4 мА от максимальной температуры ~ 1241-1243 °С до температуры ~ 900 °С со скоростью ~ 20 °/ч (участок 3'-4', рис. 1). После этого осуществляется охлаждение в отсутствии электрического поля со скоростью ~ 50 °/ч (рис. 1). Принципиальная схема режимов ВТЭДО номинально чистых кристаллов LiNbO<sub>3</sub> и сильно легированных кристаллов LiNbO3 : Zn представлена на рис. 1, из которого видно, что монодоменизация сильно легированных кристаллов LiNbO3: Zn требует существенно больших энергетических и временных затрат, чем монодоменизация номинально чистых кристаллов LiNbO3 конгруэнтного состава

# 2. Сравнительный анализ типов и количества ростовых и технологических макро- и микроструктурных дефектов на примере сильно легированных кристаллов LiNbO3 : Mg, выращенных из шихты различного генезиса

Исследования макро- и микродефектной структуры легированных кристаллов ниобата лития проводили с помощью системы анализа изображений Thixomet, включающей оптический микроскоп Axio Observer.D1m фирмы Carl Zeiss, состыкованный через цифровую видеокамеру PixeLink PL-B774U с компьютером, оснащенным программой ThixometPRO. Кристаллические пластины LiNbO3 : Ме предварительно шлифовали, полировали и подвергали химическому травлению при комнатной температуре в течение 20 ч в смеси минеральных кислот HF :  $HNO_3 = 1 : 3$ . В арсенале оптической микроскопии имеется целый ряд методов исследования макрои микроструктуры кристалла для оценки его качества, в частности: наблюдение в светлом поле, темном поле и с помощью модуля ДИК (дифференциальноинтерференционного контраста). Кроме того, для критериальной оценки качества кристаллов использовалась методика подсчета количества дефектов (КД) в исследуемом кристаллическом срезе кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Ме. Описываемая методика позволяет провести количественное сравнение дефектного состояния образца LiNbO3: Ме с целью оптимизации режимов ТО и ВТЭДО, оценить влияние параметров синтеза и роста на качество кристаллов. Так, в работе [2] методом сравнения количества дефектов определили степень влияния генезиса шихты на оптическую и концентрационную однородность кристаллов LiNbO3: Мg. Исследования проводили на кристаллах LiNbO<sub>3</sub> : Mg ([Mg]  $\geq$  5 мол. % в расплаве), выращенных методом Чохральского из шихты, (I) синтезированной с использованием твердого прекурсора Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Mg, полученного путем гомогенного легирования магнием реэкстракта на стадии экстракционного выделения Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и кристаллов (II) LiNbO<sub>3</sub>: Mg, выращенных при прямом добавлении оксида магния в шихту перед наплавлением тигля. Суть полуколичественного анализа заключается в автоматическом подсчете дефектов, зафиксированных на панораме изображения исследуемого образца и дальнейшем анализе полученных результатов. Панорама строится с помощью программного комплекса ThixometPRO, что позволяет охватить большую площадь образца и не ограничиваться одним полем зрения, получая тем самым более достоверные данные. У микроскопа Axio Observer.D1m имеется пять объективов: x5, x10, x20, x50 и x100. Оптимальным оказалось использование объектива x20, так как меньшее увеличение будет приводить к потере информации, а большее — к радикальному повышению трудоёмкости, связанному с меньшим полем зрения (при х20 поле зрения равно 0,31 мм<sup>2</sup>, а при x50 оно составляет лишь 0,078 мм<sup>2</sup>), и, как следствие, к большему времени для создания панорамы изображения одной и той же площади. Для проведения анализа выбирали наиболее характерную область кристалла и строили панораму площадью ~ 1 мм<sup>2</sup>. Из большого числа вариантов, предлагаемых программных комплексом, были выбраны «Площадь» и «Средний размер» структурной единицы, что в нашем случае означало площадь и средний размер дефекта. После анализа панорамы получали результаты в виде среднего размера дефекта ( $d_{cp}$ ), средней площади дефекта ( $S_{cp}$ ), количества дефектов (n), размера анализируемой площади ( $S_{\Sigma}$ ) и площади занимаемой дефектами в процентах к общей площади ( $S_{\%}$ ). Дополнительно рассчитывалась плотность дефектов ( $\rho_{\alpha}$ ) как отношение количества дефектов к  $S_{\Sigma}$ .



Рис. 2. Макроструктура кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Mg, полученных методом гомогенного легирования (тип I) с использованием прекурсора Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Mg (*a* — X-срез, *e* — Z-срез) и путем прямого легирования (тип II) шихты MgO (*б* — X-срез, *e* — Z-срез). Микроструктура кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Mg, выращенного с использованием твердого прекурсора Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Mg (*д* — X-срез, *e* — Z-срез). После TO

Исследование макроструктуры кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : Mg типа I, полученных методом гомогенного легирования, после TO показало, что на пластинах X-среза отсутствовали не только какие-либо макродефекты, но и микродефекты (рис. 2, *a* и *д*). Макроструктура Z-среза гомогенно легированных

кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : Мд после ТО состояла из колец-доменов противоположных знаков (рис. 2, *в*). Микроструктура Z-среза, представленная на рис. 2, *е*, содержала отдельные гексагональные микродомены со средней площадью гексагона ~ 18,4 мкм<sup>2</sup> и с плотностью дефектов  $\rho_{\pi} = 84$  мм<sup>-2</sup> (табл. 1).

#### Таблица 1

Способ легирования	Способ обработки	<i>d</i> , мкм	$S_{\rm cp}$ , мкм <sup>2</sup>	$S_{\Sigma}$ , мм <sup>2</sup>	ρд, мм-2	<i>S</i> %, %
Гомогенное	После ТО	2,28	18,4	1,7	84	0,04
легирование шихты (тип I)	После ВТЭДО	О Микродефекты отсутствуют				
Прямое легирование	После ТО	9,94	60,7	2,28	272	1,13
шихты (тип II)	После ВТЭДО	3,5	16,3	1.73	13	0,02

Результаты подсчета количества дефектов после ТО и ВТЭДО в Z-срезах кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Mg, выращенных из шихты различного генезиса

В то же время в кристаллах LiNbO<sub>3</sub> : Mg типа II, полученных методом прямого легирования шихты ниобата лития MgO, осле TO на X-срезе наблюдались выраженные полосы роста (рисунки 2,  $\delta$  и 3, a), а на Z-срезе были зафиксированы кольца сплошной и рваной форм (рис. 2, c). Дефектная структура, продемонстрированная на рис. 3,  $\delta$ , характеризовалась наличием треугольных микродоменов, как единичных, так и в виде скоплений, со средней площадью дефекта ~ 60,7 мкм<sup>2</sup> и плотностью дефектов  $\rho_{\rm A} = 272$  мм<sup>-2</sup> (табл. 1). Из данных подсчета количества дефектов видно, что в целом после TO дефектная структура кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : Mg типа II, полученных методом прямого легирования, гораздо более развита, чем дефектная структура кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : Mg типа I, полученных методом гомогенного легирования.



Рис. 3. Микроструктура кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Mg прямого легирования шихты MgO после TO: a - X-срез,  $\delta - Z$ -срез

Для гомогенно легированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Mg типа I процедура ВТЭДО привела к выраженному монодоменному состоянию с практически нулевым количеством остаточных доменов. Типичная микроструктура таких кристаллов представлена на рис. 4. При этом следы шлифовки кристаллических образцов в виде царапин после травления в смеси минеральных кислот однозначно демонстрирует отсутствие каких-либо структурных дефектов микронного или

субмикронного размера в плоскостях, соответствующих X- и Z-срезам. Отсутствие явных микродефектов в структуре кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Mg типа I не позволило воспользоваться разработанной методикой подсчета количества дефектов.



Рис. 4. Микроструктура кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Mg типа I, полученного с использованием прекурсора Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Mg, после ВТЭДО: *a* — X-срез, *б* — Z-срез

Кристалл LiNbO<sub>3</sub>: Mg типа II после ВТЭДО полностью избавился от макродефектов, таких как полосы роста на X-срезе и кольца роста на Z-срезе (ср.: рисунки 2,  $\delta$ , 3, a и 5). В то же время на Z-плоскости после травления наблюдались отдельные гексагональные микродомены со средним размером 3,5 мкм (рис. 5,  $\delta$ ).



Рис. 5. Микроструктура кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Мд типа II прямого легирования, после ВТЭДО: *a* — X-срез, *б* — Z-срез

Таким образом, предложенный метод анализа дефектной структуры кристаллов ниобата лития позволяет проводить для кристаллов различного генезиса ее количественное сравнение на разных технологических переделах, что позволяет корректировать технологические параметры этих пределов. Так, по данным оптической микроскопии кристаллы LiNbO<sub>3</sub>: Mg типа I менее дефектны в сравнении с кристаллами LiNbO<sub>3</sub>: Mg типа II. С помощью метода подсчета дефектов установлено, что уровень дефектности гомогенно легированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Mg типа I после промежуточной TO численно сопоставим с уровнем дефектности кристалла LiNbO<sub>3</sub> : Mg типа II, выращенного

с использованием прямого добавления MgO в шихту ниобата лития, после проведения процедуры ВТЭДО (табл. 1).

При исследовании сильно легированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : Ме благодаря их прозрачности с помощью оптической микроскопии было использовано два дополнительных способа изучения макродефектной структуры кристаллов LiNbO<sub>3</sub> с нетравленными полированными поверхностями. Первый способ заключается в исследовании в светлом поле, когда фокус светового луча оптического микроскопа направляется не на поверхность образца, а в глубь полированной кристаллической пластины. При этом может наблюдаться объемная структура, проявления которой не видно на поверхности образца. Это могут быть полосы роста или макродоменная структура (рис. 6,  $\delta$ ). Химическое травление не увеличивает контрастность данного изображения, что можно объяснить одинаковой скоростью травления структурных элементов, поскольку границы макродефектов не имеют выхода на поверхность образца. Второй способ это наблюдение объемной дефектной структуры в режиме ДИК через нетравленную полированную поверхность. Так можно выявить как доменную структуру, так и наличие второй фазы с некогерентными или частично когерентными границами (рис. 6, в и г).



Рис. 6. Макродефектная структура в объеме сильно легированного кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Ме. Наблюдение в режиме светлого поля: фокус микроскопа на поверхности кристаллической пластины LiNbO<sub>3</sub>: Zn (*a*), фокус микроскопа в глубине кристаллической пластины LiNbO<sub>3</sub>: Zn (*b*). Наблюдение в режиме ДИК: кристалл LiNbO<sub>3</sub>: Mg : Zn (*b*), кристалл LiNbO<sub>3</sub>: Mg (*b*)

## 3. Классификация микро- и макродефектов в структуре легированных кристаллов ниобата лития различного химического состава

В работах [4, 5] причины возникновения макро- и микродефектов в кристаллах подразделяют на два основных типа: технологические и фундаментальные (ростовые). Ростовая техника усовершенствовалась настолько, что ее вклад в формирование дефектной структуры сравнительно мал при условии технически грамотного использования. Поэтому основные усилия необходимо уделить изучению взаимодействия между входящими в состав кристалла химическими элементами, начиная с этапа подготовки исходных компонентов для синтеза шихты. Так, в наших работах [6, 7] было показано, что генезис шихты оказывает заметное влияние на дефектность структуры и физические свойства кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Mg.

Перед тем как изучать влияние состава, генезиса шихты, условий роста и режимов ВТЭДО на дефектную структуру кристаллов ниобата лития, требуется классифицировать наблюдаемые дефекты.

Такие макродефекты, как: «нити», «треки», двойники, граненость, винтовые дислокации, вариации диаметра були и ячеистая структура, наблюдаемые в кристалле невооруженным глазом, делают невозможным использование кристаллов ниобата лития в оптических устройствах и многих устройствах электронной техники (см. рисунки П1–П7 приложения). Технологамростовикам в большинстве случаев известны причины появления подобных дефектов, и разработаны рекомендации, как избежать их появления по крайней мере в номинально чистых кристаллах ниобата лития. Поэтому заметное внимание должно быть уделено дефектам более низкого масштабного уровня, которые стали объектами интенсивного изучения благодаря появлению исследовательской техники высокого разрешения [8–10].

Классифицировать дефекты можно по разным критериям. Здесь приводится классификация по размерам (макро-, мезо- и микроуровни) и обсуждается природа этих дефектов. Понятно, что критерии классификации довольно условны. Так, например, единичные микродефекты с размерами  $\sim < 10$  мкм относятся к микроуровню, и для некоторых практических приложений кристаллов ниобата лития их можно игнорировать. В то же время скопления подобных дефектов, размер которых может достигать величины порядка  $\sim \geq 100$  мкм, уже влияет на практически значимые характеристики оптических элементов и устройств электронной техники и во многих случаях делают данный кристалл ниобата лития непригодным для практического использования.

## 4. Характерные примеры макродефектной структуры легированных кристаллов ниобата лития

На рисунке 7 представлены самые распространенные макродефекты в легированных кристаллах ниобата лития: полосы роста и кольца роста. От подобных дефектов достаточно сложно избавиться, поскольку они являются аллитивным результатом физико-химических свойств расплава И сегнетоэлектрических свойств кристалла ниобата лития. Так, кольца и полосы роста являются следствием отклонения от термодинамически равновесных условий роста: слишком высокие скорости роста, очень большой градиент температур на фронте кристаллизации и т. п. В легированных кристаллах ниобата лития на формирование колец и полос роста, как правило, влияют еще и процессы сегрегации примеси. Возникающая в последнем случае диффузионно-дефектная структура закрепляется при охлаждении от температуры кристаллизации до температуры ниже Т<sub>Кюри</sub>. Кристалл при этом разбивается на отдельные домены. В номинально чистом кристалле LiNbO<sub>3</sub> разбиение происходит в достаточно произвольном порядке, когда положение границ макродоменов определятся, главным образом, существующими в кристалле механическими напряжениями. В то же время в сильно легированных кристаллах ниобата лития макродоменные границы располагаются (закрепляются), как правило, в пространственной области, соответствующей значительным градиентам концентрации легирующей примеси. Термический отжиг при температуре существенно выше Т<sub>Кюри</sub> (ТО) способствует откреплению доменных границ и термоактивирует выравнивающие концентрацию примеси диффузионные процессы в легированном кристалле ниобата лития, т. е. высокие температуры при проведении процедур ТО и ВТЭДО необходимы для гомогенизации состава кристалла, а приложение электрического поля — для переключения доменов, т. е. для формирования монодоменного состояния образца.



Рис. 7. Дефекты макроуровня сильно легированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([Mg] = 4 мол. %), после ТО: a - X-срез,  $\delta - Z$ -срез

Еще один тип макродефектной структуры может быть продемонстрирован на примере крупногабаритного (~ 80 мм в диаметре) сильно легированного кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Zn. Это так называемая ячеистая структура (рис. 8). Этот дефект не может

быть ликвидирован никакими методами термической или электротермической послеростовой обработки. Обычно он возникает на торцах крупногабартных сильно легированных кристаллов ниобата лития. Причиной его появления является, преимущественая сегрегация по по-видимому, примеси определенным кристаллографическим направлениям, сопровождающаяся существенными механическими напряжениями, приводящими к появлению микротрещин (ячеистой структуры) в процессе послеростового охлаждения кристалла LiNbO<sub>3</sub> : Ме. Существеная связь процессов формирования ячеистой структуры с симметрией кристалла хорошо видна на рис. 8, в, где углы между отдельными элементами ячеистой макроструктуры (~ 60 и 120 градусов) соответствуют углам осей симметрии третьего и шестого порядка. Повышенная сегрегация примеси на торцах крупногабаритных сильно легированных кристаллов ниобата лития, очевидно, обусловлена тем, что коэффициент распределения примеси в таких кристаллах (по крайней мере в области высоких концентраций примеси в расплаве) меньше единицы (~ 0,75–0,65). В этом случае при выращивании крупногабаритного кристалла и, как следствие, кристаллизации значительной доли расплава на фронте кристаллизации происходит накопление примеси, максимальное на финальной стадии выращивания кристалла перед его отрывом от расплава.





При росте кристаллов ниобата лития, легированных бором (LiNbO<sub>3</sub>: B), оказалось, что режимы роста (скорость перемещения, вращения и диаметр кристалла), используемые для выращивания кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Zn и LiNbO<sub>3</sub>: Mg, при одинаковом диаметре кристаллов не применимы, поскольку приводят к формированию ячеистой структуры по всему объему кристаллической були (см. рисунки П6, П7 приложения).

На рисунке 9, а и рисунках П8 и П9 приложения показан еще один макродефект, наблюдаемый с помощью модуля дифференциальноинтерференционного контраста. Вполне отчетливо он проявился только в кристаллах LiNbO<sub>3</sub>: В. Существенно менее выражено он также наблюдался и в кристаллах ниобата лития, легированных другими элементами, а также в кристалле LiNbO<sub>3</sub> стехиометрического состава (рис. П10 приложения). По-видимому, оптическая неоднородность такого рода (пятнистая радужная окраска кристалла LiNbO<sub>3</sub>: В) вызвана высокой вязкостью расплава вследствие добавления в него сильного комплексообразователя (бора) и высокой концентрацией легирующего элемента, способствующей образованию большого количества разнообразных ионных комплексов-кластеров в расплаве. Во всех случаях подобный дефект в кристаллах LiNbO<sub>3</sub> устраняется после проведения процедуры ВТЭДО, что показано на рис. 9, б. Причем ВТЭДО устраняет этот дефект необратимо.



Рис. 9. Макроструктура кристалла LiNbO<sub>3</sub>: В после ТО (*a*) и ВТЭДО (б). Наблюдение в режиме ДИК х5

Кроме того, при исследовании кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : В впервые были обнаружены дефекты в виде полых каналов различной формы и размера в объеме кристалла (рис. 10 и рисунки П8, П9, П11–П16 приложения). Такие полые каналы внутри кристаллической були LiNbO<sub>3</sub> : В имеют сечение ~ 1–200 мкм<sup>2</sup> и среднюю плотность дефектов ~ 0,1–7 мм<sup>-2</sup>.



Рис. 10. Макродефекты в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: В ([B] ~ 2x10<sup>-5</sup> мас. %): *а* — скопления дефектов в виде полых каналов в кристаллической буле; *б* — отдельные дефекты в виде полых каналов (наблюдения в светлом поле с применением зеленого фильтра, Z-ориентация)

Еще один вид дефектов, возникающий в результате механических напряжений в кристалле, по своим размерам относящийся к макроуровню, может проявляться во всем объеме кристаллической були. Так, на рис. 11, а и на рисунках П17-П20 приложения показана область механических напряжений, возникшая в процессе выращивания кристалла в результате аварийного изменения технологических параметров ростовой установки. Как правило, тепловых условий кристаллизации, связанное ЭТО резкое изменение с кратковременным отключением электроэнергии, прекрашением или изменением напора при подаче охлаждающей воды. Данный тип макродефектов, если он вызван резкими термическими аномалиями роста, однажды возникший в кристалле, не устраним методами термической или электротермической обработки и зачастую приводит к образованию трещин (рисунки П21–П24 приложения). Однако если появление области механических напряжений вызвано концентрационными градиентами примеси в объеме кристалла, то при правильно выбранных условиях ПО и ТО (как правило, это повышение температуры отжига, уменьшение скорости нагрева и охлаждения кристалла) можно выровнять концентрацию примеси в объеме кристалла, что с высокой степенью вероятности приводит к исчезновению подобных ростовых дефектов.

Наличие в сильно легированном кристалле ниобата лития дефектов в виде включений второй фазы, показанное на рис. 11,  $\delta$  и на рис. П25 приложения, относят, как правило, к мезоуровню. Однако при большом объеме второй фазы данный дефект можно отнести и к макроуровню. В этом случае кристалл, строго говоря, уже не будет монокристаллом. Если вторая фаза присутствует в сравнительно небольшом количестве, то ее можно растворить в процессе проведения ВТЭДО за счет происходящего твердофазного электролиза путем применения высоких максимальных температур отжига и повышенных значений тока монодоменизации. Основной мотив кристаллической структуры второй фазы и матрицы могут совпадать, совпадать частично либо не совпадать вовсе. В зависимости от этого включения называют соответственно когерентными, полукогерентными либо некогерентными. Примеры некогерентных или частично когерентных фаз внедрения представлены на рисунках П26–П33 приложения, а когерентных — на рисунках П34–П36.



Рис. 11. Макродефекты в сильно легированных кристаллах ниобата лития: области механических напряжений в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg, Fe ([Mg] = 5,15 мол. % [Fe] = 0,005 мол. %). Z-срез, гомогенное легирование (*a*); выделение фазы внедрения в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([Zn] = 4,74 мол. %). Z-срез, гомогенное легирование (б)

#### 5. Характерные примеры мезодефектной структуры сильно легированных кристаллов ниобата лития

На рисунке 12 представлена группа дефектов мезоуровня, которую можно условно объединить под общим названием микронеоднородности. Для этой группы дефектов характерно то, что они имеют локальный характер и размеры до ~ < 100 мкм. Соответственно, подобные дефекты можно наблюдать как с помощью оптического, так и с помощью зондового микроскопа на предварительно полированной и химически протравленной поверхности кристаллического образца. Одним из представителей этой группы дефектов является так называемая «сетка», или мозаичная структура кристалла, отчетливо наблюдаемая на рис. 12, а, б и рисунках П37–П39, П43 приложения. Подобная сетка состоит из ячеек, размеры и направленность которых характеризуют структурную неоднородность кристалла. Если ячейки мозаичной структуры имеют приблизительно равную величину и близки по форме, как показано на рис. 12, б, то кристаллическая матрица в своем объеме в целом однородна. Если же форма и размеры ячеек существенно отличаются (рис. 12, a, b), то такому сильно легированному кристаллу LiNbO<sub>3</sub> : Ме для устранения неоднородности и скоплений треугольных микродоменов связанных с ней требуется дополнительная электротермическая обработка — ВТЭДО.

Мезоструктура кристалла LiNbO<sub>3</sub> : Zn, не проходившего процедуры ВТЭДО, показана на рис. 12, *а*. Такие сетки треугольных микродоменов чаще всего наблюдаются в сильно легированных кристаллах LiNbO<sub>3</sub> : Zn (LiNbO<sub>3</sub> : Mg) с «пороговыми» (~ 6,5–6,8 мол. % ZnO в расплаве) и «запороговыми» (> 6,8 мол. % ZnO в расплаве) и «запороговыми» (> 6,8 мол. % ZnO в расплаве) концентрациями легирующей примеси. При более низких концентрациях легирующей примеси (~ < 4,5 мол. % ZnO в расплаве) такие сетки треугольных микродоменов в кристаллах LiNbO<sub>3</sub> : Zn, как правило, не наблюдаются. После прохождения процедуры ВТЭДО мезодефектные сетки треугольных микродоменов, при условии правильно подобранных параметров процесса монодоменизации сильно легированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : Zn (LiNbO: Mg), в подавляющем большинстве случаев исчезают.

Еще один вид уровня дефектов мезоуровня в сильно легированных кристаллах LiNbO<sub>3</sub> : Zn (LiNbO<sub>3</sub> : Mg) показан на рис. 12, *г*. Для подобных дефектов введено понятие «пятнистость», поскольку они, как правило, не имеют четких границ. По-видимому, это проявление химической неоднородности — сегрегации примеси или предшественника появления в легированных кристаллах LiNbO<sub>3</sub> : Zn (LiNbO<sub>3</sub> : Mg) второй фазы. При правильно подобранных технологических параметрах процедуры ВТЭДО этот дефект в сильно легированных кристаллах LiNbO<sub>3</sub> : Zn (LiNbO<sub>3</sub> : Zn (LiNbO<sub>3</sub> : Mg) в подавляющем большинстве случаев полностью исчезает. На рисунках П40–П47 приложения представлены и другие варианты проявления химической неоднородности легированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : Me.



Рис. 12. Дефектная структура мезоуровня в сильно легированных кристаллах LiNbO<sub>3</sub>: Me. Структурная неоднородность в виде сетки треугольных микродоменов в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([ZnO] = 6,5 мол. % в расплаве), Z-срез, гомогенное легирование, после TO (*a*). Равномерная мозаичная структура с равноосными ячейками в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Ce ([Ce] = 0,5 мол. % в кристалле), Z-срез, прямое легирование, после TO (*б*). Скопление треугольных микродоменов на фоне мозаичной сетки в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([ZnO] = 4,69 мол. % расплаве), Z-срез, гомогенное легирование, после ВТЭДО (*в*). Проявление «пятнистости» в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([ZnO] = 5,2 мол. % в расплаве), X-срез, прямое легирование, после ВТЭДО (*г*)

#### 6. Характерные типы дефектов микроуровня в сильно легированных кристаллах ниобата лития

Некоторые типы дефектов, характеризующие структуру кристаллов ниобата лития на микроуровне, показаны на рис. 13 и рисунках П48–П67 приложения. Максимальный размер подобных дефектов зависит от формы микродоменов. Он, как правило, ~ < 10 мкм для треугольных микродоменов и ~ < 20 мкм лля микроломенов, имеющих более трех углов, т. е. в случае кристаллов ниобата лития — микродоменов гексагональной формы. Природа таких дефектов в большинстве случаев не ростовая, т. е. это технологические дефекты. Наиболее что они формируются в процессе проведения процедуры вероятно. монодоменизации. По своей сути подобные дефекты — это микродомены, с образования которых начинается процесс переключения спонтанной поляризации — монодоменизации кристалла. Это может быть прорастание положительно заряженного микродомена  $(z^+)$  в отрицательно заряженном  $(z^-)$ макродомене, служащем матрицей. Либо наоборот — это прорастание отрицательно заряженного микродомена  $(z^{-})$  в положительно заряженном  $(z^{+})$ макродомене. В процессе анализа дефектной структуры многих десятков номинально чистых и легированных кристаллов ниобата лития на разных технологических переделах установлено, что многоугольные (гексагональные) микродомены, как правило, формируются в более структурно и оптически совершенной и композиционно однородной части кристалла, а треугольные в более дефектной области кристаллической матрицы. Таким образом, по количеству и типу таких остаточных микродоменов можно судить об общей эффективности всей процедуры ВТЭДО. На рис. 13, а показана поверхность травления кристалла LiNbO3 : Мд после проведения процедуры ВТЭДО. На поверхности наблюдаются как треугольные микродомены, образующие цепочки, так и отдельные и в виде скоплений многоугольные микродомены. Наличие набора таких микродефектов однозначно показывает, что кристаллическая матрица кристалла LiNbO3 : Мд является структурно неоднородной. Для снижения дефектности кристалла требуется изменить или как минимум повторить процедуру ВТЭДО. Может быть проведена дополнительная высокотемпературная выдержка перед подключением тока, увеличение первоначального тока или увеличение длительности ВТЭДО в условиях приложения электрического напряжения. Так, наличие скоплений мелких плохо ограненных микродоменов с размерами  $\sim \leq 1$  мкм (рис. 13, *a*), которые не определенной геометрической приобрели вполне формы. является свидетельством раннего отключения тока при проведении ВТЭДО, когда процесс переключения микродоменов был еще активен. В то же время представленная на рис. 13, б микроструктура только на первый взгляд выглядит сильно дефектной. Однако наличие в ней многоугольных микродоменов и строгая направленность цепочек треугольных микродоменов говорит о достаточно упорядоченном состоянии кристаллической матрицы. Здесь для формирования монодоменного состояния кристалла LiNbO<sub>3</sub> : Мд требуется лишь дополнительное время высокотемпературной выдержки перед подачей напряжения на кристалл и, возможно, некоторое увеличение величины первоначального напряжения. подаваемого на кристалл при ВТЭДО.

На рисунке 13, *в* показаны скопления треугольных микродоменов в кристалле LiNbO<sub>3</sub> : Zn. Одной из причин формирования подобной микроструктуры может являться либо недостаточная химическая гомогенность исходной шихты, слишком малое время выдержки расплава перед затравливанием, либо малая температура и время выдержки кристалла перед подключением напряжения во время проведения процесса монодоменизации. В подавляющем большинстве случаев подобные дефекты можно устранить длительными высокотемпературными выдержками сильно легированного кристалла LiNbO<sub>3</sub> : Ме на разных технологических переделах.

Кроме того, ранее было показано, что сами микродомены, как правило, являются сложными образованиями и имеют собственную тонкую структуру [11]. Так, на рис. 14 и рисунках П53, П56 приложения отчетливо видно разбиение гексагональных микродоменов размером ~ 1,6 мкм на отдельные наноструктурные слои (рис. 13). Разбиение происходит в направлении полярной оси Z.





Рис. 13. Дефекты микроуровня в сильно легированных кристаллах LiNbO<sub>3</sub>: Me: *а* — микроструктура кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] = 3 мол. % в расплаве), Z-срез, прямое легирование, после ВТЭДО; *б* — микроструктура кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] = 4 мол. % в расплаве), Z-срез, прямое легирование, после ВТЭДО; *в* — микроструктура кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([ZnO] = 4,69 мол. % в расплаве), Z-срез, гомогенное леглирование, после ВТЭДО



Рис. 14. Проявление наноструктуры гексагонального микродомена размером 1,6 мкм в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Gd, [Gd] = 0,44 мас. % в кристалле) на поверхности травления Z-ориентации. Изображение получено Б. А. Логиновым с помощью атомно-силового микроскопа CMM-2000

Таким образом, было показано, что исследование макро-, мезо- и микроструктуры сильно легированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : Ме на разных технологических переделах позволяет корректировать как режимы выращивания, так и параметры послеростовых термических и электротермических обработок кристаллов. Ниже будут конкретизированы подходы к процессам оптимизации режимов ВТЭДО сильно легированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : Ме.

Кроме того, на рисунках П68–П104 приложения продемонстрированы различные типы доменных структур и доменных границ в кристаллах ниобата лития различного химического состава.

#### 7. Оптимизации режимов ВТЭДО сильно легированных кристаллов ниобата лития и микроструктура кристаллов ниобата лития на различных этапах ТО и ВТЭДО

Для сильно легированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Ме процедура ВТЭДО состоит из пяти основных этапов (см. рис. 1) и определяется следующими параметрами:

1) максимальная температура выдержки перед подключением электрического напряжения (*Т*<sub>выд.</sub>);

2) скорость нагрева до  $T_{выд.}$  ( $V_{\text{нагр.}}$ ) составляет ~ 50 град/ч;

3) продолжительность выдержки при заданной температуре  $T_{\text{выд.}}$  до приложения электрического поля ( $t_{\text{выд.}}$ );

4) продолжительность выдержки при заданной температуре  $T_{\text{выд.}}$  после подключения электрического напряжения ( $t_{\text{выд. }u}$ );

5) значения тока монодоменизации *I* и первоначального напряжения монодоменизации *U*;

6) скорость охлаждения кристалла, к которому подключено электрическое напряжение *V*<sub>охл. I</sub>;

7) температура отключения электрического поля (*T*<sub>откл.</sub>);

8) скорость охлаждения после отключения электрического поля  $V_{\text{охл. II}}$  составляет ~ 50 град/ч.

На рисунках П104–П131 приложения представлены микроструктуры сильно легированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Ме на различных этапах ТО и ВТЭДО.

Оптимизации режимов ВТЭДО сильно легированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Ме в части выбора максимальной температуры выдержки образца перед подключением электрического напряжения (*Т*<sub>выд.</sub>) заключается в следующем.

1. Максимальную температуру выдержки образца перед подключением электрического напряжения ( $T_{выд.}$ ) следует выбирать после проведения ДТА образца в области температуры плавления: оптимальная  $T_{выд.}$  определяется по нисходящей ветви кривой термограммы плавления и находится на ~ ½ ее высоты (рис. 15). При более низкой температуре  $T_{выд.}$  большинство ростовых дефектов сохраняется даже при длительных временах выдержки ( $t_{выд. u}$ ), рис. 15, *a*. При более высокой температуре  $T_{выд.}$  в кристалле начинают проявляться предплавильные явления, что хорошо видно на рис. 15, *b*. Как правило, они наблюдаются в областях повышенной дефектности или сегрегации примеси: в сильно легированных кристаллах ниобата лития области с высокой концентрацией структурных дефектов могут иметь более низкую температуру плавления, чем кристаллическая матрица, что и приводит к локальному фазовому переходу первого рода, т. е. к локальному подплавлению кристалла.

2. Продолжительность выдержки при  $T_{\text{выд.}}$  без приложения электрического поля ( $t_{\text{выд.}}$ ) выбирается с учетом температурно-временного режима предварительной ТО кристалла. Так, например, если ТО проводилась при температуре ~ 1230 °C в течении 15 ч, то  $t_{\text{выд.}}$  должна быть ~  $\geq 4$  ч. При температуре ТО ~ 1240 °C в течении 15 ч  $t_{\text{выд.}}$  должна быть ~  $\leq 4$  ч.



Рис. 15. Термограмма ДТА сильно легированного кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Mg. На врезках — микроструктура протравленной кристаллической пластины LiNbO<sub>3</sub>: Mg, Z-срез: *а* — после процедуры ВТЭДО с *Т*<sub>выд.</sub> ниже температуры ½ пика ДТА, микроструктура протравленной кристаллической пластины LiNbO<sub>3</sub>: Mg, X-срез; *б* — после ВТЭДО при *Т*<sub>выд.</sub> выше температуры ½ пика ДТА

3. Значения тока *I* и напряжения *U* при проведении процедуры ВТЭДО существенно зависят от концентрации легирующей примеси. При сравнительно небольших концентрациях примеси (~ < 4 мол. % МеО в расплаве), когда кристалл не склонен к образованию вторых фаз, начальное напряжение должно быть ~  $\leq$  5 В. Такого напряжения достаточно с учетом длительной предварительной выдержки кристалла при высокой температуре  $T_{\text{выд.}}$  без приложения электрического напряжения. Для кристаллов с высоким содержанием примеси (~ > 4,5 мол. % МеО в расплаве) начальное напряжение должно быть заметно > 5 В. Подключение к кристаллу электрического напряжения при  $T_{\text{выд.}}$  приводит к его твердофазному электролизу. Этот процесс положительно влияет на однородность распределения собственных и примесных элементов по кристаллу, подавляя к тому же образование примесных фаз на торцах кристаллического напряжения ( $t_{\text{выд.}}$ ) не должна превышать 1,5 ч.

4. Скорость охлаждения кристалла под током должна составлять ~ 20 град/ч.

На рисунке 16 приведена микроструктура двух кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : Zn с разной концентрацией цинка: (1) [ZnO] = 4,5 мол. % и (2) [ZnO] = 5,23 мол. % в расплаве после ТО и ВТЭДО. Несмотря на то что разница концентраций примеси в кристаллах (1) и (2) сравнительно не велика, их микроструктура заметно отличается. Так, микроструктура кристалла (1) после ТО содержит незначительный объём второй фазы и остаточные домены, а кристалла (2) — полноценную двухфазную структуру (ср. *а* и *в* на рис. 16). Использованные для кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : Zn (1) и (2) режимы ВТЭДО были в целом близки (табл. 2).



Рис. 16. Микроструктура сильно легированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Zn: кристалл (1) [ZnO] = 4,5 мол. % в расплаве после ТО (*a*) и ВТЭДО (*б*); кристалл (2) [ZnO] = 5,23 мол. % после ТО (*в*) и ВТЭДО (*г*)

Таблица 2

Режимы ТО и ВТЭДО кристаллов LiNbO <sub>3</sub> : Zn (1) и LiNbO <sub>3</sub> : Zn (2)
с разной концентрацией примеси

[ZnO] в расплаве, мол. %	Режим ТО	Режим ВТЭДО
Кристалл LiNbO <sub>3</sub> : Zn (1),	$T_{\rm TO}$ = 1230 °C,	$T_{\text{выд.}} = 1243 \text{ °C}, t_{\text{выд.}} = 3 \text{ ч } 40 \text{ мин};$
4,5 мол. %	<i>t</i> <sub>то</sub> =15 ч	$U = 5$ B; $I = 4$ мA; $t_{выд. u} = 25$ мин,
		<i>T</i> <sub>откл.</sub> = 897 °С при <i>I</i> = 0,02 мА
Кристалл LiNbO <sub>3</sub> : Zn (2),	$T_{\rm TO}$ = 1240 °C,	$T_{\text{выд.}} = 1243$ °C, $t_{\text{выд.}} = 1$ ч; $U = 5B$ ;
5,23 мол. %	<i>t</i> то=15 ч	$I = 4$ мА; $t_{выд. u} = 1$ ч, $T_{откл.} = 897$ °С
		при <i>I</i> = 0 мА

Однако вследствие разности концентраций примеси в кристаллах LiNbO<sub>3</sub> : Zn закономерно получаем разный результат: для кристалла LiNbO<sub>3</sub> : Zn (1) выбранный режим ВТЭДО оказался оптимальным для достижения сравнительно бездефектного состояния, а для кристалла LiNbO<sub>3</sub> : Zn (2) — нет (рис. 16,  $\delta$ ,  $\epsilon$  и d). Температура отключения электрического поля ( $T_{\text{откл.}}$ ) должна быть такой, при которой значение 26

тока, проходящего через кристалл, приближалось бы к нулю. В противном случае наличие тока, проходящего через кристалл, может привести к начальной стадии обратной переполяризации с повторным образованием микродоменов (рис. 17). Отчетливо видно, что на поверхности Z-среза кристалла LiNbO<sub>3</sub> : Zn ([Zn] = 4,74 мол. % в расплаве) вследствие обратной переполяризации образуются многочисленные однородно расположенные плохо сфомированные треугольные микродомены малого размера (рис. 17, *a*). На X-срезе кристалла LiNbO<sub>3</sub> : Zn ([Zn] = 4,74 мол. % в расплаве) также проявляются цепочки плохо сфомированных микродоменов (рис. 17, *б*).



Рис. 17. Микроструктура кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([Zn] = 4,74 мол. %в расплаве). Гомогенное леглирование после ВТЭДО, в процессе которого при *T*<sub>откл.</sub> ≈ 1000 °C плотность тока на контактной поверхности кристалла превышала ~ 0,5 мА/см<sup>2</sup>: *a* — Z-срез, *б* — X-срез

Необходимо отметить важность условий проведения предварительной ТО. Предварительная термическая обработка способствует не только снятию механических напряжений, но и общему совершенствованию структуры кристалла, поскольку природа и механических напряжений, и многих структурных дефектов в целом подобна. Температура  $T_{\rm TO}$  предварительной ТО должна быть не ниже, чем температура  $T_{\rm выд.}$  при проведении ВТЭДО. Заниженное значение температуры  $T_{\rm TO}$  может отрицательно повлиять на конечный результат всех послеростовых термических и электротермических обработок кристалла ниобата лития.

Была проведена оптимизация режимов послеростовой обработки серии сильно легированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : Zn с разной концентрацией легирующей добавки (~ [MeO] = 3,5–6,5 мол. % ZnO в расплаве). Путем анализа степени униполярности и состояния микроструктуры кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : Zn, прошедших TO и ВТЭДО, были выбраны оптимальные диапазоны значений технологических параметров послеростовой термической и электротермической обработки, которые приведены в табл. 3.

Таблица 3

Оптимальные параметры ТО и ВТЭДО сильно легированных кристаллов

LINDU3 : $\Sigma$ n разного состава							
Режим ТО	Режим ВТЭДО						
$T_{\rm TO} \approx 1240$ °C,	$T_{\text{выд.}} = 1243 \text{ °C}, t_{\text{выд.}} \sim \ge 3 \text{ ч}; U \approx 5\text{7 B}; I \approx 4 \text{ мA}; t_{\text{выд. } u} \sim \le 1,5 \text{ ч}, \text{ снятие}$						
$t_{ m TO}{\sim}{\geq}15$ ч	электрического напряжения при токе через кристалл $I \sim \leq 0,02$ мА						

# 8. Сравнительные исследования реальной структуры кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: ZnO, выращенных с использованием прямого и гомогенного легирования

Проведены сравнительные исследования оптической и структурной однородности кристалла LiNbO3 конгруэнтного состава и кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : ZnO ([ZnO] ~ 5,4-6,4 мол. % в расплаве), выращенных из шихты Методом твердофазного различного генезиса. прямого легирования. заключающегося в синтезе шихты ниобата лития из смеси Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, были выращены кристаллы LiNbO<sub>3</sub> : ZnO № 1 и 2, а методом гомогенного легирования — кристалл № 3. Метод гомогенного легирования основан на том, что легирующая добавка вводится в Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на стадии его выделения из высокочистых ниобийсодержащих растворов [12, 13]. Полученный при этом легированный пентаоксид Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: ZnO используется как компонент при синтезе шихты из смеси Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : ZnO-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [13]. Для кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : ZnO № 1-3 были определены: концентрация ZnO в расплаве ( $C_{\rm p}$ ), верхней части кристалла  $(C_{\rm B})$ , параметр  $\Delta C = C_{\rm B} - C_{\rm H}$  и величина коэффициента распределения К<sub>р</sub>. Они составляют: для кристалла № 1 —  $C_p = 6,1, C_B = 4,5, \Delta C = 0,1$  мол. % ZnO,  $K_p =$ 0,77; для кристалла № 2 — *C*<sub>p</sub> = 6,4, *C*<sub>в</sub> = 4,86, *ΔС* = -0,6 мол. % ZnO, К<sub>p</sub> = 0,76; для кристалла № 3 —  $C_p = 5,4, C_B = 4,8, \Delta C = -0,07$  мол. % ZnO,  $K_p = 0,89$  соответственно.

Контроль оптической однородности и структурных искажений в кристаллах LiNbO<sub>3</sub> : ZnO осуществляли методом лазерной коноскопии, позволяющей наблюдать коноскопические картины большого масштаба и высокого разрешения. Это особенно актуально для легированных монокристаллов LiNbO<sub>3</sub> вследствие возможности неравномерного вхождения легирующей примеси в структуру. Коноскопические картины регистрировались при возбуждении излучением лазера Nd : YAG (MLL-100) ( $\lambda_0 = 532$  нм) мощностью P = 1 и 90 мВт. Спектры оптического пропускания кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : ZnO изучали с использованием спектрофотометра «СФ-256 УВИ».

Для расчёта характеристик мозаичной структуры кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: ZnO использовался метод моментов [14–16]. Дифракционные картины регистрировались на экваториальном дифрактометре в геометрии  $\theta$ -2 $\theta$  в Cu $K_{q}$ излучении как с вращением, так и без вращения образца. От трёх взаимно перпендикулярных плоскостей кристаллов (ХҮ, ҮΖ, ΖХ в ортогональной системе координат) были зарегистрированы отражения: (006), (0012), (110), (220), (330), (300) соответственно. Из анализа формы профиля рентгенограмм, полученных без вращения образцов, оценивались углы разориентировки блоков. Расчёты средних размеров блоков и величины микроискажений проводились из рентгенограмм, полученных с вращением образца, методом моментов [14–16], основанном на анализе профиля, а не ширины дифракционных линий. Профиль дифракционной линии h(x) представляет собой свертку профилей: «физического» f(x) и инструментального g(x), связанных с отклонениями микроструктуры образца от идеальной и геометрией схемы соответственно. Функция «физического» профиля, в свою очередь, является сверткой функций  $f_D(x)$  и  $f_M(x)$ , форма и ширина которых обусловлены конечными размерами блоков мозаики и микродеформациями соответственно. Момент функции — это интеграл вида:

$$M_n = \int_{\sigma 1}^{\sigma 2} x^n f(x) dx,$$

где n — порядок момента; f(x) — текущее значение функции.

1. При n = 0 рассчитывается момент нулевого порядка, т. е. площадь под кривой — интегральная интенсивность отражения на рентгенограмме.

2. При n = 1 рассчитывается момент первого порядка, дающий положение центра тяжести отражения на рентгенограмме, т. е 2 $\theta$  ц. т.

3. Моменты второго и четвертого порядков *n* = 2, *n* = 4 используются в рентгенографии для расчёта величины микроискажений и размеров блоков.

Важное свойство моментов — это их аддитивность: поскольку каждая из функций f(x) и h(x) является сверткой двух функций, то их центральные моменты равны сумме моментов свертываемых функций. Термин «центральный момент» означает, что отсчет координаты  $(\pm x)$  происходит от центра тяжести  $x_{\text{ц.т.}}$  линии до значений  $\pm \sigma$ , т. е. от  $\sigma_1$  до  $\sigma_2$ . Поэтому для указанных выше функций центральный моментов геометрического профиля и профилей, обусловленных блочной структурой и микродеформациями соответственно:  $M_n^h = M_n^g + M_n^D + M_n^M$ . Если от данной системы плоскостей можно зарегистрировать отражения нескольких порядков, то для каждого из них рассчитывается только одно, то используются моменты четвертого порядка. Подробно методика расчета изложена в [14–16].

На рисунке 18 представлены коноскопические картины кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: ZnO № 1–3, полученные при мощности излучения P = 1 и 90 мВт. При малой мощности лазерного излучения искажения коноскопических картин кристаллов связаны только с их структурной неоднородностью, например, вследствие неравномерного вхождения легирующего компонента в процессе роста кристалла. Искажения коноскопических картин, появляющиеся дополнительно при увеличении мощности лазерного излучения, дают информацию об искажениях структуры кристаллов, вызванных действием лазерного луча (эффектом фоторефракции). Для кристалла LiNbO<sub>3</sub>: ZnO № 1 при P = 1 мВт получена коноскопическая картина, имеющая признаки явно выраженной аномальной оптической двуосности: значительная деформация в центре «мальтийского креста» в виде вертикального смещения от центра фрагментов креста, что соответствует направлению деформации оптической индикатрисы кристалла (рис. 18, *1*).

Зарегистрировано просветление в центральной части «мальтийского креста», углы между его ветвями отличны от 90°. Изохромы приобретают форму эллипсов (рис. 18, 1). Присутствует некоторая размытость изображения, что указывает на оптическую неоднородность исследуемого образца. Подобные искажения коноскопической картины, вероятно, связаны с небольшой структурной неоднородностью LiNbO<sub>3</sub> : ZnO № 1. Однако эта неоднородность, по-видимому, не связана с неоднородностью вхождения примеси, поскольку для этого кристалла величина  $\Delta C$  незначительна (0,1 мол. % ZnO). При этом искажение коноскопической картины может быть обусловлено заряженными дефектами и механическими напряжениями. При увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт получена практически стандартная коноскопическая картина одноосного кристалла (рис. 18, 1), свидетельствующая об оптической однородности образца и хорошем оптическом качестве. Очевидно, излучения происходит при увеличении мощности лазерный отжиг («залечивание») дефектов в кристалле.



Рис. 18. Коноскопические картины кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : ZnO № 1–3,  $\lambda$  = 532 нм, P = 1 и 90 мВт

Коноскопические картины кристалла LiNbO<sub>3</sub> : ZnO № 2 при мощности излучения как 1 мВт, так и 90 мВт практически стандартные (рис. 18, 2). Незначительная деформация в области ветвей «мальтийского креста» и некоторая размытость изображения указывает на наличие оптической неоднородности, связанной, по-видимому, с неоднородностью вхождения примеси ( $\Delta C \sim -0.6$  мол. % ZnO).

Для кристалла LiNbO<sub>3</sub>: ZnO № 3 (гомогенное легирование) коноскопические картины имеют значительные аномалии (рис. 18, 3). При мощности излучения 1 мВт получена коноскопическая картина одноосного кристалла. Однако нижняя полуплоскость коноскопической картины имеет размытый вид, ее детали становятся неразличимыми (рис. 18, 3). При 90 мВт искажения коноскопической картины усиливаются (рис. 18, 3). Появляются признаки аномальной оптической двуосности: «мальтийский крест» вытянут в вертикальном направлении, изохромы имеют вид эллипсов. Ветви «мальтийского креста» также деформированы. Присутствуют значительное размытие и снижения контраста изображения (рис. 18, 3). Вероятно, такая деформация коноскопической картины связана с большей рассеивающей способностью и фоторефрактивной чувствительностью этого кристалла. Полученные результаты позволяют констатировать, что при использовании гомогенного легирования при общей высокой композиционной однородности вырастают кристаллы LiNbO<sub>3</sub>: ZnO худшего оптического качества, чем при использовании прямого твердофазного легирования.

Таким образом, исследование оптической однородности кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : ZnO, полученных с применением разных способов легирования, показало, что увеличение мощности лазерного излучения не приводит к значительным искажениям коноскопических картин, как это наблюдается для кристаллов с высоким фоторефрактивным откликом. Поэтому аномалии коноскопических картин обусловлены присутствием заряженных структурных дефектов и искажениями оптической индикатрисы, вызванными механическими напряжениями и композиционной неоднородностью.

Для оценки мозаичной структуры был проведен анализ полученных рентгенограмм. В табл. 4 показаны результаты расчёта средних размеров блоков ( $\langle D_{100} \rangle$ ), ( $\langle D_{01} \rangle$ ), ( $\langle D_{110} \rangle$ ) в кристаллографических направлениях [100], [001], [110] для кристаллов LiNbO<sub>3конг</sub> и LiNbO<sub>3</sub> : ZnO № 1–3. Расчёт среднего размера блоков проводился методом моментов [14–16]. В табл. 4 представлены также рассчитанные значения межплоскостных расстояний  $d_{300}$ ,  $d_{006}$ ,  $d_{0012}$ ,  $d_{110}$ ,  $d_{220}$ ,  $d_{33}$  и значения максимальной и минимальной разориентировки блоков ( $\alpha_{\min}^{\circ}$ ,  $\alpha_{\max}^{\circ}$ ) в направлениях [100], [001] и [110].

Из анализа полученных данных можно констатировать, что размер блоков в направлении [001] в кристаллах LiNbO<sub>3</sub> : ZnO практически в два раза превышает соответствующий размер в направлении [110] (табл. 4). В направлениях [100] и [001] при увеличении концентрации цинка в кристаллах LiNbO<sub>3</sub> : ZnO независимо от способа легирования размер блоков увеличивается. Причем в направлении [100] это увеличение весьма существенно (табл. 4). Максимальное значение размера блоков в направлении [100] достигается в кристалле  $\mathbb{N} \ 2 - (<D100>) = 4594 \text{ Å}.$ 

Таблица 4

#### Структурные характеристики кристалла LiNbO<sub>3</sub> конгруэнтного состава и кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : ZnO, рассчитанные по отражениям (300); (006), (0012); (110), (220) и (330). Кристаллографические направления [100], [001] и [110]

Кристаллографическое направление [100].									
Отражение (300) от плоскости кристалла XZ									
Образец	Конгруэнтный			LiNbO <sub>3</sub> : ZnO					
o opusoid	Lin		N	<u>l</u> € 1		<u>№</u> 2		Nº 3	
$d_{300}, { m \AA}$	1,4	4842	1,4	85 1,4		4848		1,4849	
(< <i>D</i> <sub>100</sub> ≥), Å	Эт	алон	8	49	2	4594	2238		
$\alpha_{\min,'}$	0	071		3,6		2,4	1,8		
$\alpha_{max,'}$	0,	0/1	19	9,2		21 20,4		20,4	
	Кристалл	ографическо	е напр	равлени	e [00	)1].			
Отра	ажения (00	6) и (0012) о	т плос	скости к	рист	галла Х	Y		
Ofmanay		Конгруэнт	ный		LiNbO <sub>3</sub> : Zi			nO	
Ооразец		LiNbO	) <sub>3</sub> №			<u>№</u> 2		Nº 3	
H	Іаправлени	ие (001) от пл	юскос	ти крис	талл	ia XY			
$d_{006}$ , Å		2,307		2,308		2,310		2,311	
$d_{0012}$ , Å		1,1545		1,1547		1,1549		1,1553	
$(< D_{001} >), .$	( <d<sub>001&gt;), Å</d<sub>		н 15		20	1740		1550	
$\alpha_{\min}$ , '		—		1,8–2	2,4	2,4		2,4	
α <sub>max</sub> , '		-		10,2–12,0		4,8–15,0		7,2–29,4	
Кристаллографическое направление [110].									
Отраже	ения (110),	(220) и (330	) от п.	поскост	и кр	исталла	NYZ		
Образец		Конгруэнтный		LiNbO <sub>3</sub> : ZnO			)		
		LiNbO <sub>3</sub>		Nº 1		№ 2		<u>№</u> 3	
Направление (110) от плоскости кристалла YZ									
$d_{110}, { m \AA}$		2,5707		2,568	6	2,5715	5	2,5768	
$d_{220}, { m \AA}$		1,2863		1,286	5	1,2868	3	1,2863	
d <sub>330</sub> , Å 0,8581			0,858	4	0,8585	5	0,8584		
( <i><d< i=""><sub>110</sub>&gt;), Å Эталон</d<></i>		I	92	7	938	3	766		
$\alpha_{\min}, '$	α <sub>min</sub> , ' –			2,4–3,	,0	3,0–3,6	5	2,4–3,6	
α <sub>max</sub> , '				8,4–12	2,0	12,6		12,6–20,2	

Из всех исследованных кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: ZnO размер блоков по всем кристаллографическим направлениям максимален именно для кристалла № 2 (табл. 4). В то же время можно констатировать, что в направлениях [001] и [110] размер блоков для всех кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: ZnO отличается в наименьшей степени, а для направления [100] — в наибольшей. Структурно однородными считаются кристаллы, в которых размер блоков в любом кристаллографическом направлении одинаков, а угол разориентировки блоков составляет не более ~ 20'. С точки зрения размера блоков наименьшей пространственной анизотропией обладает кристалл № 1 — ( $<D_{100}>$ ) : ( $<D_{001}>$ ) : ( $<D_{110}>$ )  $\approx$  1 : 1,8 : 1,1, кристалл № 2 обладает наибольшей пространственной анизотропией — ( $<D_{100}>$ ) : ( $<D_{001}>$ ) 32

:  $(<D_{110}>) \approx 4,9$  : 1,86 : 1, а кристалл LiNbO<sub>3</sub> : ZnO № 3 по уровню структурной однородности занимает некое промежуточное положение —  $(<D_{100}>)$  :  $(<D_{001}>)$  :  $(<D_{110}>) \approx 2,9$  : 2 : 1 (табл. 4). Минимальная разориентировка блоков  $\alpha_{\min}$  для всех исследованных кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : ZnO примерно одинакова (табл. 4). Максимальная разориентировка  $\alpha_{\max}$  в направлении [100] также почти одинакова, слегка возрастает с увеличением концентрации цинка (табл. 4). В целом разориентировка блоков максимальна в кристалле № 3. Для этого кристалла во всех кристаллографических направлениях  $\alpha_{\max} > 20'$  (табл. 4). Наименьшая разориентировка блоков наблюдается в кристалле № 1. (табл. 4). Кроме того, следует отметить, что локальные искажения, которые вносят катионы цинка в структуру, не приводят к флуктуациям межплоскостных расстояний, т. е. не приводят к микронапряжениям в кристаллах LiNbO<sub>3</sub> : ZnO (табл. 4). Это подтверждается и отсутствием заметных флуктуаций параметров решетки кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : ZnO (табл. 5).

Таблица 5

Рассчитанные значения периодов решетки *а*, *с* кристалла LiNbO<sub>3</sub> конгруэнтного состава и кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : ZnO № 1–3

Направление	Период	Конгруэнтный	LiNbO <sub>3</sub> : ZnO				
		LiNbO <sub>3</sub>	Nº 1	Nº 2	Nº 3		
[110], [100]	(a), Å	5,151	5,155	5,153	5,148		
[001]	(c), Å	13,87	13,87	13,86	13,86		

Параметры решетки определялись методом экстраполяции. Известно, что чем меньше угол рассеяния, тем больше погрешность в определении межплоскостного расстояния [16]. В прецизионной области лежат отражения с брэгговскими углами  $\theta > 70^{\circ}$ . При определении периодов решетки из дифрактограмм такие значения углов практически недостижимы. Большинство систематических погрешностей в определении периодов элементарной ячейки стремится к нулю при  $\theta = 90$ °. При дифрактометрических исследованиях экстраполяционной функцией является  $\cos^2\theta$ , т. е. рассчитанные из положения различных отражений периоды элементарной ячейки — линейная функция cos<sup>2</sup>θ, и истинное значение периода соответствует  $\cos^2\theta = 1$ , т. е.  $\theta = 90^\circ$  [14]. Период *a* определялся по значениям межплоскостных расстояний, рассчитанных из углов рассеяния для отражений (110), (220), (330); (300), период с — по значениям межплоскостных расстояний, рассчитанных из углов рассеяния для отражений (006), (0012) (табл. 5). На рис. 19 представлены типичные экстраполяционные зависимости. Рассчитанные методом экстраполяции значения периодов с, а (табл. 5) хорошо согласуются с литературными данными для кристалла LiNbO<sub>3конг</sub> в пределах погрешности эксперимента [17].



Рис. 19. Пример расчета периодов элементарной ячейки *a* (*a*) и *c* (б) кристалла LiNbO<sub>3</sub> конгруэнтного состава и кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : ZnO методом экстраполяции

Априори нельзя однозначно сказать, как размеры блоков и их разориентировка повлияют на макроскопические физические свойства кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: ZnO, тем более что эти свойства могут существенно зависеть от кристаллографического направления в кристалле. В то же время результаты рентгеноструктурных исследований хорошо коррелируют с данными лазерной коноскопии. Так, наибольшей пространственной анизотропией мозаичной структуры (субструктуры) обладают кристаллы LiNbO<sub>3</sub> : ZnO № 2 и 3, разориентировка блоков максимальна в кристалле № 3, а наиболее структурно однороден кристалл № 1 (табл. 4). Лазерная коноскопия также свидетельствует о высокой оптической однородности и хорошем оптическом качестве кристалла № 1, в котором при увеличении мощности лазерного излучения происходит «залечивание» дефектов и существенное увеличение резкости коноскопической картины (рис. 18, 1).

В то же время коноскопическая картина кристалла LiNbO<sub>3</sub> : ZnO № 2 указывает на повышенную дефектность кристалла (рис. 18, 2). Более того, при увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт в области «мальтийского креста» появляются признаки аномальной оптической двуосности. Полученные результаты указывают на большую оптическую неоднородность кристалла LiNbO<sub>3</sub> : ZnO № 2 по сравнению с кристаллом № 1.

Для LiNbO<sub>3</sub> : ZnO № 3 коноскопические картины имеют очень значительные аномалии (рис. 18, 3), усиливающиеся при увеличении мощности лазерного излучения. Деформация коноскопической картины кристалла № 3 связана с большей рассеивающей способностью (а следовательно, и с дефектностью) и фоторефрактивной чувствительностью этого кристалла. Таким образом, кристаллы LiNbO<sub>3</sub> : ZnO № 3 (гомогенное легирование) содержат большее количество дефектов структуры, чем кристаллы LiNbO<sub>3</sub> : ZnO № 1 и 2 (прямое твердофазное легирование).

Этот вывод однозначно подтверждается результатами исследования спектров пропускания (поглощения) кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: ZnO. Так, на рис. 20 представлены спектры пропускания кристаллов № 1–3 различной толщины. Поскольку спектры пропускания отражают информацию об оптических характеристиках кристалла на всем пути следования светового луча, то увеличение толщины исследуемого образца часто позволяет проявиться тем элементам дефектной структуры, которые не наблюдаются при исследовании сравнительно тонких пластин.

Так, на рис. 20 для образцов толщиной 3 мм спектры пропускания отличаются не слишком сильно. При этом по уровню пропускания спектры исследованных кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: ZnO близки, хотя для кристалла № 1 уровень пропускания несколько выше (рис. 20). Наиболее сдвинут в ультрафиолетовую область спектра край поглощения  $\lambda_0$  кристалла № 1, в меньшей степени для кристалла № 2 и в наименьшей степени для кристалла № 3 (рис. 20 и табл. 6). Разница края поглощения  $\lambda_0$  для кристаллов № 2 и 3 не существенна и составляет ~ 2 нм при толщине образцов 3 мм (рис. 20, табл. 6). Положение края поглощения в спектрах исследованных кристаллов определялось из аппроксимирующей прямой  $\lambda = gy + \lambda_0$ , где  $\lambda$  — длина волны, y — % пропускания.


Рис. 20. Спектры пропускания образцов кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : ZnO № 1–3 толщиной 3 мм (*1–3*) и образцов кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : ZnO № 2, № 3 толщиной 40 мм (*4*, 5)

Таблица б

Край поглощения образцов кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : ZnO разной толщины и угол наклона k зависимости  $\lambda = kl + \lambda_0$ 

Кристалл	λ₀, нм,	k		
LiNbO <sub>3</sub> : ZnO	1	3	40	
Nº 1	309,7	310,2	-	0,55
Nº 2	309,9	313,3	349	1,05
Nº 3	312,0	315,3	356	1,11

По угловому коэффициенту аппроксимирующей прямой k определялась крутизна подъема спектра в область пропускания. Угол наклона спектра пропускания при определении края поглощения (крутизна подъема спектра в область прозрачности) LiNbO 3: ZnO № 1 заметно больше (~4,3), чем у спектра кристаллов № 2 (~2,5) и № 3 (~2,5), что свидетельствует о том, что он обладает существенно более высокой оптической и структурной однородностью (рис. 20).

При увеличении толщины образцов кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : ZnO № 2 и 3 спектры пропускания демонстрируют существенные различия (рис. 20). Для композиционно неоднородного кристалла № 2 (прямого легирования) уровень структурной и оптической неоднородности («накопленной дефектности») при

пути светового луча в кристалле (40 мм) приводит к снижению прозрачности во всем исследованном интервале длин волн. В то время как для структурно и оптически неоднородного, но композиционно однородного кристалла № 3 (гомогенного легирования) «накопленная дефектность» приводит к появлению полос поглощения вблизи ~ 481 и ~ 652 нм, что свидетельствует о принципиально ином преобладающем типе заряженных электронных структурных дефектов, чем в композиционно однородном кристалле № 1 и композиционно неоднородном кристалле № 2 (прямого легирования), рис. 20. Полосы поглощения вблизи ~ 481 нм обычно приписывают поляронам, а вблизи ~ 652 нм — биполяронам [18]. Вообще, наличие полос поглощения вблизи ~ 481 и ~ 652 нм присуще всем гомогенно легированным кристаллам LiNbO3 независимо от концентрации и типа легирующей добавки в отличии от кристаллов прямого легирования (рис. 21). При изменении концентрации и типа легирующего элемента не меняется ни положение пиков, ни соотношения их высот, а изменяется лишь абсолютная высота пиков (рис. 21). Кроме того, в гомогенно легированных кристаллах LiNbO<sub>3</sub> наблюдается слабая полоса поглощения вблизи ~ 726 нм (рис. 21).



Рис. 21. Спектры поглощения кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: MgO и LiNbO<sub>3</sub>: ZnO прямого и гомогенного легирования: 1 — LiNbO<sub>3</sub>: MgO ([MgO] = 5,4 мол. %) гомогенного легирования; 2 — LiNbO<sub>3</sub>: ZnO № 2 прямого легирования; 3 — LiNbO<sub>3</sub>: ZnO № 3 гомогенного легирования; 4 — кристалл LiNbO<sub>3</sub>: ZnO ([ZnO] = 6,4 мол. %) гомогенного легирования

Следует отметить также, что если для кристалла LiNbO<sub>3</sub> : ZnO № 2 толщиной 40 мм пропускание существенно ниже во всем исследованном интервале длин волн, чем для образца толщиной 3 мм, то для кристалла № 3 толщиной 40 мм при длине волны  $\geq ~780$  нм прозрачность лишь на несколько процентов ниже, чем для кристалла толщиной 3 мм (рис. 20). Таким образом, для кристалла LiNbO<sub>3</sub> : ZnO № 3 гомогенного легирования в ближней ИК-области ( $\geq ~780$  нм) уровень прозрачности практически не зависит от толщины образца. Кроме того, для кристалла № 3 (40 мм) край поглощения за счет «накопленной дефектности» сдвинут в область длинных волн существенно сильнее по сравнению с кристаллом № 2, чем при толщине образцов 3 мм (7 и 2 нм соответственно), что также свидетельствует о большем количестве заряженных структурных дефектов (рис. 20 и табл. 6).

Используя смещение края поглощения  $\lambda_0$  при исследовании спектров пропускания одного и того же кристалла в зависимости от толщины образца, можно сделать оценку уровня дефектности и степени пространственной неоднородности. При этом по спектрам пропускания рассчитываются значения краев поглощения и строится зависимость  $\lambda_0 = f(l)$ , где l — толщина образца (рис. 22).



Рис. 22. Зависимость положения фундаментального края поглощения  $\lambda_0$  от толщины образца кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : ZnO:  $1 - N_2$  1,  $2 - N_2$  2,  $3 - N_2$  3

Далее проводится линейная аппроксимация зависимости  $\lambda_0 = f(l)$ , угол наклона которой графически демонстрирует уровень дефектности и степень пространственной неоднородности кристалла. Понятно, что чем больше угол наклона, тем менее пространственно однороден кристалл. Таким образом, получен весьма наглядный параметр для сравнения структурной и оптической однородности кристаллов. Использование данной методики для кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : ZnO № 1–3 показало, что наилучшей структурной и оптической однородностью обладает кристалл № 1, а наихудшей — кристалл № 3, имеющий наибольший угол наклона (рис. 22 и табл. 6). Это полностью подтверждает приведенный выше анализ экспериментальных данных.

Сравнительное исследование микроструктур образцов LiNbO<sub>3</sub> : ZnO № 1-3 с помощью оптической микроскопии показало, что дефектность кристаллов зависит ОТ рассматриваемого масштабного уровня. Для количественной оценки дефектности строили панорамное изображение поверхности кристалла, математически обрабатывали изображения с помощью системы «Тиксомет» и получали метрологические параметры: плотность дефектов ( $\rho$ , мм<sup>-2</sup>); средний диаметр этих дефектов ( $d_{cp}$ , мкм); относительную площадь, занимаемую дефектами (s, %). Результаты исследования Z<sup>+</sup>-поверхности в области размеров дефектов 10–500 мкм показали, что кристалл LiNbO<sub>3</sub> : ZnO № 2 прямого легирования, характеризующийся сильной композиционной неоднородностью, имеет наибольшие плотность дефектов и относительную площадь, занимаемую дефектами (табл. 7).

Таблица 7

Параметры микроструктуры кристаллов LiNbO <sub>3</sub> : ZnO в области размеров	
дефектов 10–500 мкм по данным оптической микроскопии	

Кристалл LiNbO <sub>3</sub> : ZnO	ρ, мм <sup>-2</sup>	$d_{ m cp}$ , мкм	<i>s</i> , %
<b>№</b> 1	210	44	0,21
<u>№</u> 2	438	32	0,45
№ 3	41	15	0,018

При этом средний размер дефектов уменьшается в ряду кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : ZnO № 1–3. Кристалл № 3 гомогенного легирования в этой области масштабов дефектов оказывается наименее макроскопически дефектным (табл. 7).

При исследовании дефектной структуры кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : ZnO микронных и субмикронных размеров использовались некоторые понятия и терминология, описанные в работе [19]. При больших увеличениях в кристаллах LiNbO<sub>3</sub> : ZnO проявляется субструктура в виде «сетки», не фиксируемая при меньших увеличениях, а также в виде треугольных, шестиугольных и слабо оформленных структурных элементов (рис. 23).



Рис. 23. Микроструктура поверхностей травления кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: ZnO, *Z*-ориентация, ZnO:  $a - N_{2}$  1,  $\delta - N_{2}$  2,  $e - N_{2}$  3

«Сетка», вероятнее всего, — субструктура легированного кристалла LiNbO<sub>3</sub>, т. е. совокупность отдельных слегка разориентированных блоков (областей) с размерами порядка тысяч или десятков тысяч межатомных расстояний. Такая субструктура, по-видимому, соответствует кластерам, возможность формирования которых в кристаллах LiNbO<sub>3</sub> показана методами компьютерного моделирования в [20]. В зависимости от химического состава, термической и электротермической предыстории кристалла форма и размер кластеров может иметь различный вид, от слабо проявленного до четко ограненного. Как известно, малоугловые границы в кристалле образованы дислокациями, это означает, что субструктурная сетка образована дислокациями, расположенными определенным образом, и поскольку сами дислокации являются совокупностью структурных дефектов, то из этого следует, что вид субструктурной сетки в известной степени характеризует общее структурное совершенство кристалла [21]. Исходя из этого, можно сделать вывод, что слабо проявленная граница сетки свидетельствует о более высоком структурном совершенстве кристалла, а наличие хорошо ограненных ячеек сетки о проявлении ячеистой структуры (неустранимого ростового дефекта кристалла).

При исследовании микронной и субмикронной дефектной структуры кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : ZnO у всех образцов была зафиксирована сетка с разной степенью формирования (рис. 23). Некоторое сходство обнаружили кристаллы № 1 и 3. Их субструктура состоит из ячеек различных форм и размеров от ~ 1-7 мкм. У кристалла № 3 сетка имеет сплошные и четкие границы элементов субструктуры. Кроме того, эти кристаллы содержат слабо оформленные отдельные образования размерами ~ 0,5-2,0 мкм. По-видимому, это области с повышенной сегрегацией примеси (по аналогии с зонами Гинье — Престона, идентифицированными в металловедении). Они имеют когерентные или полукогерентные границы с основной кристаллической матрицей и проявляются лишь при травлении. Несмотря на отсутствие четкой формы этих структурных элементов, у кристалла № 1 она ближе к гексагональной, а у кристалла № 3 — к треугольной (рис. 23, а, в). В работе [19] было отмечено, что наличие на картинах травления структурных элементов с осью симметрии шестого порядка свидетельствует о более высоком общем структурном совершенстве кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : ZnO. Таким образом, кристалл № 1 в области микронных и субмикронных масштабов обладает более однородной структурой, чем кристалл № 3, поскольку в его субструктуре слабо оформленные образования с повышенной концентрацией примеси имеют форму, приближенную к гексагональной (рис. 23).

Кристалл LiNbO<sub>3</sub>: ZnO № 2 обладает наименее сформированной субструктурой со сравнительно малым размером ячеек (до ~ 5 мкм). Некоторые ячейки имеют треугольную форму с размером до 9 мкм и располагаются как отдельно, так и группами (рис. 23, б). Кристалл № 2 имеет меньшее количество типов дефектов, но наличие хорошо оформленных треугольных элементов и их скоплений увеличивает объем субграниц в кристалле, что снижает его общее структурное совершенство.

Кристалл LiNbO<sub>3</sub>: ZnO № 3, имеющий в области масштаба дефектов 10–500 мкм лучшую макроскопическую структурную однородность, на уровне микронных и субмикронных размеров обладает наибольшей дефектностью. Он имеет субструктурную сетку со сплошными и четкими границами, а форма отдельных структурных образований с размерами от ~ 0,5 до 2,0 мкм приближена к треугольной. Это однозначно подтверждает результаты рентгеноструктурных и оптических исследований, приведенных выше.

Таким образом, методами лазерной коноскопии, оптической спектроскопии, оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа (метод моментов) проведены сравнительные исследования оптической и структурной однородностей кристалла LiNbO<sub>3</sub> конгруэнтного состава и кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : ZnO ([ZnO] ≈ 5,4–6,4 мол. % в расплаве) различного генезиса, выращенных из шихты, синтезированной с использованием прекурсоров Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : ZnO, полученных при гомогенном легировании цинком на стадии экстракционного выделения Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (кристалл № 3) и шихты LiNbO<sub>3</sub> : ZnO, полученной путем прямого твердофазного легирования (кристаллы № 1 и 2).

Методами лазерной коноскопии показано, что при использовании гомогенного легирования при общей высокой композиционной однородности вырастают кристаллы LiNbO3 : ZnO худшего оптического качества, чем при использовании прямого твердофазного легирования. В то же время при использовании метода гомогенного легирования коэффициент распределения К<sub>р</sub> существенно выше, чем при использовании метода прямого твердофазного легирования. Это позволяет получать кристаллы LiNbO<sub>3</sub> : ZnO с большей концентрацией легирующей добавки. Результаты рентгеноструктурных исследований хорошо коррелируют с данными лазерной коноскопии. Так, структуры наибольшей пространственной анизотропией мозаичной (субструктуры) обладают кристаллы № 2 и 3, разориентировка блоков максимальна в кристалле № 3, а наиболее структурно однороден кристалл № 1. Для структурно и оптически неоднородного, но композиционно однородного кристалла LiNbO3: ZnO № 3 гомогенного легирования при исследовании спектров пропускания образцов большой толщины «накопленная» дефектность приводит к появлению полос поглощения вблизи ~ 480 и 650 нм, что свидетельствует о принципиально ином преобладающем типе заряженных электронных структурных дефектов, чем в композиционно однородном кристалле № 1 и композиционно неоднородном кристалле № 2 прямого легирования.

По результатам оптической микроскопии дефектность кристаллов существенно зависит от рассматриваемого масштабного уровня. При этом кристалл № 3 имеет в области масштаба дефектов 10–500 мкм наилучшую макроскопическую структурную однородность, а на уровне микронных и субмикронных размеров обладает наибольшей дефектностью структуры.

### 9. Самоподобные микро- и наноструктуры фрактального типа в легированных кристаллах ниобата лития

Исходя из более общих термодинамических понятий могут быть рассмотрены процессы образования в кристаллах LiNbO<sub>3</sub> самоподобных микрои наноструктур фрактального типа, касающиеся разных типов дефектной структуры в независимости от конкретных физических механизмов, ее порождающих. Процессы самоорганизации дефектной структуры могут происходить на разных масштабных уровнях и стадиях технологического процесса получения кристаллического материала, а также в результате интенсивного высокоэнергетического воздействии на уже выращенные кристаллы ниобата лития.

Процесс выращивания кристаллов ниобата лития из расплава методом Чохральского проходит всегда в большем или меньшем удалении от состояния термодинамического равновесия. Анализ процессов выращивания кристаллов методом Чохральского и дальнейшее изучение их ростовой структуры позволяет базировать описание результатов на экспериментально обнаруживаемой способности исследуемой системы к самоорганизации [22]. При неравновесной кристаллизации расплава в кристаллах ниобата лития часто происходит образование сложных неравновесных микро- и наноструктур фрактального типа [23–25]. В то же время образования микро- и наноструктур в кристаллах в области сравнительно низких температур ( $T_{комн.} < T < 140$  °C) может происходить и в случае интенсивного потока внешней энергии, подводимого, например, в виде больших доз ионизирующего излучения ( $\gamma$ -излучения) высокой мощности.

Так, доменные микроструктуры фрактального типа, представленные на рис. 24, *a*, были обнаружены в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Tm, выращенном в условиях, далеких от термодинамического равновесия [23–25]. Подобные структуры обнаружены также в номинально чистом кристалле LiNbO<sub>3</sub>, подвергнутом интенсивному  $\gamma$ -облучению от источника Co<sup>60</sup> (рис. 18,  $\delta$ ).

Судя по кристаллографической ориентации, самоподобные структуры в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Тт формировались в процессе выращивания, когда при сравнительно высокой концентрации легирующей примеси происходили флуктуации скорости роста кристалла. При этом ионы примеси, диффундировавшие из расплава к межфазной поверхности, занимали наиболее благоприятные для роста участки — края ступеней, совпадающих с направлением ромбоэдрических граней, имеющих наибольшую скорость роста [26]. Доменные микроструктуры, представленные на (рис. 24, а), пространственно ориентированные вдоль трех кристаллографически эквивалентных направлений гексагональной кристаллографической установки, обладают свойствами самоподобия на различных масштабных уровнях, т. е. это микроструктуры фрактального типа. Пространственная самоорганизация доменов связана, по-видимому, с закреплением доменных стенок на дефектах, возникающих при неравновесной кристаллизации легированного расплава: градиентах распределения примеси, а также дислокациях, расположение которых в целом повторяет, в соответствии с принципом Кюри, симметрию кристалла ниобата лития. Самоподобные доменные микроструктуры фрактального типа, пространственно ориентированные вдоль направления оси У гексагональной кристаллографической установки, обнаружены также в номинально чистых кристаллах LiNbO<sub>3</sub>, облученных большими дозами  $\gamma$ -излучения от источника Co<sup>60</sup> (рис. 24,  $\delta$ ).



Рис. 24. Самоподобные доменные микроструктуры фрактального типа:
 *a* — пространственно ориентированные вдоль трех Y-направлений гексагональной кристаллографической установки в плоскости Z исходно полидоменного кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Tm ([Tm] = 1,8 мас. %);
 *б* — пространственно ориентированные вдоль направления оси Y гексагональной кристаллографической установки в плоскости Z номинально чистого кристалла LiNbO<sub>3</sub>, облученного большой (5·10<sup>6</sup> Гр) дозой γ-излучения от источника Co<sup>60</sup> [24]. Изображения получены к. т. н. О. Б. Щербиной

Общей характеристикой фрактальных структур является то, что они формируются вдали от термодинамического равновесия, поскольку это диссипативные структуры, возникающие при высоких потоках энергии [27, 28].

Так, в существенно нестационарных тепловых условиях в легированных РЗЭ кристаллах ниобата лития формируются регулярные доменные структуры (РДС), шаг которых определяется соотношением скоростей вытягивания и вращения кристалла и составляет от ~ 100 до 1 мкм [11, 29, 30] (рис. 25).



Scan Distance (40.00um) Z Distance (1539.74nm)

Рис. 25. Изображение регулярной доменной структуры в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Er ([Er] = 2,71 мас. %), полученное к. т. н. О. Б. Щербиной при помощи атомно-силового микроскопа Nano-R [11]

Кроме того, методом атомно-силовой микроскопии в легированных кристаллах ниобата лития в пространственной области расположения периодических регулярных доменных структур были также обнаружены периодические наноразмерные структуры фрактального типа с шагом от 10 до 100 нм [11, 31]. Причем периодическое разбиение происходит как в направлении параллельном, так и в направлении перпендикулярном полярной оси кристалла. Таким образом, в кристалле возникают периодические структурные образования объемом в несколько сотен элементарных ячеек (рис. 26) [11, 31]. Обнаруженные структуры имеют явные признаки пространственной самоорганизации и обладают свойствами самоподобия на разных масштабных уровнях, т. е. могут быть идентифицированы как фракталы.



Рис. 26. Периодические наноразмерные структуры фрактального типа, регистрируемые на отрицательной доменной стенке домена РДС в кристаллах: *a* — LiNbO<sub>3</sub> : Gd ([Gd] = 0,44 мас. %); *б* — LiNbO<sub>3</sub> : Er ([Er] = 2,71 мас. %). Изображение получено Б. А. Логиновым с помощью атомно-силового микроскопа «СММ-2000» после травления образца в смеси HF и HNO<sub>3</sub> [31]

### Литература

- 1. Growth and concentration dependencies of rare-earth doped lithium niobate single crystals / M. N. Palatnikov et al. // J. Crystal Growth. 2006. Vol. 291. P. 390–397.
- 2. The search of homogeneity of LiNbO<sub>3</sub> crystals grown of charge with different genesis / M. N. Palatnikov et al. // J. Crystal Growth. 2014. Vol. 386. P. 113–118.
- 3. Бирюкова И. В. Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития: дис. ... канд. техн. наук. Апатиты, 2005. 132 с.
- 4. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 262 с.
- 5. Нашельский А. Я. Производство полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1989. 270 с.
- 6. Влияние способа приготовления твердых прекурсоров Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Mg на характеристики полученных на их основе кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : Mg / M. H. Палатников и др. // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59, № 3. С. 318–322.
- Синтез однородно легированной Mg шихты ниобата лития и исследование влияния неметаллических примесей на свойства кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Mg / M. Н. Палатников и др. // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61, № 1. C. 20–25.
- Смирнов А. Б., Педько Б. Б. Связь локальной оптической неоднородности и микродоменной структуры ниобата лития // Кристаллография. 2005. Т. 50, № 1. С. 132–134.
- 9. Shur V. Ya. Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> // Journal of Materials Science. 2006. Vol. 41, no. 1. P. 199–210.
- 10. Сангвал К. Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение: пер. с англ. М.: Мир, 1990. 492 с.
- Палатников М. Н. Материалы электронной техники на основе сегнетоэлектрических монокристаллов и керамических твердых растворов ниобатов-танталатов щелочных металлов с микро- и наноструктурами: дис....д-ра техн. наук. Апатиты, 2010. 488 с.
- 12. Влияние способа приготовления твердых прекурсоров Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Mg на характеристики полученных на их основе кристаллов LiNbO<sub>3</sub> : Mg / M. H. Палатников и др. // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59, № 3. С. 318–322.
- Методы получения легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов / С. М. Маслобоева и др. // Изв. Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета). 2017. Т. 64, № 38. С. 34–43.
- 14. Русаков А. А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 479 с.
- 15. Fingerland A. Method of moments in analysis of x-ray diffraction lines // Inst. of Tech. Phys. Czech. Acad. Sci., Prague. 1960. Vol. 10, no. 3. P. 233–239.
- Mitra G. B. Theoretical Model of Diffraction Line Profiles as Combinations of Gaussian and Cauchy Distributions // Journal of Crystallization Process and Technology. 2014. Vol. 4. P. 145–155.
- 17. Кузьминов Ю. С. Ниобат и танталат лития материалы для нелинейной оптики. М.: Наука, 1975. 223 с.

- Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров и др. М.: Наука, 2003. 255 с.
- 19. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития / М. Н. Палатников и др. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 241 с.
- 20. Исследование кластерообразования в кристаллах ниобата лития методом компьютерного моделирования / В. М. Воскресенский и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62, № 2. С. 213–217.
- 21. Эльбаум К. Субструктура кристаллов, выращенных из расплава // Успехи физических наук. 1963. Т. 79, № 3. С. 545–585.
- 22. Синергетика и фракталы в материаловедении / В. М. Иванова и др. М.: Наука, 1994. 383 с.
- 23. Micro- and Nano-Structures in Single Crystals of Lithium Niobate Containing Lanthanide Admixtures / M. Palatnikov et al. // Integrated Ferroelectrics. 2008. Vol. 102, no. 1. P. 83–91 (9).
- 24. Fractal structures in single crystals of ferroelectric lithium niobate grown under strongly unstable conditions / M. N. Palatnikov et al. // Integrated Ferroelectrics. 2009. Vol. 109, no. 1. P. 27–35.
- Периодические микро- и наноструктуры в легированных Gd монокристаллах ниобата лития, выращенных в сильно нестационарных условиях / М. Н. Палатников и др. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46, № 4. С. 479–484.
- 26. Structural and chemical inhomogeneities in germanium single crystals grown under conditions of constitutional supercooling / W. Bardsley et al. // J. Crystal Growth. 1980. Vol. 49, no. 4. P. 612–630.
- 27. Технология материалов микро- и наноэлектроники / Л. В. Кожитов и др. М.: МИСИС, 2007. 544 с.
- 28. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
- 29. Палатников М. Н., Щербина О. Б., Казаков А. А. Влияние условий выращивания на доменную структуру монокристаллов LiNbO<sub>3</sub> : Gd // Неорганические материалы. 2008. Т. 44, № 3. С. 360–365.
- Research and peculiarities of growth domain structure of LiNbO<sub>3</sub>: Gd single crystals depending on growth regimes / M. Palatnikov et al. // Ferroelectrics. 2008. Vol. 374. P. 41–49.
- Фрактальные микро- и наноструктуры в легированных лантаноидами монокристаллах ниобата лития / М. Н. Палатников и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55, № 5. С. 859–863.

## Приложение

## ДЕФЕКТЫ МАКРОУРОВНЯ



Рис. П1. Трек в буле кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 5 мол. % в расплаве). Способ легирования совместный твердофазный синтез, после TO, Z-срез



Рис. П2. Крупногабаритный (диаметр ~ 80 мм) кристалл LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([ZnO] ≈ 5 мол. % в кристалле), прямое легирование. Наследование винтовой дислокации от затравки



Рис. П3. Разрастание ребра, отражающего симметрию кристалла, в плоскость на кристаллической буле. На примере крупногабаритного кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([ZnO] ≈ 5 мол. % в расплаве), прямое легирование



Рис. П4. Ячеистый рост в нижней части крупногабаритной були кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([ZnO] ≈ 5 мол. % в расплаве), прямое легирование





Рис. П5. Изменение диаметра кристаллической були LiNbO<sub>3</sub> : В вследствии нарушения тепловых условий на фронте кристаллизации по причине изменения давления воды в охлаждающем контуре ростовой установки и скопление макродефектов типа «канал» в торце кристаллической були LiNbO<sub>3</sub> : В из-за повышенной вязкости расплава

Рис. Пб. Торец кристалла LiNbO<sub>3</sub>: В, выращенного с использованием технологических параметров, характерных для роста кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Me (Me: Zn, Mg): ячеистый рост в нижней части були LiNbO<sub>3</sub>: В





LiNbO<sub>3</sub>: Mg

LiNbO<sub>3</sub>: B

Рис. П7. Внешний вид кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Zn, LiNbO<sub>3</sub>: Mg и LiNbO<sub>3</sub>: B, выращенных с использованием технологических параметров, характерных для роста кристаллов LiNbO<sub>3</sub>: Me (Me: Zn, Mg)

Макродефекты в виде оптических девиаций и «каналов» в кристаллах LiNbO<sub>3</sub> : В и кристалле LiNbO<sub>3</sub> стехиометрического состава



Рис. П8. Внешний вид (*a*) и макроструктура (оптические девиации и дефекты в виде «каналов») (б) кристалла LiNbO<sub>3</sub>: В ([В] в конусе ~ 6,20·10<sup>-3</sup> и торце ~ 2,4·10<sup>-2</sup> мас. %). Средний диаметр каналов ~ 112 мкм, плотность каналов 3,8 шт/мм<sup>2</sup>. После ТО, режим ДИК



Рис. П9. Внешний вид (*a*) и макроструктура (б) кристалла LiNbO<sub>3</sub>: В ([В] в конусе ~ 1,43·10<sup>-3</sup> и торце ~ 9,53·10<sup>-3</sup> мас. %). Средний диаметр каналов ~ 118 мкм, плотность каналов ~ 6,8 шт/мм<sup>2</sup>. После ТО, режим ДИК



Рис. П10. Оптические девиации, наблюдаемые при исследовании кристалла LiNbO<sub>3</sub> стехиометрического состава. Исследование одного и того же поля зрения методами оптической микроскопии: в режиме ДИК (*a*), темного поля (*б*), светлого поля без фильтра (*в*), светлого поля с применением зеленого фильтра (*г*)



Рис. П11. Макродефекты в виде «каналов» в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: В ([B] = 0,2 мас. % в расплаве). Наблюдение в режиме ДИК. Z-срез



Рис. П12. Макродефекты в виде «каналов» в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: В ([B] = 0,2 мас. % в расплаве). Наблюдение в режиме ДИК. Z-срез



Рис. П13. Макродефекты в виде «каналов» в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: В ([В] = 0,15 мас. % в расплаве). Наблюдение в режиме ДИК. Z-срез

Рис. П14. Макродефекты в виде «каналов» в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: В ([B] = 0,17 мас. % в расплаве). Наблюдение в светлом поле с применением зеленого фильтра. Z-срез



Рис. П15. Макродефекты в виде «каналов» в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: В ([В] = 0,1 мас. % в расплаве). Наблюдение в светлом поле с применением зеленого фильтра. Z-срез



Рис. П16. Макродефекты в виде «каналов» в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: В ([В] = 0,006 мас. % в кристалле). Наблюдение в светлом поле с применением зеленого фильтра. Z-срез Области механических напряжений, проявляющиеся в виде трещин, петель и сеток дислокаций, в кристаллах LiNbO<sub>3</sub>: Mg и LiNbO<sub>3</sub>: Zn



Рис. П17. Область механических напряжений в виде фрагмента сетки дислокаций в кристалле LiNbO<sub>3</sub> : Mg ([MgO] ≈ 5,59 мол. % в расплаве). Совместный твердофазный синтез. После ВТЭДО, Z-срез. Изображение получено к. т. н. В. В. Ефремовым методом ACM, размер кадра 23 x 23 мкм



Рис. П18. Область механических напряжений, проявившаяся в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([ZnO] ≈ 5,84 мол. % в расплаве) в виде дисслокационной петли. Прямое легирование. После ТО. Z-срез



Рис. П19. Сетки дислокаций на поверхности травления кристалла LiNbO<sub>3</sub> : Mg ([MgO] ≈ 4 мол. % в кристалле). Прямое легирование. Zсрез



Рис. П20. Сетки дислокаций на поверхности травления кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 4,7 мол. % в кристалле). Прямое легирование. Z-срез



Рис. П21. Трещины в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 4 мол. % в кристалле). Прямое легирование. Z-срез. Трещина развивалась в соответствии с симметрией кристалла LiNbO<sub>3</sub> под углами между отдельными ветвями ~ 120 °



Рис. П22. Развитие трещины внутрь и по поверхности кристалла LiNbO<sub>3</sub> : Zn ([ZnO]  $\approx$  5,19 мол. % в кристалле). Прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез



Рис. П23. Пересечение двух трещин с различным механизмом распространения — вязкого (*a*) и хрупкого (*б*) разрушения в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([Zn] = 2,35 мас. % в кристалле,
[B] = 0,1 мас. % в расплаве). Прямое легирование, после TO, Z-срез. Изображения получены в режиме темного поля (основное, *a*) и в режиме светлого поля (*б*). Примечание к рис. П23, а. Образование системы краевых дислокаций (светлые треугольники) на поверхности трещины в процессе снятия механических напряжений при трещинообразовании



Рис. П24. Общий вид напряженной пластины кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Zn, Fe ([Zn] ≈ 1,92 мас. %; [Fe] ≈ 0,015 мас. % в кристалле). Прямое легирование, после TO, Z-срез. Сетка трещин возникла в результате превышения термическими и фазовыми напряжениями в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Zn, Fe предела прочности

# Проявления эффекта выделения второй фазы в кристаллах LiNbO<sub>3</sub> стехиометрического состава, LiNbO<sub>3</sub> : Zn и LiNbO<sub>3</sub> : Mg







Рис. П26. Выделение второй фазы с некогерентными границами: *а* — кристалл LiNbO<sub>3</sub> : Mg ([MgO] = 5 мол. % в расплаве); *б* — кристалл LiNbO<sub>3</sub> : Mg [MgO] = 5,6 мол. % в расплаве). Совместный твердофазный синтез, Z-срез



Рис. П27. Трещина, образовавшаяся в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([ZnO] ≈ 3,95 мол. % в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез), пересекает границу раздела матрицы и второй фазы с некогерентными границами



Рис. П28. Переполяризация в кристаллах LiNbO<sub>3</sub>: Mg: переполяризация в сильно дефектном кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 4,71 мол. % в кристалле, гомогенное легирование, срез Z), приведшая к возникновению трещин и выпадению части объема кристаллического материала (*a*); переполяризация в слабо дефектном кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 4,74 мол. % в кристалле, гомогенное легирование, срез Z), которая не привела к возникновению трещин и выпадению части объема кристаллического материала (*a*); переполяризация в слабо дефектном кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 4,74 мол. % в кристалле, гомогенное легирование, срез Z), которая не привела к возникновению трещин и выпадению части объема кристаллического материала (*б*)



Рис. П29. Выпадение второй фазы с полукогерентными границами в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([Zn] = 4,68 мол. % в кристалле, прямое легирование, Z-срез, после ВТЭДО). Примечание. С определенной долей вероятности вторая фаза может находиться в квазикристаллическом состоянии, поскольку пространственные области ее выделения содержат оси симметрии пятого порядка







Рис. П31. Остаточные домены, выделение второй фазы и неоднородность в кристалле LiNbO<sub>3</sub> стехиометрического состава, выращенного из расплава с избытком K<sub>2</sub>O. После ВТЭДО, X-срез





Рис. П32. Выделение второй фазы в кристалле LiNbO<sub>3</sub> : Er ([Er] = 3,6 мас. %). После ТО, Z-срез



Рис. П33. Выделение второй фазы с некогерентными границами в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] = 5,59 мол. % в раплаве, Z-срез). Совместный твердофазный синтез. Изображение получено к. т. н. В. В. Ефремовым методом ACM, размеры кадров 9,75 х 9,75 мкм (*a*) и 80х80 мкм (*б*)



Рис. П34. Выделение второй фазы с когерентными границами в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([Zn] = 4,77 мол. % в кристалле). Прямое легирование, Z-срез



Рис. П35. Выделение второй фазы с когерентными границами в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([Zn] = 6,52 мол. % в расплаве). Гомогенное легирование, Z-срез



Рис. П36. Следы второй фазы, соединенной с кристаллической матрицей полукогерентными границами в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([ZnO] ≈ 6,52 мол. % в расплаве). Гомогенное легирование, после ТО, Z-срез. *Примечание*. В силу значительной разности структурных параметров матрицы и второй фазы, при обработке поверхности и травлении произошло выпадение некоторого объема второй фазы

Характерные примеры мезодефектной структуры в кристаллах LiNbO<sub>3</sub> стехиометрического состава, кристаллах LiNbO<sub>3</sub> : Zn и LiNbO<sub>3</sub> : Mg



Рис. П37. Химическая неоднородность в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 5,59 мол. % в расплаве, совместный твердофазный синтез, после ВТЭДО, Z-срез), приведшая к появлению пространственного ростового дефекта



Рис. П38. Химическая неоднородность в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([ZnO] ≈ 4,39 мол.% в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез), приведшая к образованию мозаичной структуры с ячейками разных размеров



Рис. П39. Скопление треугольных доменов на фоне неравномерной мозаичной структуры в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 4,7 мол. % в кристалле, совместный твердофазный синтез, Z-срез)



Рис. П40. Скопление треугольных доменов, являющееся признаком неоднородности химического состава, в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 4,4 мол. % в кристалле, совместный твердофазный синтез, Z-срез)



Рис. П41. Доменная структура кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([ZnO] = 5,23 мол. % в кристалле, после TO, Z-срез), в которой основной макродомен содержит выделение второй фазы разных размеров с когерентными границами разных размеров (темные округлые области)



Рис. П42. Выделение второй фазы с частично когерентными границами в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([ZnO] = 5,84 мол. % в расплаве, Z-срез)



Рис. П43. Микроструктура кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 4,77 мол. % в кристалле), совместный твердофазный синтез, срез Z, после TO). *Примечание*. Плохо сформированная мозаичная структура, на фоне которой бесформенные структурные образования являются центрами кристаллизации второй фазы



Рис. П44. Область химической неоднородности в кристалле LiNbO<sub>3</sub> стехиометрического состава, выращенного из расплава с избытком K<sub>2</sub>O. Z-срез



Рис. П45. Химическая, структурная неоднородность и поры в объеме кристалла LiNbO<sub>3</sub> стехиометрического состава. Z-срез. Наблюдение в режиме ДИК



Рис. П46. Оплавление части кристалла LiNbO<sub>3</sub> стехиометрического состава, выращенного из расплава с избытком K<sub>2</sub>O, в месте избыточного содержания примеси, приводящей к понижению локальной тепературы ликвидуса. После TO, X-срез. Изображения получены с помощью объективов x5 (*a*) и x10 (*б*)



Рис. П47. Микроструктура кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 5,3 мол. % в кристалле, гомогенное легирование, Х-срез). *Примечание*. Оплавление части кристалла в месте сегрегации примеси, приводящей к понижению локальной тепературы ликвидуса

### **ДЕФЕКТЫ МИКРОУРОВНЯ** Микродомены разных форм





Рис. П48. Прорастание шестиугольного микродомена в матрице треугольных микродоменов в кристалле LiNbO<sub>3</sub> : Mg ([MgO] ≈ 4,77 мол. % в кристалле,

гомогенное легирование, после ВТЭДО, Z-срез)

Рис. П49. Треугольные и шестиугольные микродомены в кристалле LiNbO3 : Mg ([MgO] ≈ 5,59 мол. % в расплаве, совместный твердофазный синтез, после ВТЭДО, Z-срез)



Рис. П50. Гексагональный микродомен в кристалле LiNbO<sub>3</sub> : Mg ([MgO] ≈ 5,59 мол. % в расплаве, совместный твердофазный синтез, после ВТЭДО, Z-срез). Размер кадра 42,82 х 42,82 мкм. Изображение получено к. т. н. В. В. Ефремовым



Рис. П51. Гексагональный микродомен в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 5,59 мол. % в расплаве, совместный твердофазный синтез, после ВТЭДО, Z-срез). Размер кадра 51,88 х 51,88 мкм. Изображение получено к. т. н. В. В. Ефремовым



Рис. П52. Микродомены на фоне мозаичной структуры в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO]  $\approx$  4 мол. % в кристалле, прямое легирование, Z-срез)



Рис. П53. Проявление тонкой структуры гексагонального микродомена в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 5,59 мол. % в расплаве, совместный твердофазный синтез, после ВТЭДО, Z-срез). Размер кадра 7,25 х 7,25мкм. Изображение получено к. т. н. В. В. Ефремовым



Рис. П54. Гексагональные микродомены в кристалле LiNbO<sub>3</sub> : Mg ([MgO] ≈ 4,7 мол. % в кристалле, прямое легирование, Z-срез)



Рис. П55. Микродомены в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO]  $\approx$  3,17 мол. % в кристалле, прямое легирование, Z-срез)



Рис. П56. Тонкая структура отдельных микродоменов в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 5,59 мол. % в расплаве, совместный твердофазный синтез, после ВТЭДО, Z-срез). Размер кадра 20,63 х 20,63 мкм. Изображение получено к. т.н. В. В. Ефремовым



Рис. П57. Разрозненные треугольные микродомены в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg

 ([MgO] ≈ 5,59 мол. % в расплаве, совместный твердофазный синтез, после ВТЭДО, Z-срез). Размер кадра 80 х 80 мкм. Изображение получено к. т. н. В. В. Ефремовым



Рис. П58. Скопление треугольных микродоменов вокруг определенного центра в кристалле LiNbO<sub>3</sub> : Zn ([ZnO] ≈ 4,61 мол. % в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез)



Рис. П59. Скопления треугольных микродоменов вокруг определенного центра и кристаллографического направления в кристалле LiNbO<sub>3</sub> : Mg ([MgO] = 4,77 мол. % в кристалле, гомогенное легирование, после TO, Z-срез)

## Мозаичная структура как пример организации кластерной сверхструктуры легированных кристаллов ниобата лития



Рис. П60. Микроструктура кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO]  $\approx$  5,4 мол. % в расплаве, гомогенное легирование, после ВТЭДО, Z-срез). Примечание. Вытягивание треугольных микродоменов, наблюдается в направлении Х при длительных выдержках кристалла под током в процессе ВТЭДО. При этом форма треугольных микродоменов перестает быть равносторонней и становится равнобедренной с соотношением угла при вершине к углу у основания, равным ~ 0,6



Рис. Пб1. Микроструктура кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([ZnO] ≈ 4,77 мол. % в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез). Примечание. Вытягивание треугольных микродоменов также наблюдается в направлении X при длительных выдержках кристалла под током в процессе ВТЭДО. При этом форма треугольных микродоменов перестает быть равносторонней и становится равнобедренной с соотношением угла при вершине к углу у основания, равным ~ 0,56





Рис. П62. Мозаичная структура с ячейками разного размера, расположенная вблизи макродоменной стенки в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([ZnO] ≈ 4,77 мол. % в кристалле, гомогенное легирование, после ВТЭДО, Z-срез)

Рис. П63. Образование треугольных микродоменов на фоне мозаичной структуры (микроблоков с малоугловыми границами) с ячейками, близкими по размеру, в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 4,0 мол. % в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез)



Рис. П64. Мозаичная структура кристалла LiNbO<sub>3</sub> : Mg ([MgO]  $\approx$  4,7 мол. % в кристалле, прямое легирование, после TO, Z-срез)


Рис. П65. Микроструктура кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 4,9 мол. % в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез). *Примечание*. сетка мозаичной структуры текстурирована в направлении *Y*, а ее отдельные ячейки ориентированы в направлении *X* 



Рис. П66. Треугольный домен на фоне мозаичной структуры в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 5,59 мол. % в расплаве, совместный твердофазный синтез, после ВТЭДО, Z-срез). Размер кадра 24,69 х 24,69 мкм. Изображение получено к. т. н. В. В. Ефремовым



Рис. П67. Микроструктура кристалла LiNbO<sub>3</sub> : Mg ([MgO] ≈ 5,59 мол. % в расплаве, совместный твердофазный синтез, после ВТЭДО, Z-срез). Размер кадра 80 х 80 мкм. Изображение получено к. т. н. В. В. Ефремовым

## Разновидности доменной структуры легированных кристаллов ниобата лития



Рис. П68. Частично регулярная доменная структура, проявляющаяся одновременно в двух кристаллографических направлениях, в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Cu : Gd ([Cu] = 0,041 мас. %; [Gd] ≈ 0,076 мас. % в кристалле, прямое легирование, после TO, Y-срез)



Рис. П69. Доменная структура на полосах роста в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Се (прямое легирование, после TO, Z-срез)



Рис. П70. Доменная структура, закрепленная полосами роста, в кристалле LiNbO<sub>3</sub> : Gd ([Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] ≈ 0,14 мол. % в кристалле, гомогенное легирование, после TO, Z-срез)



Рис. П71. Доменная структура на полосах роста в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Се (прямое легирование, после TO, Z-срез)



Рис. П72. Доменная структура, закрепленная полосами роста, в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Gd ([Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] ≈ 0,44 мас. % в кристалле, прямое легирование, после ТО, Z-срез)



Рис. П73. Полосы роста в плоскости, перпендикулярной оси выращивания кристалла, в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 5,3 мол. % в расплаве, гомогенное легирование, X-срез)



Рис. П74. Ростовая регулярная доменная структура различного типа в плоскости, перпендикулярной оси выращивания кристалла, в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Gd ([Gd] ≈ 0,44 мас. % в кристалле, прямое легирование, после TO, Z-срез)



Рис. П75. Элементы ростовой регулярной доменной структуры на полосах роста в плоскости, перпендикулярной оси выращивания кристалла, в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Gd ([Gd] ≈ 0,49 мас. % в кристалле, прямое легирование, после TO, Z-срез)



Рис. П76. Ростовая регулярная доменная структура на Y-срезе кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Gd ([Gd] ≈ 0,44 мас. % в кристалле, прямое легирование, после TO, Y-срез) в плоскости, паралельной оси выращивания кристалла



Рис. П77. Ростовая регулярная доменная структура на Y-срезе кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Gd ([Gd] ≈ 0,44 мас. % в кристалле, прямое легирование, после TO, Y-срез) в плоскости, паралельной оси выращивания кристалла



Рис. П78. Ростовая регулярная доменная структура в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Gd ([Gd] ≈ 0,44 мас. % в кристалле, прямое легирование, после TO, Z-срез) в плоскости, перпендикулярной оси выращивания кристалла. Изображение получено Б. А. Логиновым при помощи ACM CMM-2000. Размеры кадра 11,64 мкм х 9,961 мкм х 716,5 нм



Рис. П79. Нерегулярная («диффузная») доменная структура в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Cu ([CuO] ≈ 0,04 мол. % в кристалле, прямое легирование, X-срез)



Рис. П80. Нерегулярная («диффузная») доменная структура в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 4,0 мол. % в кристалле, прямое легирование, X-срез)



Рис. П81. Нерегулярная («диффузная») доменная структура в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 5,4 мол. % в расплаве, совместный твердофазный синтез, X-срез)



Рис. П82. Нерегулярная («диффузная») доменная структура в кристалле LiNbO<sub>3</sub> : Mg ([MgO] ≈ 4,6 мол. % в расплаве, совместный твердофазный синтез, X-срез)



Рис. П83. Микроструктура кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO]  $\approx$  4 мол. % в кристалле, прямое легирование, X-срез)



Рис. П84. Микроструктура кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 4 мол. % в кристалле, прямое легирование, Z-срез)



Рис. П85. Фрагмент микроструктуры кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 4,0 мол. % в кристалле, прямое легирование, Z-срез)

Рис. П86. Доменная структура кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Gd ([Gd] = 0,38 мас. % в кристалле, прямое легирование, после TO, Z-срез)



Рис. П87. Фрагмент доменной структуры кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Gd ([Gd] = 0,38 мас. % в кристалле, прямое легирование, после TO, Z-срез)



Рис. П88. Регулярная доменная структура в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Gd ([Gd] = 0,38 мас. % в кристалле, прямое легирование, после TO, Z-срез)





Рис. П89. Фрагмент доменной структуры кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Gd ([Gd] = 0,38 мас. % в кристалле, прямое легирование, после TO, Z-срез)

Рис. П90. Фрагмент нерегулярной («диффузной») доменной структуры кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Gd ([Gd] = 0,26 мас. % в кристалле, прямое легирование, после TO, Z-срез)



Рис. П91. Фрагмент доменной структуры кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Та, Mg ([Ta] = 2,18 мас. % и [Mg] = 0,0075 мас. % в кристалле, прямое легирование, после ТО, Х-срез)

Рис. П92. Фрагмент ростовой доменной структуры кристалла LiNbO<sub>3</sub> : Gd ([Gd] = 0,38 мас. % в кристалле, прямое легирование, после ТО, X-срез)



Рис. П93. Фрагмент доменной структуры на полосах роста кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Er ([Er] = 3,6 мас. %) со второй фазой на фоне отрицательного (*a*) и положительного (б) макродоменов. Изображения получены в темном (*a*) и светлом (б) поле. После TO, Z-срез.

Примечание. Условное название рис. П93, а «Звездное небо на фоне спиральной галактики»



Рис. П94. Фрагмент «диффузной» доменной структуры кристалла LiNbO<sub>3</sub>: В ([B] = 0,1 мас. % в расплаве): *а* — конусная часть, *б* — торцевая часть. После ТО, Z-срез

Границы доменов разного знака в легированных кристаллах ниобата лития



Рис. П95. Доменные границы в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO]  $\approx$  4,4 мол. % в кристалле, после TO, совместный твердофазный синтез, X-срез) Рис. П96. Доменные границы, связанные с полосой роста, в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 5,3 мол. % в расплаве, гомогенное легирование, после TO, X-срез)



Рис. П97. Доменная граница между отрицательным и положительным доменами в кристалле LiNbO<sub>3</sub> : Mg ([MgO] ≈ 5 мол. % в кристалле, совместный твердофазный синтез; после TO, Z-срез). Изображение получено с помощью оптической микроскопии



Рис. П98. Доменная граница между отрицательным и положительным доменами в кристалле LiNbO<sub>3</sub> : Mg ([MgO] ≈ 5 мол. % в кристалле, совместный твердофазный синтез, после ТО, Z-срез). Изображение получено к. т. н. В. В. Ефремовым при помощи АСМ. Размер кадра 26,95 х 26,95 мкм



Scan Distance (21.25um) Z Distance (3759.19nm)

Рис. П99. Доменная граница ростовой регулярной доменной структуры в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Gd ([Gd] ≈ 0,44 мас. % в кристалле, прямое легирование, после TO, Y-срез). Изображение получено к. т. н. О. Б. Щербиной



Рис. П100. Доменная граница ростовой регулярной доменной структуры в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Gd ([Gd] ≈ 0,44 мас. % в кристалле, прямое легирование, после TO, Y-срез). Изображение получено к. т. н. О. Б. Щербиной



Рис. П101. Отрицательные микродомены на фоне положительного макродомена в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 4,1 мол. % в кристалле, прямое легирование, после TO, Z-срез)



Рис. П102. Граница между положительным микродоменом и отрицательным макродоменом в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 4,71 мол. % в кристалле, совместный твердофазный синтез, после TO, Z-срез)



25 мкм

Рис. П103. Доменная граница между отрицательным и положительным доменами в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg  $([MgO] \approx 4,9$  мол. % в кристалле, прямое легирование, после TO, Z-срез)

Рис. П104. Доменная граница между отрицательным и положительным доменами в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Gd ([Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]  $\approx$  0,14 мол. % в кристалле, гомогенное легирование, после TO, Z-срез)

## Микроструктура легированных кристаллов ниобата лития на различных этапах ТО и ВТЭДО







Рис. П106. Прорастание сформированного гексагонального отрицательного микродомена в положительном макродомене в процессе поляризации кристалла LiNbO<sub>3</sub> : Mg ([MgO] ≈ 4,7 мол. % в кристалле, прямое легирование, в процессе ВТЭДО, Z-срез)



Рис. П107. Микродоменная структура в макродомене, ориентированная в направлении приложенного поля, в процессе поляризации кристалла LiNbO<sub>3</sub> : Mg ([MgO] ≈ 4,83 мол. % в кристалле, совместный твердофазный синтез, в процессе ВТЭДО, Х-срез)



Рис. П108. Остаточный («упрямый») микродомен в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg, Fe ([MgO] ≈ 5,23 мол. % в кристалле, [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 0,005 мол. % в кристалле, гомогенное легирование, после ВТЭДО, Х-срез)



Рис. П109. Микродоменная структура в макродомене, ориентированная в направлении приложенного поля, в процессе поляризации кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] = 5,38 мол. % в кристалле, гомогенное легирование, в процессе ВТЭДО, X-срез)



Рис. П111. Прорастание отрицательных иглообразных доменов через положительный домен в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] = 5,38 мол. % в кристалле, гомогенное легирование, в процессе ВТЭДО, Х-срез). Примечание. Рисунок однозначно подтверждает, что переполяризация кристаллов ниобата лития происходит путем прорастания иглообразных доменов в макродомен противоположного знака



Рис. П110. Микродоменная структура в макродомене в процессе поляризации кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([ZnO] = 6,52 мол. % в кристалле, гомогенное легирование, в процессе ВТЭДО, X-срез)



Рис. П112. Прорастание противоположных по знаку иглообразных доменов в противоположных им по знаку макродоменах в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] = 5,46 мол. % в кристалле, гомогенное легирование, в процессе ВТЭДО, Х-срез). *Примечание*. Переполяризация кристалла ниобата лития происходит по одному и тому же механизму одновременно в макродоменах противоположных знаков







Рис. П114. Иглообразные домены, не связанные с границей макродомена, в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 3,17 мол. % в кристалле, прямое легирование, в процессе ВТЭДО, X-срез)



Рис. П115. Микроструктура кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 4,0 мол. % в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез). *Примечание*. Ориентация вновь образованного изолированного остаточного микродомена совпадает с ориентацией матричных треугольных микродоменов



Рис. П116. Микроструктура кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 3,17 мол. % в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез). Примечание. Если ориентация вновь образованного изолированного остаточного микродомена не совпадает с ориентацией матричного треугольного микродомена, то образуется цепочка многоугольных (гексагональных) микродоменов



Рис. П117. «Кометообразные» доменные структуры, образованные группой гексагональных микродоменов, расположенных на одной линии, в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 4,0 мол. % в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез)



Рис. П118. Линии «кометообразных» доменных структур, образованных группами гексагональных микродоменов, расположенных на одной линии, в кристалле LiNbO<sub>3</sub> : Mg ([MgO] ≈ 4,7 мол. % в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез). *Примечание*. Линии «кометообразных» доменных структур могут иметь как прямолинейную, так и дугообразную форму



Рис. П119. Доменные структуры фрактального типа, состоящие из цепочек гексагональных микродоменов размером ~ 1-2 мкм, на фоне несформированного овального микродомена размером ~ 25 мкм в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 5 мол. % в кристалле, совместный твердофазный синтез, после TO, Z-срез). Примечание. Условное название рисунка «Египетский глаз»



Рис. П120. Прорастание цепочек микродоменов от границы макродомена в процессе поляризации кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] ≈ 4,7 мол. % в кристалле, прямое легирование, в процессе ВТЭДО, Z-срез)





Рис. П121. Микроструктура кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([ZnO] = 6,16 мол. % в кристалле, гомогенное легирование, после TO, Z-срез)

Рис. П122. Микроструктура кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([ZnO] = 6,12 мол. % в кристалле, гомогенное легирование, после TO, Z-срез)



Рис. П123. Микроструктура кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([ZnO] = 5,84 мол. % в расплаве, прямое легирование, после TO, Z-срез). Примечание. Условное название рисунка «Комар»



Рис. П124. Микроструктура кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([ZnO] = 3,43 мол. % в кристалле, прямое легирование, после TO, Z-срез). Примечание. Условное название рисунка «Солнышко»



Рис. П125. Прорастание положительного макродомена цепочками положительных микродоменов в глубь отрицательного макродомена в кристалле LiNbO<sub>3</sub> : Mg ([MgO] = 4,9 мол. % в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез)



Рис. П126. Прорастание отрицательного макродомена отдельными иглообразными микродоменами в глубь положительного макродомена в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Gd ([Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] ≈ 0,14 мол. % в кристалле, гомогенное легирование, после ВТЭДО, Z-срез)



Рис. П127. Проявление тонкой структуры доменной границы между положительным и отрицательным доменами в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] = 4 мол. % в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез)



Рис. П128. Проявление тонкой структуры положительного микродомена сложной формы на фоне отрицательного макродомена в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] = 3,17 мол. % в кристалле, прямое легирование, после TO, Z-срез)





Рис. П129. «Растворение» остаточного отрицательного домена в матрице положительного макродомена при поляризации кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Mg : Fe ([MgO] ≈ 5,23 мол. %, [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 0,005 мол. % в кристалле, гомогенное легирование, в процессе ВТЭДО, Z-срез)

Рис. П130. Макродоменная структура с прорастанием цепочек микродоменов противоположного знака в кристалле LiNbO<sub>3</sub>: Mg ([MgO] = 4,9 мол. % в кристалле, прямое легирование, в процессе ВТЭДО, Z-срез)



Рис. П131. Прорастание цепочек микродоменов противоположного знака в процессе поляризации кристалла LiNbO<sub>3</sub>: Zn ([ZnO] = 6,16 мол. % в расплаве, прямое легирование, в процессе ВТЭДО, Z-срез). Измерения выполнены в темном поле. *Примечание*. Условное название рисунка «Амебы первобытного океана»

Подавляющее большинство исследованных в настоящей работе кристаллов выращены на ростовом участке лаборатории материалов электронной техники (лаборатория № 25) ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН под руководством Ю. А. Серебрякова и И. В. Бирюковой.

Изложены результаты оригинальных исследований авторов в области изучения ростовой и технологической дефектной структуры реальных кристаллов ниобата лития (LiNbO<sub>3</sub>) различного химического состава. Показано, что количество и конфигурация дефектов зависит от термодинамических особенностей процесса кристаллизации и, соответственно, от типа исходных компонентов и способа синтеза шихты, тепловых и кинетических условий выращивания, термической предыстории расплава и его химического состава, а в случае легированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub> — и от способа легирования.

Атлас представляет несомненный интерес для инженернотехнических работников, аспирантов, магистрантов, преподавателей, научных сотрудников, специализирующихся в области выращивания кристаллов и технологии кристаллических материалов, материаловедения и исследования строения оксидных твердотельных материалов электронной техники, оптики различного назначения, лазерной, интегральной и нелинейной оптики.

