

## СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ , ВЫРАЩЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРЯМОГО И ГОМОГЕННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

© 2020 г. М. Н. Палатников<sup>1,\*</sup>, Н. В. Сидоров<sup>1</sup>, А. В. Кадетова<sup>1</sup>, Л. А. Алешина<sup>1,2</sup>,  
Н. А. Теплякова<sup>1</sup>, И. В. Бирюкова<sup>1</sup>, О. В. Макарова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева  
ФИЦ “Кольский научный центр РАН”, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

\*E-mail: palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

Поступила в редакцию 09.03.2018 г.

После доработки 01.04.2019 г.

Принята к публикации 03.04.2019 г.

Проведены сравнительные исследования оптической и структурной однородности кристалла  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава и кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  ( $[\text{ZnO}] \approx 5.4\text{--}6.4$  мол. % в расплаве), выращенных из шихты различного генезиса. Показано, что большей общей структурной и оптической однородностью обладают кристаллы  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ , полученные методом прямого твердофазного легирования, при условии высокой однородности состава кристалла вдоль оси роста. При общей высокой структурной однородности на масштабном уровне 10–500 мкм кристаллы  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  гомогенного легирования на микронном и субмикронном уровне обладают худшей оптической и структурной однородностью, чем кристаллы  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  прямого легирования.

DOI: 10.31857/S002347612001018X

### ВВЕДЕНИЕ

Кристалл ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) — центр притяжения интересов специалистов интегральной и нелинейной оптики [1, 2]. Интерес к кристаллам  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  обусловлен их высокой стойкостью к оптическому повреждению [3–9].

Легирование часто приводит к повышению оптической и структурной неоднородности кристаллов [10]. Так, методом атомно-силовой микроскопии в сильно легированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  были обнаружены периодические наноразмерные структуры фрактального типа с шагом 5–500 нм. Поскольку периодическое разбиение происходит в направлении как параллельном, так и перпендикулярном полярной оси, в кристалле возникают периодические структурные образования с характерными размерами 5–500 нм [10]. В сильно легированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  формируются полярные кластеры, образованные локализованными вдоль полярной оси точечными примесными и собственными дефектами [2].

В [11] сообщалось о влиянии способа легирования на особенности структуры и свойства кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ . При этом кристаллы  $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$  с близкими концентрациями легирующей добавки, выращенные при разных спосо-

бах легирования, имели заметные различия в тонких особенностях структуры, оптических и физико-химических характеристиках [11].

Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию оптической и структурной однородности кристалла  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава и серии кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  ( $[\text{ZnO}] \approx 5.4\text{--}6.4$  мол. % в расплаве), выращенных методом Чохральского из шихты, полученной при гомогенном легировании цинком или магнием пентаоксида ниобия ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), и из шихты, полученной путем прямого твердофазного легирования.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гранулированная шихта ниобата лития для выращивания кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного и  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  (№ 1–3) прямого и гомогенного легирования получена из смесей  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--ZnO--Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{ZnO--Li}_2\text{CO}_3$ . Для сравнительного исследования спектров поглощения также были использованы кристаллы гомогенного легирования  $\text{LiNbO}_3 : \text{MgO}$  ( $[\text{MgO}] = 5.4$  мол. %) и  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  ( $[\text{ZnO}] = 6.36$  мол. %), полученные с использованием шихты, синтезированной из

**Таблица 1.** Концентрации цинка в расплаве  $C_p$ , верхней  $C_b$  и нижней  $C_n$  частях выращенного кристалла  $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ 

Кристалл	Способ легирования	$C_p$ , мол. %	$C_b$ , мол. %	$\Delta C = C_b - C_n$ , мол. %	$K_p$
1	прямое	6.1	4.5	0.1	0.77
2	прямое	6.4	4.55	-0.6	0.71
3	гомогенное	5.4	4.8	-0.07	0.89

смесей  $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{MgO}-\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{ZnO}-\text{Li}_2\text{CO}_3$  соответственно.

Кристаллы  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ,  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  и  $\text{LiNbO}_3 : \text{MgO}$  диаметром 40 мм и длиной цилиндрической части ~38–40 мм выращены методом Чохральского в направлении полярной оси [001]. Выращивание проводили со скоростью перемещения ~1.1 мм/ч и скоростью вращения ~14 об./мин. Величина осевого градиента составляла ~1 град/мм. Более подробно методика выращивания сильно легированных кристаллов ниобата лития описана в [11].

Выращенные кристаллы были монодоменизированы методом высокотемпературного электродиффузионного отжига путем приложения постоянного электрического поля при охлаждении кристалла в температурном интервале ~1513–1173 К. Контроль степени монодоменистости осуществляли методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля ( $d_{33\text{ст}}$ ) кристаллической були.

Методом прямого твердофазного легирования, заключающегося в синтезе шихты ниобата лития из смеси  $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZnO}-\text{Li}_2\text{CO}_3$ , были выращены кристаллы  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  № 1, 2, а методом гомогенного легирования – кристаллы  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  № 3,  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  ( $[\text{ZnO}] = 6.36$  мол. %) и  $\text{LiNbO}_3 : \text{MgO}$  ( $[\text{MgO}] = 5.4$  мол. %). Метод гомогенного легирования основан на введении легирующей добавки в  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  на стадии его выделения из высокочистых ниобийсодержащих растворов [11, 12]. Полученные при этом легированные пентаоксиды  $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{ZnO}$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{MgO}$  использовали как компонент при синтезе шихты из смесей  $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{ZnO}-\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{MgO}-\text{Li}_2\text{CO}_3$  [12]. Анализ контрольных проб из партий прекурсоров  $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{ZnO}$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{MgO}$  методом атомно-эмиссионной спектроскопии на приборе ISPE-9000 Shimadzu показал очень хорошую воспроизводимость соотношения основных компонентов ( $\text{Nb}/\text{Zn}$  и  $\text{Nb}/\text{Mg}$ ).

Концентрацию легирующей добавки в кристаллах  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  определяли путем анализа пластин, срезанных с верхней (конусной –  $C_b$ ) и нижней (торцевой –  $C_n$ ) частей були. Анализ со-

держания цинка и магния проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии (спектрометр ICPS-9000 фирмы Shimadzu) с точностью  $\pm 0.1$  мол. %.

Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  № 1–3 определены концентрации  $\text{ZnO}$  в расплаве ( $C_p$ ),  $C_b$ ,  $C_n$ , параметр  $\Delta C = C_b - C_n$  и величина коэффициента распределения  $K_p = C_{\text{кр}}/C_p$  ( $C_{\text{кр}}$  – концентрация примеси в твердой фазе), табл. 1.

Кристаллы  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  № 1–3 также исследовали методами рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), которые подтвердили их однофазность. Рентгенографические измерения выполняли на установке ДРОН-6 в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении, монохроматор из пиролитического графита был установлен в первичных лучах. Рентгенограммы регистрировали в интервале углов рассеяния  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $145^\circ$ . Шаг счетчика в областях отражений составлял  $0.02^\circ$ , в областях фона –  $0.2^\circ$ . Спектры КРС возбуждали линией 514.5 нм аргонового лазера Spectra Physics (модель 2018-RM) и регистрировали спектрографом T64000 производства фирмы Horiba Jobin Yvon с использованием конфокального микроскопа. Обработка спектров проведена с использованием пакета программ HoribaLabSpec 5.0 и Origin 8.1.

Образцы для исследования спектров пропускания, мозаичной структуры и коноскопических картин вырезали в форме параллелепипедов (размеры  $\sim 8 \times 7 \times 6$  мм<sup>3</sup>), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  ( $Z$  – полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов для исследования спектров пропускания и коноскопических картин тщательно полировали.

Контроль оптической однородности и структурных искажений в кристаллах  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  осуществляли методом лазерной коноскопии в сильно расходящихся пучках лазерного излучения, позволяющих наблюдать коноскопические картины большого масштаба и высокого разрешения [13]. Это особенно актуально для сильно легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  вследствие возможности неравномерного вхождения легирующей примеси в структуру [14]. Коноскопические картины регистрировали при излучении ла-

зерна Nd : YAG (MLL-100) ( $\lambda_0 = 532$  нм) мощностью  $P = 1$  и 90 мВт. Спектры оптического пропускания кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  изучали с использованием спектрофотометра СФ-256 УВИ.

Исследования макро- и микродефектной структуры кристаллических пластин  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  Z-ориентации проводили с помощью системы анализа изображения “Thixomet” [15], включающей в себя оптический микроскоп Axio Observer.D1m фирмы “Carl Zeiss”, состыкованный через цифровую видеокамеру PixeLink PL-B774U с компьютером, оснащенный программой “Thixomet-PRO”. Кристаллические пластины  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  предварительно шлифовали, полировали и травили при комнатной температуре в течение 20 ч в смеси минеральных кислот  $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1 : 3$ .

Для расчета характеристик мозаичной структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  использовали метод моментов [16–18]. Дифракционные картины регистрировали на экваториальном дифрактометре в геометрии  $\theta-2\theta$  в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении как с вращением, так и без вращения образца. От трех взаимно перпендикулярных плоскостей кристаллов ( $XZ$ ,  $XY$ ,  $YZ$  в ортогональной системе координат) были зарегистрированы отражения (300), (006), (0012), (110), (220), (330) соответственно. Из анализа формы профиля рентгенограмм, полученных без вращения образцов, оценивали углы разориентировки блоков. Расчеты средних размеров блоков и величин микроискажений проводили методом моментов [16–18] из рентгенограмм, полученных с вращением образца.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены коноскопические картины кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  № 1–3, полученные при мощности излучения  $P = 1$  и 90 мВт. При малой мощности лазерного излучения искажения коноскопических картин связаны только с композиционной и структурной неоднородностью кристаллов, например вследствие неравномерного вхождения легирующего компонента в структуру в процессе роста кристалла. Изменения коноскопических картин, появляющиеся дополнительно при увеличении мощности лазерного излучения, дают информацию об изменениях структуры, вызванных воздействием лазерного излучения и эффектом фоторефракции.

Коноскопическая картина, полученная для кристалла 1 (рис. 1а), при  $P = 1$  мВт имеет признаки аномальной оптической двуосности. Зарегистрировано просветление в центральной части “мальтийского креста”, углы между его ветвями отличны от  $90^\circ$ , изохромы приобретают форму эллипсов. Подобные искажения коноскопической картины связаны с относительно небольшой структурной неоднородностью кристалла 1,

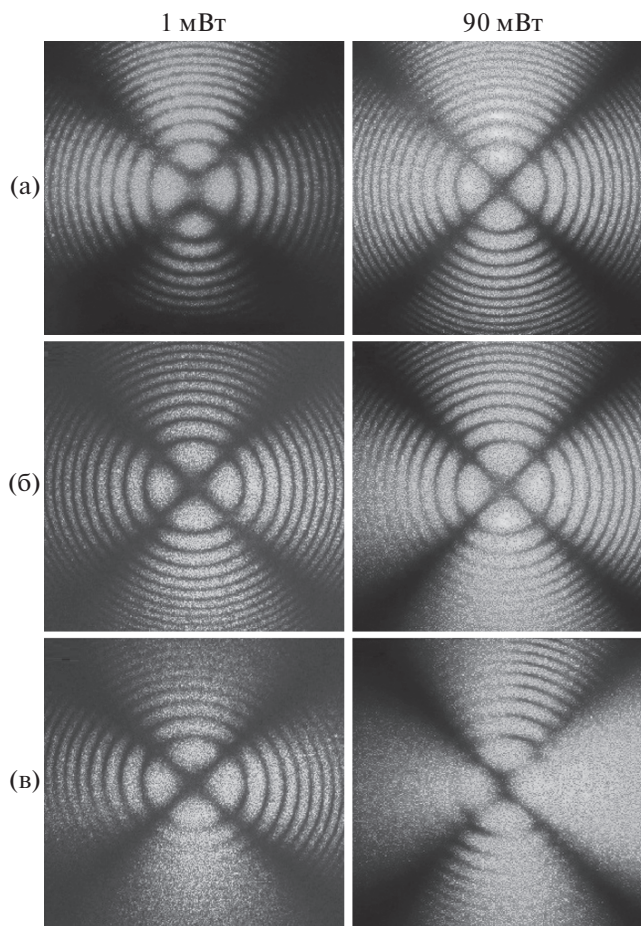


Рис. 1. Коноскопические картины кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  № 1–3 (а, б, в соответственно);  $\lambda = 532$  нм,  $P = 1$  и 90 мВт.

которая, по-видимому, не связана с неоднородностью вхождения легирующей примеси, поскольку для этого кристалла величина  $\Delta C$  незначительна (табл. 1). При увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт получена практически стандартная коноскопическая картина одноосного кристалла, свидетельствующая о повышении оптической однородности образца и его хорошем оптическом качестве. Очевидно, что в кристалле 1 при увеличении мощности излучения происходит лазерный отжиг (“залечивание”) дефектов.

Коноскопические картины кристалла 2 (рис. 1б) как при мощности излучения 1 мВт, так и при 90 мВт близки к стандартным для одноосного кристалла. В то же время деформация в области ветвей “мальтийского” креста и некоторая размытость изображения указывают на наличие оптической неоднородности, связанной, по-видимому, с неоднородностью вхождения легирующей примеси в кристалл (табл. 1). Повышенная неоднородность вхождения примеси в кристалл 2 по сравнению с кристаллом 1 обусловлена боль-

**Таблица 2.** Структурные характеристики кристалла  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава и кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ , рассчитанные по отражениям (300); (006), (0012); (110), (220) и (330)

Кристаллографическое направление [100]. Отражение (300) от плоскости кристалла $XZ$				
Образец	Конгруэнтный $\text{LiNbO}_3$	$\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$		
		1	2	3
$d_{300}, \text{Å}$	1.4842(3)*	1.485(1)	1.4848(4)	1.4849(5)
$(\langle D_{100} \rangle), \text{Å}$	эталон	849	4594	2238
$\alpha'_{\min}$	0.071	3.6	2.4	1.8
$\alpha'_{\max}$		19.2	21	20.4
Кристаллографическое направление [001]. Отражения (006) и (0012) от плоскости $XY$				
Образец	Конгруэнтный $\text{LiNbO}_3$	$\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$		
		1	2	3
Направление (001) от плоскости кристалла $XY$				
$d_{006}, \text{Å}$	2.307(3)	2.308(2)	2.310(1)	2.311(1)
$d_{0012}, \text{Å}$	1.1545(4)	1.1547(3)	1.1549(2)	1.1553(2)
$(\langle D_{001} \rangle), \text{Å}$	эталон	1520	1740	1550
$\alpha'_{\min}$		1.8–2.4	2.4	2.4
$\alpha'_{\max}$		10.2–12.0	4.8–15.0	7.2–29.4
Кристаллографическое направление [110]. Отражения (110), (220) и (330) от плоскости $YZ$				
Образец	Конгруэнтный $\text{LiNbO}_3$	$\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$		
		1	2	3
Направление (110) от плоскости кристалла $YZ$				
$d_{110}, \text{Å}$	2.5707(3)	2.5686(4)*	2.5715(3)	2.5768(2)
$d_{220}, \text{Å}$	1.2863(5)	1.2865(3)	1.2868(2)	1.2863(3)
$d_{330}, \text{Å}$	0.8581	0.8584	0.8585	0.8584
$(\langle D_{110} \rangle), \text{Å}$	эталон	927	938	766
$\alpha'_{\min}$		2.4–3.0	3.0–3.6	2.4–3.6
$\alpha'_{\max}$		8.4–12.0	12.6	12.6–20.2

\* В скобках указана погрешность в последней значащей цифре.

шей концентрацией примеси в расплаве и ее приближением к основному концентрационному порогу, в области которого дефектность кристалла  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  повышается [19].

Для кристалла 3 коноскопические картины имеют значительные аномалии (рис. 1в). При мощности излучения 1 мВт получена коноскопическая картина одноосного кристалла, однако в нижней полуплоскости картина размыта, ее детали становятся неразличимыми. При излучении 90 мВт искажения коноскопической картины усиливаются. Появляются явные признаки аномальной оптической двуосности: «мальтийский» крест вытянут в вертикальном направлении, изохромы имеют вид эллипсов. Ветви «мальтийского» креста также деформированы. Деформация коноскопической картины связана с большей

рассеивающей способностью и фоторефрактивной чувствительностью этого кристалла. То есть при использовании гомогенного легирования при общей высокой композиционной однородности ( $\Delta C = -0.07$  мол. %  $\text{ZnO}$ , табл. 1) вырастают кристаллы  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  худшего оптического качества, чем при использовании прямого легирования.

Для оценки мозаичной структуры был проведен анализ полученных рентгенограмм. В табл. 2 приведены результаты расчета средних размеров блоков  $(\langle D_{100} \rangle), (\langle D_{001} \rangle), (\langle D_{110} \rangle)$  в кристаллографических направлениях [100], [001], [110] для кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  № 1–3. Расчет среднего размера блоков проводили методом моментов [16–18]. В табл. 2 также представлены рассчитанные значения межплоскостных расстоя-

**Таблица 3.** Рассчитанные значения периодов решетки  $a$ ,  $c$  кристалла  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава и кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  № 1–3

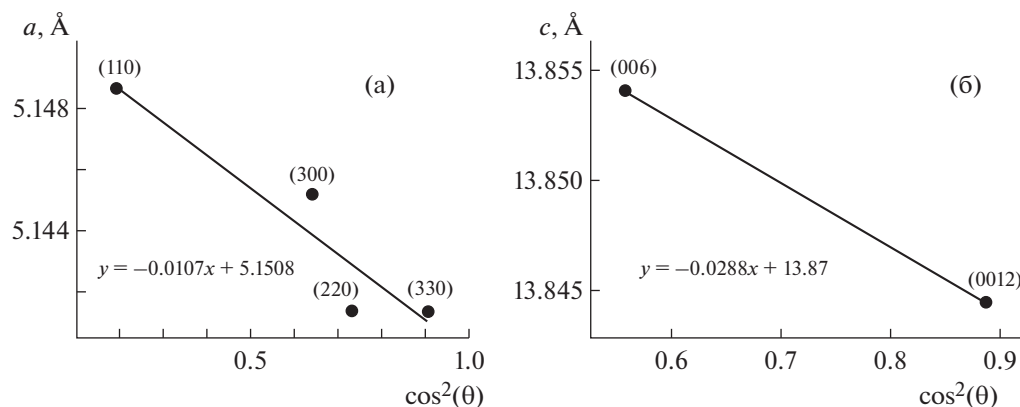
Направление	Период	Конгруэнтный $\text{LiNbO}_3$	$\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$		
			1	2	3
[110], [100]	$a$ , Å	5.151(2)*	5.155(1)	5.153(1)	5.148(2)
[001]	$c$ , Å	13.87(3)	13.87(2)	13.86(1)	13.86(2)

\* В скобках указана погрешность в последней значащей цифре.

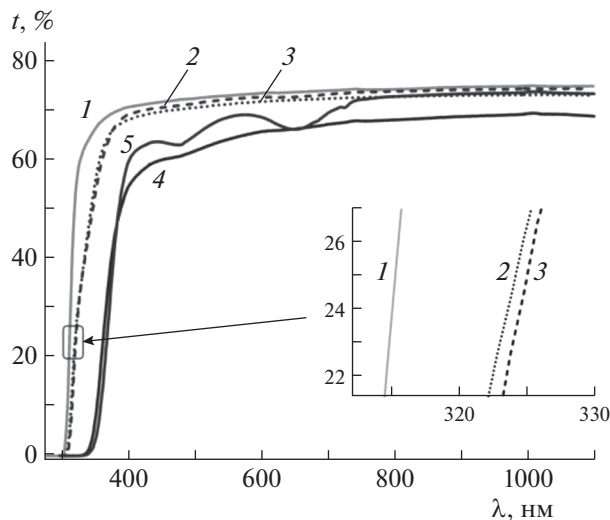
ний  $d_{300}$ ,  $d_{006}$ ,  $d_{0012}$ ,  $d_{110}$ ,  $d_{220}$ ,  $d_{330}$  и значения максимальной и минимальной разориентировки блоков ( $\alpha_{\min}^\circ$ ,  $\alpha_{\max}^\circ$ ) в направлениях [100], [001] и [110]. Из анализа данных табл. 2 можно видеть, что в кристаллах 1–3 размер блоков в направлении [001] практически в 2 раза превышает соответствующий размер блока в направлении [110]. В направлениях [100] и [001] при увеличении концентрации цинка в кристаллах  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  независимо от способа легирования размер блоков увеличивается. Причем в направлении [100] это увеличение весьма существенно. Максимальное значение размера блоков в направлении [100] достигается в кристалле 2:  $\langle\langle D_{100} \rangle\rangle = 4594$  Å. Из всех исследованных кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  размер блоков по всем кристаллографическим направлениям максимален для кристалла 2. В то же время можно констатировать, что в направлениях [001] и [110] размеры блоков для всех кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  различаются в меньшей степени, а для направления [100] – в большей. Структурно однородными считаются кристаллы, в которых размер блоков в любом кристаллографическом направлении одинаков, а угол разориентировки блоков составляет не более  $\sim 20^\circ$ . С точки зрения размера блоков наименьшей пространственной анизотропией обладает кристалл 1 –  $\langle\langle D_{100} \rangle\rangle : \langle\langle D_{001} \rangle\rangle : \langle\langle D_{110} \rangle\rangle \approx 1 : 1.8 : 1.1$ . Кристалл 2 по этому параметру обладает наибольшей пространственной

анизотропией –  $\langle\langle D_{100} \rangle\rangle : \langle\langle D_{001} \rangle\rangle : \langle\langle D_{110} \rangle\rangle \approx 4.9 : 1.86 : 1$ , а кристалл 3 по уровню структурной однородности занимает некое промежуточное положение –  $\langle\langle D_{100} \rangle\rangle : \langle\langle D_{001} \rangle\rangle : \langle\langle D_{110} \rangle\rangle \approx 2.9 : 2 : 1$ . Минимальная разориентировка блоков  $\alpha_{\min}$  для всех исследованных кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  примерно одинакова. Максимальная разориентировка  $\alpha_{\max}$  в направлении [100] также почти одинакова, слегка возрастает с увеличением концентрации цинка. В целом разориентировка блоков максимальна в кристалле 3. Для этого кристалла во всех кристаллографических направлениях  $\alpha_{\max} > 20^\circ$ . Наименьшая разориентировка блоков наблюдается в кристалле 1. Отметим, что локальные искажения, которые вносят катионы цинка в структуру, не приводят к флуктуациям межплоскостных расстояний, т.е. не приводят к микронапряжениям в кристаллах  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ . Это подтверждается и отсутствием заметных флуктуаций параметров решетки кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  (табл. 3).

Параметры решетки определяли методом экстраполяции полученных дифракционных картин. Период  $a$  определяли по значениям межплоскостных расстояний, рассчитанных из углов рассеяния для отражений (110), (220), (330), (300), период  $c$  – по значениям межплоскостных расстояний, рассчитанных из углов рассеяния для отражений (006), (0012) (табл. 3). На рис. 2 пред-



**Рис. 2.** Пример расчета периодов элементарной ячейки  $a$  (а) и  $c$  (б) кристалла  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава и кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  методом экстраполяции.



**Рис. 3.** Спектры пропускания  $t(\lambda)$  образцов кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  № 1–3 толщиной 3 мм (1–3) и образцов кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  № 2, 3 толщиной 40 мм (4, 5). На вставке приведены фрагменты спектров пропускания кристаллов 1–3 толщиной 3 мм.

ставлены типичные экстраполяционные зависимости. Рассчитанные методом экстраполяции значения периодов  $c$ ,  $a$  (табл. 3) хорошо согласуются с данными для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  в пределах погрешности эксперимента [1].

Априори нельзя однозначно сказать, как размеры блоков и их разориентировка повлияют на макроскопические физические свойства кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ , тем более, что эти свойства могут существенно зависеть от кристаллографического направления. В то же время результаты рентгеноструктурных исследований хорошо коррелируют с данными лазерной коноскопии. Наибольшей пространственной анизотропией мозаичной структуры (субструктуры) обладают кристаллы  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  № 2 и 3. При этом разориентировка блоков максимальна в кристалле 3, а наиболее структурно однороден кристалл 1 (табл. 2).

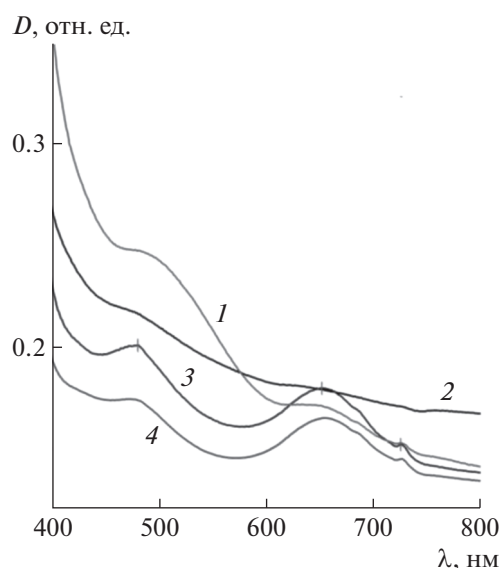
Лазерная коноскопия также свидетельствует о наиболее высокой оптической однородности и хорошем оптическом качестве кристалла 1 (рис. 1а), в котором при увеличении мощности лазерного излучения происходит существенное увеличение резкости коноскопической картины. Коноскопическая картина кристалла 2 (рис. 1б) указывает на большую дефектность по сравнению с кристаллом 1. Таким образом, результаты коноскопических исследований указывают на большую оптическую неоднородность кристалла 2 по сравнению с кристаллом 1.

Коноскопические картины кристалла 3 (рис. 1в) имеют более значительные аномалии. Таким об-

разом, кристалл 3 содержит большее количество дефектов структуры, чем кристаллы 1, 2.

Этот вывод подтверждается результатами исследования спектров пропускания (поглощения) кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ . На рис. 3 представлены спектры пропускания кристаллов 1–3 различной толщины. Поскольку спектры пропускания отражают информацию об оптических характеристиках кристалла на всем пути следования светового луча, увеличение толщины исследуемого образца часто позволяет проявиться тем элементам дефектной структуры, которые не наблюдаются при исследовании сравнительно тонких пластин. Так, на рис. 3 спектры 1–3 образцов одинаковой толщины 3 мм различаются мало. При этом по уровню пропускания все три спектра близки, хотя для кристалла 1 уровень пропускания несколько выше (кривая 1). Наиболее сдвинут в ультрафиолетовую область спектра край поглощения кристалла 1, в меньшей степени – кристалла 2 и в наименьшей степени – кристалла 3. При этом разница положения краев поглощения кристаллов 2, 3 незначительна и составляет  $\sim 2$  нм при толщине образцов 3 мм (рис. 3, вставка). Положение края поглощения в спектрах кристаллов 1–3 определяли из аппроксимирующей прямой  $\lambda = gy + \lambda_0$  (где  $\lambda$  – длина волны,  $y$  – процент пропускания) к кривой пропускания. По угловому коэффициенту  $g$  определяли крутизну подъема спектра в область пропускания, которая может служить мерой сравнения степени дефектности и оптической однородности кристаллов. Угол наклона спектра пропускания (крутизна подъема спектра в область прозрачности) кристалла 1 заметно больше ( $\sim 4.3^\circ$ ), чем у спектров кристаллов 2 ( $\sim 2.5^\circ$ ) и 3 ( $\sim 2.5^\circ$ ), что свидетельствует о том, что кристалл 1 обладает существенно более высокой оптической и структурной однородностью (рис. 3, вставка).

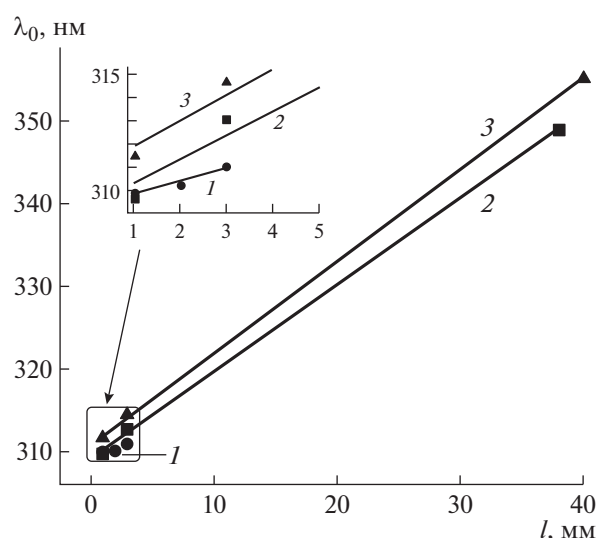
При большей толщине образцов кристаллов 2, 3 их спектры пропускания существенно различны (рис. 3, кривые 4, 5). Для композиционно неоднородного ( $\Delta C = -0.6$  мол. %  $\text{ZnO}$ , табл. 1) кристалла 2 прямого легирования уровень структурной и оптической неоднородности (“накопленной дефектности”) при пути светового луча в кристалле толщиной 40 мм приводит к снижению прозрачности во всем исследованном интервале длин волн (рис. 3, кривая 4). В то же время для структурно и оптически неоднородного, но композиционно более однородного ( $\Delta C = -0.07$  мол. %  $\text{ZnO}$ , табл. 1) кристалла 3 “накопленная дефектность” приводит к появлению полос поглощения вблизи  $\sim 481$  и  $\sim 652$  нм (рис. 3, кривая 5), что свидетельствует об ином преобладающем типе заряженных электронных структурных дефектов, чем в сравнительно композиционно неоднородном кристалле 2 прямого легирования (рис. 3, кривые 4



**Рис. 4.** Спектры поглощения  $D(\lambda)$  ( $D$  – коэффициент поглощения) кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{MgO}$  и  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  прямого и гомогенного легирования: 1 –  $\text{LiNbO}_3 : \text{MgO}$  ( $[\text{MgO}] = 5.4$  мол. %) гомогенного легирования, 2 –  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  № 2 прямого легирования, 3 –  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  № 3 гомогенного легирования, 4 – кристалл  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  ( $[\text{ZnO}] = 6.36$  мол. %) гомогенного легирования.

и 5, табл. 1). Отметим, что наличие полос поглощения вблизи  $\sim 480$  и  $\sim 650$  нм в отличие от кристаллов прямого легирования присуще всем гомогенно легированным кристаллам  $\text{LiNbO}_3$  независимо от концентрации и типа легирующей добавки (рис. 4). Кроме того, в гомогенно легированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  наблюдается слабая полоса поглощения вблизи  $\sim 726$  нм (рис. 4, кривые 1, 3, 4).

Используя зависимость от толщины образца края поглощения  $\lambda_0$ , определенного при исследовании спектров пропускания одного и того же кристалла, можно провести качественную оценку уровня дефектности и степени пространственной неоднородности сильно легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . При этом по спектрам пропускания рассчитываются значения краев поглощения и строится зависимость  $\lambda_0 = f(l)$ , где  $l$  – толщина об-



**Рис. 5.** Зависимость положения края поглощения ( $\lambda_0$ ) от толщины ( $l$ ) образцов кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ : № 1 (1), 2 (2), 3 (3). На вставке фрагмент зависимости  $\lambda_0 = f(l)$  кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  № 1–3.

разца (рис. 5). Далее проводится линейная аппроксимация зависимости  $\lambda_0 = f(l)$ , угол наклона которой графически демонстрирует уровень дефектности и степень пространственной неоднородности кристалла: чем больше угол наклона, тем менее пространственно однороден кристалл. Этот весьма наглядный параметр для сравнения структурной и оптической однородности в серии кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  показывает, что наилучшей структурной и оптической однородностью обладает кристалл 1, а наихудшей – кристалл 3, имеющий наибольший угол наклона зависимости  $\lambda_0 = f(l)$  (рис. 5, табл. 4).

Сравнительное исследование микроструктуры образцов кристаллов 1–3 с помощью оптической микроскопии показало, что дефектность кристаллов сильно зависит от рассматриваемого масштабного уровня. Для количественной оценки дефектности была использована методика, описанная в [11, 20]. Методика состоит в построении панорамного изображения поверхности кристалла, математической обработке изображения с по-

**Таблица 4.** Край поглощения образцов кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  разной толщины и угол наклона  $k$  зависимости  $\lambda = kl + \lambda_0$

Кристалл $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$	$\lambda_0$ , нм Толщина образца 1 мм	$\lambda_0$ , нм Толщина образца 3 мм	$\lambda_0$ , нм Толщина образца 40 мм	$k$
1	$309.7 \pm 0.5$	$310.2 \pm 1.0$		0.55
2	$309.9 \pm 0.5$	$313.3 \pm 1.0$	$349 \pm 1.5$	1.05
3	$312.0 \pm 0.5$	$315.3 \pm 1.0$	$356 \pm 1.5$	1.11

**Таблица 5.** Параметры микроструктуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  в области размеров дефектов 10–500 мкм по данным оптической микроскопии

Кристалл $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$	$\rho, \text{мм}^{-2}$	$d_{\text{ср}}, \text{мкм}$	$s, \%$
1	$210 \pm 3.0$	$44 \pm 2.0$	0.21
2	$438 \pm 5.0$	$32 \pm 1.0$	0.45
3	$41 \pm 1.0$	$15 \pm 0.5$	0.018

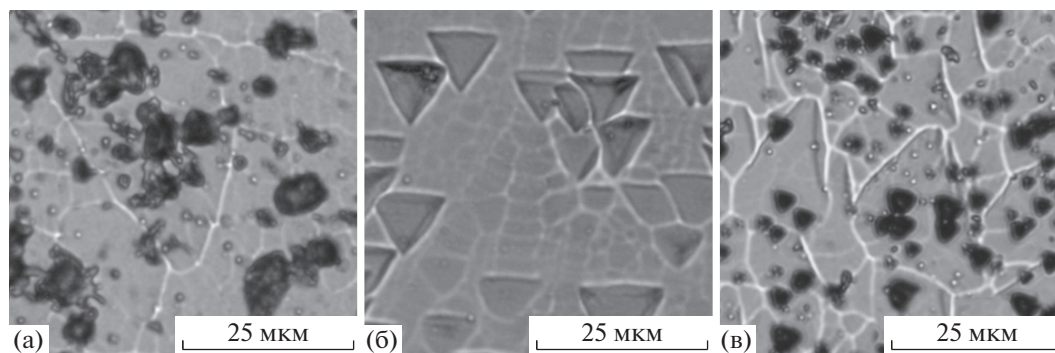
мощью системы “Тиксомет” и получении метрологических параметров. Это плотность дефектов ( $\rho, \text{мм}^{-2}$ ), средний диаметр этих дефектов ( $d_{\text{ср}}, \text{мкм}$ ) и относительная площадь, занимаемая дефектами ( $s, \%$ ). Результаты исследования  $Z^+$ -поверхности в области размеров дефектов 10–500 мкм показали, что кристалл 2, характеризующийся сильной композиционной неоднородностью, имеет наибольшие плотность дефектов и относительную площадь, занимаемую дефектами (табл. 1, табл. 5). Средний размер дефектов уменьшается в ряду кристаллов 1–3, причем кристалл 3 гомогенного легирования в этой области масштабов дефектов оказывается наименее макроскопически дефектным (табл. 5).

При исследовании дефектной структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  микронных и субмикронных размеров использовали понятия и терминологию, описанные в [19, 21]. При больших увеличениях в кристаллах  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  проявляется субструктура в виде “сетки”, а также треугольных, шестиугольных и нечетко оформленных структурных элементов (рис. 6). “Сетка” – субструктура легированного кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , т.е. совокупность отдельных, слегка разориентированных блоков (областей) с размерами порядка тысяч межатомных расстояний. Такая субструктура, по-видимому, соответствует кластерам, возможность формирования которых в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  показана методами компьютерного моделирования в [22]. В зависимости от химического

состава, термической и электротермической предыстории легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  форма и размер кластеров могут иметь различный вид от слабо проявленного до четко ограненного [19, 21]. Как известно, малоугловые границы в кристалле образованы дислокациями [23]. Это означает, что субструктурная “сетка” образована дислокациями, расположенными определенным образом, и, поскольку сами дислокации являются совокупностью структурных дефектов, вид субструктурной “сетки” в известной степени характеризует общее структурное совершенство кристалла [23]. То есть слабо проявленная граница “сетки” свидетельствует о более высоком структурном совершенстве кристалла, а наличие хорошо огранных ячеек “сетки” – о ярком проявлении ячеистой субструктуры.

При исследовании микронной и субмикронной дефектной структуры кристаллов 1–3 были зафиксированы “сетки” с разной четкостью огранных ячеек (рис. 6). Субструктура кристаллов 1, 3 состоит из ячеек различных форм и размеров от ~1–7 мкм. У кристалла 3 “сетка” имеет сплошные и четкие границы. Кроме того, кристаллы 1, 3 содержат нечетко оформленные структурные элементы размером ~0.5–2.0 мкм (рис. 6а, 6в). По-видимому, это области с повышенной сегрегацией примеси. Они имеют когерентные или полукogerентные границы с основной кристаллической матрицей и проявляются лишь при травлении. При общем отсутствии четкой формы этих структурных элементов у кристалла 1 форма ближе к гексагональной, а у кристалла 3 – к треугольной (рис. 6а, 6в). В [19, 21] отмечено, что наличие на картинах травления кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  структурных элементов с осью симметрии шестого порядка свидетельствует о более высоком общем структурном совершенстве. Таким образом, кристалл 1 в области микронных и субмикронных масштабов обладает более совершенной структурой, чем кристалл 3.

Кристалл 2 обладает наименее сформированной субструктурой со сравнительно малым раз-



**Рис. 6.** Микроструктура поверхностей травления кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ : № 1 (а), 2 (б), 3 (в);  $Z$ -ориентация.



мером ячеек (до ~5 мкм). В то же время отдельные ячейки имеют треугольную форму размером до 9 мкм и располагаются как локально, так и группами (рис. 6б). В кристалле 2 наличие хорошо оформленных треугольных элементов и их скоплений увеличивает объем субграниц, что закономерно снижает его общее структурное совершенство.

Таким образом, кристалл 3, имеющий в области масштаба дефектов 10–500 мкм наилучшую макроскопическую структурную однородность (табл. 5), на уровне микронных и субмикронных размеров обладает наибольшей дефектностью, поскольку имеет субструктурную “сетку” со сплошными и четкими границами, а форма отдельных структурных образований с размером от ~0.5 до 2.0 мкм приближена к треугольной (рис. 6в). Это подтверждает результаты проведенных рентгеноструктурных и оптических исследований.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами лазерной коноскопии, оптической спектроскопии, оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа (использован метод моментов) проведены сравнительные исследования оптической и структурной однородности кристалла  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава и кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  ( $[\text{ZnO}] \approx 5.4\text{--}6.4$  мол. % в расплаве), выращенных из шихты различного генезиса.

Методами лазерной коноскопии показано, что при общей высокой композиционной однородности кристалл  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  гомогенного легирования имеет худшее оптическое качество, чем кристаллы  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  прямого легирования.

Результаты рентгеноструктурных исследований хорошо коррелируют с данными лазерной коноскопии. Так, пространственная анизотропия мозаичной структуры (субструктуры) и разориентировка блоков максимальны в кристалле  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  гомогенного легирования. Наиболее структурно однороден кристалл  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  прямого легирования ( $[\text{ZnO}] \approx 6.1$  мол. % в расплаве).

Исследования кристаллов методом оптической микроскопии показали, что дефектность кристаллов существенно зависит от рассматриваемого масштабного уровня. При этом кристалл  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  гомогенного легирования имеет в области масштаба дефектов ~10–500 мкм наилучшую макроскопическую структурную однородность, а на уровне микронных и субмикронных размеров обладает наибольшей дефектностью структуры.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант

№ 18-03-00231-а) Минобрнауки РФ в рамках государственного задания по теме АААА-А18-118022190125-2.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьминов Ю.С. Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики. М.: Наука, 1975. 223 с.
2. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н. и др. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
3. Волк Т.Р., Рубинина Н.М. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 4. С. 1192.
4. Schlarb U., Woehlecke M., Gather B. et al. // Opt. Mater. 1995. V. 4. P. 791.
5. Черная Т.С., Волк Т.Р., Верин И.А. и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 612.
6. Zhang Y., Xu Y.H., Li M.H., Zhao Y.Q. // J. Cryst. Growth. 2001. V. 233. P. 537.
7. Abdi F., Aillerie M., Fontana M. et al. // Appl. Phys. B. 1999. V. 68. P. 795.
8. Zhao L., Wang X., Wang B. et al. // Appl. Phys. B. 2004. V. 78. № 6. P. 769.
9. Aillerie M., Bourson P., Mostefa M. et al. // J. Phys.: Conference Series. 2013. V. 416. P. 012001.
10. Палатников М.Н., Щербина О.Б., Сидоров Н.В. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 5. С. 859.
11. Palatnikov M.N., Birukova I.V., Masloboeva S.M. et al. // J. Cryst. Growth. 2014. V. 386. P. 113.
12. Маслбоева С.М., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г. и др. // Изв. Санкт-Петербургского гос. технол. ин-та (технического ун-та). 2017. Т. 64. № 38. С. 34.
13. Пикуль О.Ю., Алексеева Л.В., Повх И.В. и др. // Изв. вузов. Приборостроение. 2004. № 12. С. 53.
14. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинин В.Т. // Докл. РАН. 2011. Т. 441. № 2. С. 209.
15. Kazakov A.A., Kiselev D.I. // Metallography, Microstructure and Analysis. 2016. V. 5. № 4. P. 294.
16. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 479 с.
17. Fingerland A. // Inst. Tech. Phys. Czech. Acad. Sci. Prague. 1960. V. 10. № 3. P. 233.
18. Mitra G.B. // J. Cryst. Process Technology. 2014. V. 4. P. 145.
19. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В. и др. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Апатиты: изд-во КНЦ РАН, 2017. 241 с.
20. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Маслбоева С.М. и др. // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 7. С. 765.
21. Палатников М.Н., Макарова О.В., Сидоров Н.В. Рост и технологические дефекты кристаллов ниобата лития различного химического состава. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2018. 89 с.
22. Воскресенский В.М., Стародуб О.Р., Сидоров Н.В. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 2. С. 213.
23. Эльбаум К. // Успехи физ. наук. 1963. Т. 79. № 3. С. 545.