

## Влияние электронного строения примеси на физические свойства, дефектную структуру и особенности технологии легирования кристаллов ниобата лития

© О.В. Макарова, М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, Н.В. Сидоров

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального исследовательского центра „Кольский научный центр РАН“, 184209 Апатиты, Россия  
e-mail: makarova@chemy.kolasc.net.ru

Поступило в Редакцию 9 июня 2018 г.

В окончательной редакции 25 декабря 2018 г.

Принято к публикации 10 апреля 2019 г.

Исследованы макро- и микроструктура легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , изучены спектры пропускания и определены эффективные коэффициенты распределения примеси. Анализ литературных данных по диаграммам состояния тройных систем  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ —оксид примеси и электронным конфигурациям легирующих элементов дал возможность прогнозирования технологических условий выращивания и качества легированных кристаллов ниобата лития. При этом *p*-элементы (бор) позволяет выращивать без вхождения примеси в кристалл структурно и композиционно однородные кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ . Металлы — *s*- и *d*-элементы (магний и цинк) сходно влияют на расплав и свойства кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , формируя при этом неперриодические доменные структуры и схожие типы точечных дефектов. Металлы *f*-элементов (церий) благодаря своему электронному строению организуют структуру расплава таким образом, что это делает возможным формирование ростовой регулярной доменной структуры в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ .

**Ключевые слова:** кристаллы, ниобат лития, легирование, электронное строение примеси, дефектная структура, технология кристаллов.

DOI: 10.21883/JTF.2019.12.48498.230-18

### Введение

Кристаллы ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) широко используются в сотовой связи, интегральной оптике, для сверхбыстрого Интернета. Они имеют целый ряд чисто оптических (генерация оптических гармоник, лазерная генерация, параметрическая генерация, электрооптика) и акустоэлектронных (полосовые фильтры и линии задержки на ПАВ) применений. Функционирование аппаратуры, на которой базируются современные оптоэлектронные и телекоммуникационные технологии, также во многом связано с кристаллами ниобата лития. Для этих приложений требуются кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  чрезвычайно высокой оптической однородности, что делает актуальным исследование их дефектной структуры в зависимости от условий получения.

Ранее в работах [1–4] было показано, что структура расплава ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ), как следствие его химического состава, существенным образом влияет на структуру кристалла  $\text{LiNbO}_3$  и его физические характеристики. Влияние типа легирующего элемента начинает проявляться уже на стадии синтеза исходной легированной шихты, что приводит к необходимости разработки специального технологического регламента для каждой примеси, как это было при синтезе гомогенно легированной цинком и магнием шихты ниобата лития, несмотря на одинаковое валентное состояние этих примесей [5]. Тонкие особенности дефектной

структуры выращенных кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$  и  $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$  также имеют существенные отличия, обнаруженные при исследовании спектров ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН-групп [6]. Как правило, кристаллы ниобата лития с целью повышения оптической стойкости легируют металлическими примесями ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Sc}$  и т.п.) [4]. В то же время в работах [1–3] уделено особое внимание влиянию неметаллических примесей на процессы кристаллизации, структуру и оптические характеристики кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , причем при легировании неметаллами существенное изменение свойств кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  происходит при концентрациях легирующей добавки на порядки меньшей, чем при легировании металлическими примесями [1–3].

Необходимость систематизации разрозненных экспериментальных данных по легированию  $\text{LiNbO}_3$  металлическими и неметаллическими примесями сделало актуальным исследование влияния электронного строения примеси на процессы кристаллизации, дефектную структуру и свойства кристаллов. В качестве модельных были выбраны элементы с различной электронной конфигурацией:  $\text{Mg}$  (*s*-элемент),  $\text{Zn}$  (*d*-элемент),  $\text{V}$  (*p*-элемент, неметалл) и  $\text{Ce}$  (*f*-элемент). В работе исследованы макро- и микроструктура легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , изучены спектры пропускания и определены эффективные коэффициенты распределения примеси. При обсуждении результатов исследования проведен анализ литературных данных по диаграммам состояния трой-

ных систем  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ —оксид примеси и электронным конфигурациям легирующих элементов [7].

## Методика эксперимента

Легируемые кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  диаметром 40 мм и длиной цилиндрической части 30 мм выращивались из платиновых тиглей диаметром 75 мм в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке „Кристалл-2“, снабженной системой автоматического контроля диаметра кристалла. При этом скорость перемещения составляла 1.1 мм/ч и скорость вращения — 14 rpm. Величина осевого градиента составляла  $\sim 1$  degree/mm. Процессы синтеза шихты, выращивания и монодоменизации легируемых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  более подробно описаны в работе [4]. Кристаллы  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  выращивались из шихты конгруэнтного состава, полученной методом твердофазного синтеза смеси пентаоксида ниобия, карбоната лития и борной кислоты.

Макро- и микроструктура легируемых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  исследованы методами оптической микроскопии с помощью анализатора изображений „Тиксомет“, включающего оптический микроскоп Axio Observer.D1m фирмы „Carl Zeiss“, состыкованный через цифровую видеокамеру PixeLink PL-B774U с компьютером, оснащенным программой „ThixometPRO“. Исследования проводили в режимах светлого поля и дифференциально-интерференционного контраста (ДИК). Образцы для исследований имели форму тонких полированных плоскопараллельных пластин Z-ориентации. Кристаллические пластины предварительно травили при комнатной температуре в течение 18 ч в смеси минеральных кислот  $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1 : 3$ .

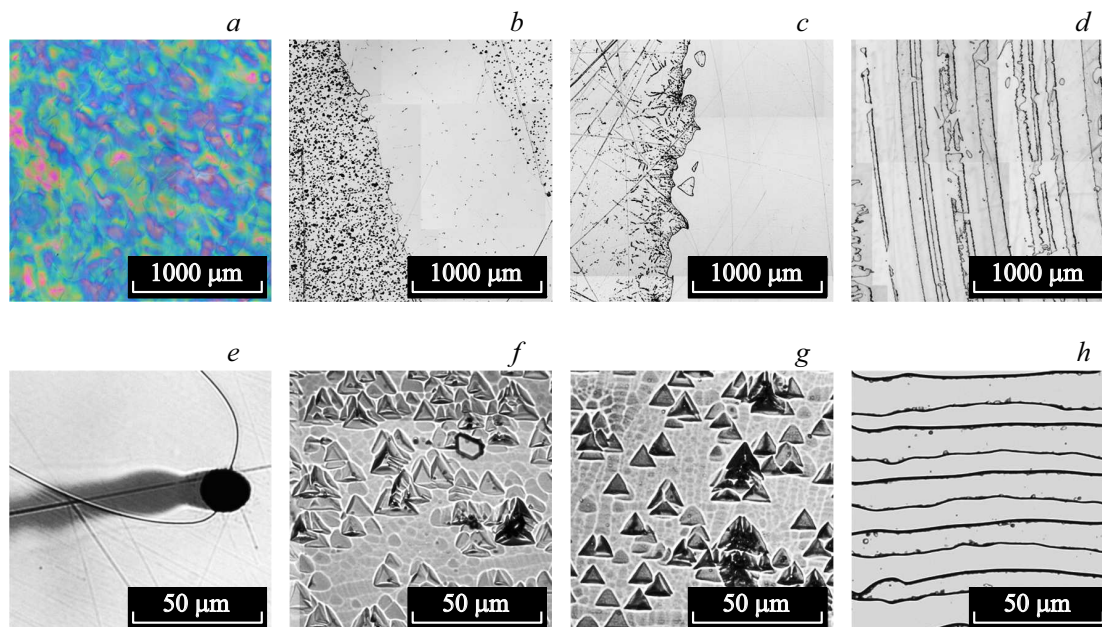
Спектры оптического пропускания кристаллов ниобата лития различного состава изучали с использованием спектрофотометра СФ-256 УВИ. Образцы для оптических исследований имели форму плоскопараллельных круглых пластин толщиной  $\sim 1$  мм (Z-ориентации). Плоскости пластин тщательно полировались.

## Результаты и обсуждение

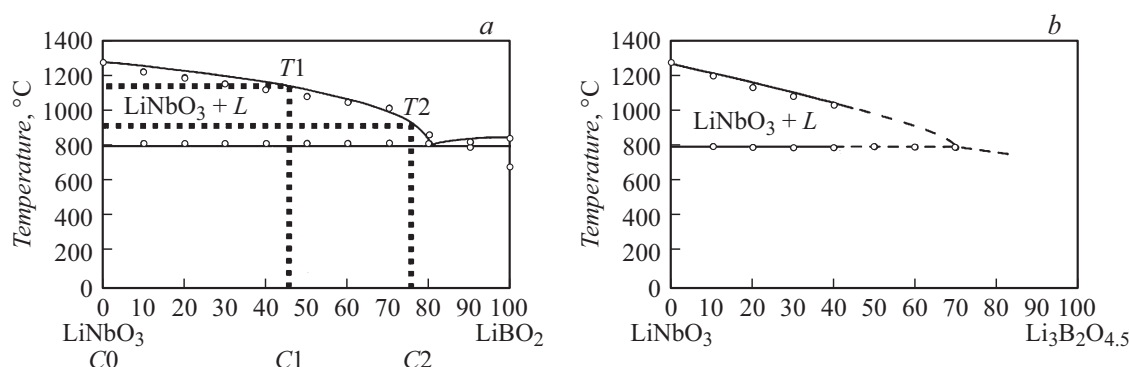
Ранее [8] нами было показано, что структура расплава очень чувствительна к концентрации бора в исходной шихте и его содержание не должно превышать 0.18 wt.%. В противном случае на поверхности расплава будет образовываться вязкая пленка, препятствующая затравливанию, а кристалл  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  вырастет с множеством неустраняемых методами послеростовой обработки макродефектов. Выращивание кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  из боросодержащих расплавов потребовало новых решений для адаптации обычно используемой технологии роста кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , что затронуло не только технологические параметры роста и внутреннюю оснастку ростовой камеры, но и методы синтеза исходной шихты [3,8,9]. В работах [3,8] при выращивании кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ ,

кроме существенных отличий в параметрах ростового процесса от процесса выращивания номинально чистых и легируемых металлическими примесями кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  были обнаружены и подробно описаны макродефекты, присущие только кристаллам  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ , такие как „каналы“ и девиация оптической плотности. Первые представляют собой полые каналы внутри кристаллической були  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  сечением  $\sim 1-200 \mu\text{m}^2$  и средней плотностью дефектов  $\sim 0-7 \text{mm}^{-2}$  (рис. 1, а, е). Вторым характерным типом макроструктурных дефектов был обнаружен при исследовании полированных пластин  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  методом оптической микроскопии в режиме ДИК. Дефекты представляют собой условно цветные пятна различных размеров, как результат интерференции поляризованного светового луча на структурных объектах с различной оптической плотностью (рис. 1, а). Важной особенностью бора является то, что, изменяя структуру расплава и соответственно структуру и свойства кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ , он практически не входит в кристалл и его эффективный коэффициент распределения ( $K_d$ ) составляет всего  $3 \cdot 10^{-5}$  [3,8,9] (см. таблицу). Согласно квазитройной диаграмме состояния системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$  [10], бор и не должен входить в кристалл  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ , поскольку фаза  $\text{LiNbO}_3$  не имеет области растворимости бора в твердом состоянии [10], что и объясняет столь низкое значение  $K_d$  (рис. 2). Незначительное количество бора, которое содержится в кристалле  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ , по-видимому, механически захвачено динамическим процессом роста. Квазидвойные диаграммы являются политемпературными сечениями общей квазитройной диаграммы состояния систем  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ :  $\text{LiNbO}_3-\text{LiBO}_2$  и  $\text{LiNbO}_3-\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ . Данные сечения имеют простой вид, поскольку содержат лишь по одному двухфазному эвтектическому превращению и не имеют областей растворимости (рис. 2). Такой тип фазовой диаграммы является благоприятным для качества растущего кристалла  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ , так как кристаллизация идет из двухфазной области и единственной кристаллизующейся фазой является  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава. Если опираться только на диаграмму состояния и не учитывать радикального изменения структуры расплава при легировании бором, то кристалл, выращенный из такого расплава, должен химически и структурно соответствовать кристаллу, выращенному из нелегируемого расплава. В то же время кристалл  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ , выращенный из боросодержащего расплава, по количеству антиструктурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  ближе к кристаллу  $\text{LiNbO}_3$  стехиометрического состава и отличается более высоким структурным упорядочением, чем кристалл  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава [9]. Причиной этого, по-видимому, является электронное строение бора, являющегося сильным комплексообразователем за счет одного электрона на  $p$ -подуровне, что обеспечивает высокие энергии ионизации и значения электроотрицательности при малом ионном радиусе, что, в свою очередь, приводит к существенному изменению структуры боросодержащего расплава.

Микроструктура кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  существенно отлична от типичной для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  картины



**Рис. 1.** Макро- и микродоменная структуры кристаллов LiNbO<sub>3</sub>, легированных бором — *p*-элемент (а,е), магнием — *s*-элемент (b,f), цинком — *d*-элемент (c,g), церием — *f*-элемент (d,h). Изображения получены с помощью оптической микроскопии в режимах ДИК и светлого поля.



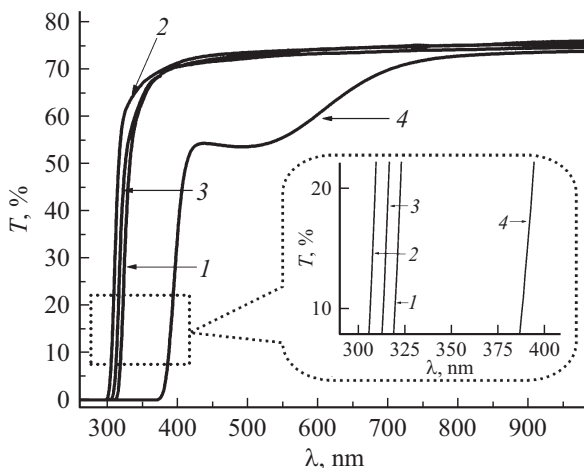
**Рис. 2.** Политермические разрезы диаграммы состояния квазитройной системы Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: LiNbO<sub>3</sub>-LiBO<sub>2</sub> (а), LiNbO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (b) [10].

доменной структуры. В то же время спектр пропускания кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:B практически не отличается от спектров пропускания кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Mg и LiNbO<sub>3</sub>:Zn как по коэффициенту пропускания, так и по величине края поглощения (рис. 3).

Легирование кристаллов LiNbO<sub>3</sub> магнием и цинком, имеющими одинаковое валентное состояние, но разную конфигурацию электронной оболочки, дает схожие картины доменной структуры (рис. 1, b, c, f, g). В обоих случаях наблюдается нерегулярность размеров и топологии доменов. Отличие состоит в существенно более сложной структуре доменных границ (развитости доменных стенок) у кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Zn по сравнению с кристаллами LiNbO<sub>3</sub>:Mg. Набор основных типов макро- и микродефектов в кристаллах LiNbO<sub>3</sub>:Zn и LiNbO<sub>3</sub>:Mg сходен и подробно описан в работах [11,12]. Коэффициент пропускания кристалла LiNbO<sub>3</sub>:Mg лишь на 1–2%

выше, чем у кристалла LiNbO<sub>3</sub>:Zn, а край поглощения сдвинут в коротковолновую область на 8 nm, что свидетельствует о незначительных различиях в дефектной структуре электронной подсистемы кристалла (рис. 3).

Провести детальное сравнение квазитройных диаграмм состояния систем Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MgO и Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO не удалось по причине малого количества работ, посвященных этим системам. Так, система Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO очень фрагментарно исследовалась только в работах [13,14]. Системе Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MgO было уделено несколько больше внимание: наиболее подробные исследования приведены в работах [15,16]. К сожалению, упомянутые работы не содержат полного объема информации о фазовых диаграммах тройных систем, но позволяют провести некоторые сравнения. Так, диаграмма состояния системы Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MgO менее сложна по сравнению с диаграммой системы



**Рис. 3.** Оптические спектры пропускания монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , легированных бором (1), магнием (2), цинком (3), церием (4).

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$  [14,15]. В диаграмме системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$  наблюдается большее количество фаз и они менее стабильны, а концентрационные области существования разных фаз и смесей фаз менее протяженные [14]. Такие физико-химические особенности системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$  объясняют наличие большего количества концентрационных порогов при легировании ниобата лития цинком, чем при легировании магнием, а так же приводят к большей склонности кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$  к трещинообразованию и выделению в процессе кристаллизации примесных фаз [11]. Следствием этого является также наличие фазовых напряжений в кристаллах  $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ , что требует использования особых режимов после ростовой термической обработки и монодоменизации кристаллов для избавления от такого напряженного состояния [11,12].

Для оценки системы расплав-кристалл обычно используют эффективные коэффициенты распределения  $K_d$ , представляющие собой отношение концентрации примеси в кристалле в начальный момент роста и концентрации примеси в расплаве, а также параметр  $\Delta C$ , характеризующий композиционную однородность кристалла, который определяется как разница концентраций легирующего элемента между конусом и торцом кристалла. Подробно значимость и технологический смысл этих параметров применительно к системам  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MgO}$  и  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$  обсуждались в работах [4,11,17]. В таблице приведены величины эффективных коэффициентов распределения  $K_d$  и параметров композиционной однородности  $\Delta C$  для конкретных концентраций примеси в расплаве. В работах [4, 11, 17, 18] установлено, что в широком диапазоне концентраций примеси в расплаве  $K_d$  для системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MgO}$  находится в пределах 0.89–1.15, а для системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$  — в пределах 0.66–0.87. При этом параметр  $\Delta C$  также существенно отличается:  $\sim 0.01$  для первой системы и  $\sim 0.1$  для второй (см. таблицу). Приведенные данные показывают,

что в определенном диапазоне концентраций примеси в расплаве  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MgO}$  коэффициент распределения  $K_d$  может быть равен единице. Поэтому в целом физико-химические условия для выращивания кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$  более благоприятны, чем кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ , что сильно упрощает технологический процесс их получения.

Электронные строения атомов магния и цинка имеют сходство не только в строении внешнего электронного  $s$ -уровня, но также и в заполнении внутренних электронных подуровней (см. таблицу). Вероятно, этим обусловлено формированием сходных для кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$  и  $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$  дефектов в электронной подсистеме кристалла, что проявляется, например, в подобии спектров пропускания (рис. 3). Различие таких параметров, как энергия ионизации, ионный радиус, электроотрицательность позволяет сделать предположение, что ионные комплексы в расплаве, образованные магнием, менее прочны, но более подвижны, чем ионные комплексы, образованные с участием цинка. Как следствие, это влияет на строение ионных комплексов, их диффузионную подвижность и время их жизни, и в итоге на физические свойства, макро- и микроструктуру выращенных кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$  и  $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ .

Диаграмма состояния системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{CeO}_2$  в литературе не обнаружена, но если судить по величине  $K_d \approx 0.32$ , то растворимость оксида церия в  $\text{LiNbO}_3$  в субсолидусной области не велика. Легирование церием приводит к формированию в кристалле  $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce}$  регулярной доменной структуры (РДС) с высокой степенью периодичности и сравнительно малой величиной периода  $\sim 7.5 \mu\text{m}$  (рис. 1,  $d, h$ ). По-видимому, это связано с электронным строением редкоземельных элементов (РЗЭ), поскольку, как правило, при легировании всеми редкоземельными  $f$ -элементами в легированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  формируются РДС [19–22]. Как известно, у всех РЗЭ электроны  $f$ -уровня почти не принимают участия в образовании химических связей, поскольку они экранированы электронами внешних оболочек. При этом они увеличивают ионный радиус, из-за чего энергия ионизации РЗЭ довольно низкая. Образованные с участием РЗЭ ионные комплексы в расплаве и по размерам, и по термодинамическим свойствам отличаются от основных комплексов, составляющих расплав ниобата лития. По-видимому, конкуренция между ними в процессе кристаллизации и приводит к формированию РДС. Фундаментальный край поглощения кристалла  $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce}$  на несколько десятков нанометров сдвинут в длинноволновую область относительно спектров кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , легированных В, Mg и Zn (см. таблицу и рис. 3). В диапазоне длин волн  $< \sim 550 \text{ nm}$  коэффициент пропускания кристалла составляет менее 50%. Это обусловлено образованием при легировании кристалла  $\text{LiNbO}_3$  церием центров окраски, вносящих вклад как в окрашивание кристалла, так и в его оптическое поглощение.

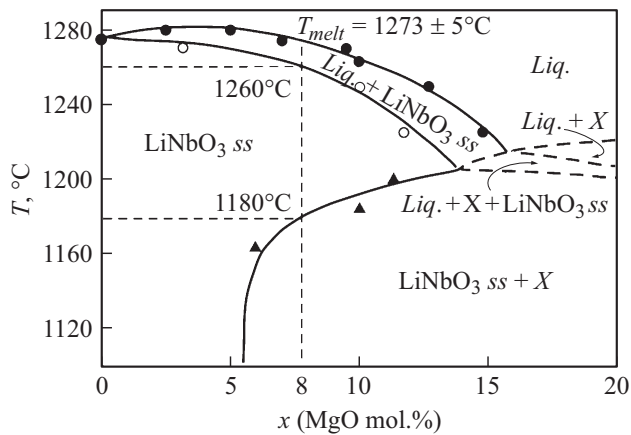
В работах [11,17] приводилось подробное обоснование целесообразности использования эмпирического эффективного коэффициента распределения  $K_d$  и параметра

Концентрационные характеристики и особенности дефектной структуры кристаллов LiNbO<sub>3</sub> с примесями разной электронной конфигурации

| Элемент                                     | B,<br>0.12 wt.% в<br>расплаве                           | Mg<br>0.93 wt.% в<br>расплаве                               | Zn<br>3.04 wt.% в<br>расплаве   | Ce<br>1.1 wt.% в<br>расплаве         |
|---|---|---|---|--------------------------------------|
| Электронная конфигурация                    | [He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>                    | [Ne] 3s <sup>2</sup>  | [Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>   | [Xe] 4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup> |
| Радиус иона, pm                             | 23 (+3e)  | 66 (+2e)  | 74 (+2e)  | 103.4 (+3e)                          |
| Электро-отрицательность                     | 2.01  | 1.2   | 1.60  | 1.2                                  |
| Первый потенциал ионизации, eV              | 8.29  | 7.64  | 9.39  | 5.65                                 |
| K <sub>d</sub>                              | 3 · 10 <sup>-5</sup>                                    | 0.9   | 0.77  | 0.32                                 |
| ΔC, wt.%                                    | 2.2 · 10 <sup>-6</sup>                                  | 0.01  | 0.095   | 0                                    |
| Край поглощения, nm                         | 317   | 304   | 312   | 381                                  |
| Характерные особенности дефектной структуры | Девииции оптической плотности; дефекты в виде „каналов“ | Макродомены; микродомены треугольной и гексагональной формы | Высокая чувствительность дефектной структуры к концентрации цинка в расплаве; склонность к трещино-образованию и формированию второй фазы; макродомены; микродомены треугольной и гексагональной форм | Образование РДС                      |

композиционной однородности кристаллов ΔC для важной в технологии кристаллов оценки системы расплав–кристалл. Если коэффициент распределения K<sub>d</sub> для исследованной серии легированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub> явно является функцией электронного строения легирующего элемента, то для параметра ΔC ситуация не столь однозначна (см. таблицу). Параметр ΔC для всех исследованных кристаллов, кроме кристалла LiNbO<sub>3</sub> : Zn, имеет весьма малую величину, сопоставимую с погрешностью метода определения концентрации примеси (см. таблицу). Это показывает высокую концентрационную однородность распределения примеси вдоль оси роста кристалла при отличном от 1 коэффициенте распределения K<sub>d</sub>. Объяснение этого факта может быть следующим. При введении легирующего элемента исходный состав шихты ниобата лития перестает быть конгруэнтным (см., например, рис. 2,4). Это, в частности, означает, что спектр вариаций ионных комплексов в расплаве по структуре и компонентам сильно увеличивается. Захват расплава происходит в ограниченной зоне

вблизи фронта кристаллизации, имеющей постоянную температуру. Следовательно, кристаллизуются будут те ионные комплексы, для которых эта температура является солидусной (T<sub>c1</sub>), естественно с учетом некоторого переохлаждения. По мере расходования части объема расплава в оставшемся расплаве соотношение концентраций различных ионных комплексов изменится. Доля комплексов, для которых солидусной температурой является температура T<sub>c1</sub>, изменится, она станет меньше. Так будет продолжаться до тех пор пока система не достигнет некоторого критического состояния, при котором концентрация комплексов с солидусной температурой T<sub>c1</sub> будет недостаточной для роста кристалла с постоянной концентрацией примеси. Это ограничивает долю расплава, которую можно кристаллизовать с получением композиционно однородного кристалла. По достижении описанного критического состояния дальнейшее поведение системы может быть различным: от существенного изменения концентрации примеси в кристалле вдоль оси роста до таких дефектов,



**Рис. 4.** Система  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MgO}$ : политермическое сечение, соответствующее постоянному соотношению  $\text{Li}/\text{Nb}$ , равному 48.6/54.2 [14].

как ячеистый рост и кристаллизация фазы другого состава [11,17]. На условия достижения такого критического состояния, а значит, на возможные размеры кристалла с постоянной концентрацией примеси по всему объему кристаллической були, влияет множество факторов. Это состав расплава, термодинамика исходных компонентов, графическим выражением которых является диаграмма состояния, структура расплава, состоящего из ионных комплексов с различными термодинамическими и кинетическими характеристиками и даже техническое возможности (чувствительность и постоянная времени реакции) системы управления и контроля ростового процесса. Из приведенных выше рассуждений следует важный для технологии легированных кристаллов ниобата лития вывод, заключающийся в том, что из расплава методом Чохральского возможно вырастить кристаллы легированного ниобата лития с равномерным распределением примеси по объему лишь при кристаллизации определенной части расплава. Следовательно, длина и диаметр кристаллической були такого кристалла будет ограничена. В разных системах ограничительные размеры таких структурно и композиционно однородных кристаллов будут отличаться. Причем для разных систем для этого могут быть разные физико-химические причины, выражающиеся в отличии термодинамических параметров систем, т.е. в виде фазовых диаграмм. Так, для боросодержащей системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ , в которой у ниобата лития нет областей гомогенности ни с бором, ни с его соединениями, по мере роста кристалла будет происходить кристаллизация только чистой фазы  $\text{LiNbO}_3$  (рис. 2). Но одновременно будет происходить увеличение содержания бора в расплаве и, как следствие, снижение температуры кристаллизации и достаточно радикальное увеличение вязкости расплава, ограничивающее конвективные потоки в расплаве (рис. 2, а). Здесь  $C_0$ ,  $C_1$  и  $C_2$  — состав расплава или концентрация бора в расплаве,  $T_1$  и  $T_2$  — температура кристаллизации, соответствующая составу расплава  $C_1$  и  $C_2$ . Все это, вероятнее всего, и ограничивает мак-

симально возможную концентрацию бора в расплаве 0.18 wt.%, поскольку увеличение содержания бора до определенной критической концентрации ( $> 0.18$  wt.%) в расплаве приводит к ячеистому росту и другим неустраняемым дефектам (например, дефектам в виде „каналов“) кристалла  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  [3].

Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$  объем кристаллической були структурно и композиционно однородного кристалла и доля закристаллизовавшегося расплава будут гораздо меньше, чем в случае кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ . Это обусловлено тем, что диаграмма состояния системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MgO}$  существенно менее сложна по сравнению с диаграммой системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$  [13–16]. В системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$  наблюдается большее количество менее стабильных фаз, а концентрационные области существования разных фаз и смесей фаз гораздо менее протяженные [14]. Поэтому доля закристаллизовавшегося расплава при получении структурно и композиционно однородного кристалла в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$   $\leq \sim 20\%$ , а в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MgO}$   $\leq \sim 30\%$  [4,11,17].

Такая доля расплава в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{CeO}_2$  должна сильно зависеть от исходной концентрации примеси в расплаве и будет существенно меньше, чем в системах с магнием и цинком. Это обусловлено существенно меньшим коэффициентом распределения  $K_d$  (см. таблицу), что приводит к быстрому увеличению концентрации примеси в расплаве и достижению критического состояния, при котором концентрация комплексов с солидусной температурой  $T_{c1}$  будет недостаточной для роста кристалла с постоянной концентрацией примеси. Косвенно это подтверждает и формирование периодических доменных структур в кристаллах  $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce}$  (рис. 1, d, h).

## Выводы

Таким образом, полученные результаты дают важную информацию для предварительного прогнозирования технологических условий выращивания и качества легированных кристаллов ниобата лития на основе анализа электронного строения этой примеси.

При этом *p*-элементы (неметаллы), имеющие более высокую химическую активность за счет большего, чем у металлов количества валентных электронов, делают расплав более гомогенным на уровне ионных комплексов. Это позволяет выращивать без вхождения примеси в кристалл из конгруэнтного расплава структурно и композиционно однородные кристаллы ниобата лития, имеющие дефектную структуру, близкую к дефектной структуре стехиометрического кристалла.

Металлы — *s*- и *d*-элементы, сходно влияют на расплав и свойства кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , формируя при этом неперiodические доменные структуры и схожие типы точечных дефектов. Тем не менее различие в электронном строении оказывает влияние как на структуру расплава, так и на физические свойства кристалла и

технологические условия роста. Так, при легировании цинком кристаллы  $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$  обладают повышенной склонностью к неоднородному вхождению примеси и образованию трещин в результате фазовых напряжений, а также характеризуются дополнительными требованиями к условиям выращивания и послеростовой электротермической обработки кристаллических буль.

Металлы  $f$ -элементов благодаря своему электронному строению формируют структуру расплава таким образом, что для получения композиционно однородного кристалла  $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce}$  можно кристаллизовать лишь сравнительно малую долю расплава. В то же время такая структура расплава делает возможным формирование ростовой регулярной доменной структуры в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ , легированных  $f$ -элементами.

### Финансирование работы

Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (научная тема № 0226-IC-2018-0004, регистрационный номер #AAAA-A18-118022190125-2) и РФФИ (грант No 18-03-00231-а).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Кравченко О.Э., Маслобоева С.М., Макарова О.В., Ефремов В.В. // ЖНХ. 2016. Т. 61. № 1. С. 20–25. DOI: 10.7868/S0044457X16010189 [Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Kravchenko O.E., Masloboeva S.M., Makarova O.V., Efremov V.V. // Rus. J. Inorganic Chem. 2016. Vol. 61. N 1. P. 18–23. DOI: 10.1134/S0036023616010186]
- [2] Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Маслобоева С.М., Ефремов В.В. // Перспективные материалы. 2016. № 1. С. 5–13.
- [3] Макарова О.В., Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Теплякова Н.А., Сидоров Н.В. // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 1. С. 53–58. DOI: 10.7868/S0002337X18010104 [Makarova O.V., Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Teplyakov N.A., Sidorov N.V. // Inorganic Materials. 2018. Vol. 54. N 1. P. 49–54. DOI: 10.1134/S0020168518010089]
- [4] Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Masloboeva S.M., Makarova O.V., Manukovskaya D.V., Sidorov N.V. // J. Cryst. Growth. 2014. Vol. 386. P. 113–118. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.09.038
- [5] Маслобоева С.М., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г., Иваненко Д.В. // Известия СПбГТУ (ТУ) // 2017. Т. 64. № 38. С. 34–43.
- [6] Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Бобрева Л.А., Новикова Н.Н. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 7. С. 727–731. DOI: 10.7868/S0002337X17070107 [Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Bobreva L.A., Novikova N.N. // Inorganic Materials. 2017. Vol. 53. N 7. P. 713–717. DOI: 10.1134/S0020168517070172]
- [7] Металловедение и термическая обработка стали. Справочник / Под ред. М.Л. Бернштейна, А.Г. Рахштадта. Кн. 2. М.: Металлургия, 1991. 462 с.
- [8] Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Ефремов В.В., Кравченко О.Э., Калинин В.Т. // Труды КНЦ РАН. 2015. № 31. С. 434–438.
- [9] Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Титов Р.А., Теплякова Н.А., Макарова О.В. // Перспективные материалы. 2018. № 6. С. 5–15. DOI: 10.30791/1028-978X-2018-6-5-15
- [10] Can Huang, Shichao Wang, Ning Ye Key // J. Alloys and Compounds. 2010. Vol. 502. P. 211–214. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.04.146
- [11] Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В. // Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития // Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 241 с.
- [12] Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В. // Изв. РАН Сер. Физ. 2018. Т. 92. № 3. С. 360–363. DOI: 10.7868/S0367676518030213 [Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Makarova O.V., Biryukova I.V. // Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk, Seriya Fizicheskaya. 2018. Vol. 82. N 3. P. 360–363. DOI: 10.3103/S1062873818030176]
- [13] Налбандян В.Б., Медведев Б.С., Налбандян В.И., Чиненова А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 6. С. 980–983.
- [14] Коновалова В.В. Проводящие фазы в тройных системах  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  (M = Zn, Mg) // Дисс. на соиск. канд. хим. наук. Москва. 2009. 135 с.
- [15] Ferriol M., Dakki A., Cohen-Adad M.T., Foulon G., Brenier A., Boulon G. // J. Crystal Growth. 1997. Vol. 178. P. 529538.
- [16] Grabmaier B.C., Otto F. // J. Crystal Growth. 1986. Vol. 79. P. 682–688.
- [17] Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Ефремов В.В., Кравченко О.Э., Скиба В.И., Сидоров Н.В., Ефремов И.Н. // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 4. С. 428–433. [Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Makarova O.V., Efremov V.V., Kravchenko O.E., Skiba V.I., Sidorov N.V., Efremov I.N. // Inorganic Materials. 2015. Vol. 51. N 4. P. 375–379. DOI: 10.1134/S0020168515040123]
- [18] Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Кравченко О.Э., Ефремов В.В. // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 3. С. 293–300. DOI: 10.7868/S0002337X13030147 [Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Makarova O.V., Sidorov N.V., Kravchenko O.E., Efremov V.V. // Inorganic Materials. 2013. Vol. 49. N 3. P. 288–295. DOI: 10.1134/S002016851303014X]
- [19] Палатников М.Н., Логинов Б.А., Сидоров Н.В., Щербина О.Б., Бирюкова И.В., Ефремов В.В., Smith P.G.R., Калинин В.Т. // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 1. С. 74–79. [Palatnikov M.N., Loginov B.A., Sidorov N.V., Shcherbina O.B., Biryukova I.V., Efremov V.V., Smith P.G.R., Kalinnikov V.T. // Inorganic Materials. 2007. Vol. 43. N 1. P. 68–72. DOI: 10.1134/S0020168507010141]
- [20] Palatnikov M., Sidorov N., Bormanis K., Smith P.G.R. // J. Phys. Conf. Ser. 2007. Vol. 93. P. 12–15. DOI: 10.1088/1742-6596/93/1/012015
- [21] Палатников М.Н., Щербина О.Б., Казаков А.А. // Неорг. материал. 2008. Т. 44. № 3. С. 360–365. [Palatnikov M.N., Shcherbina O.B., Kazakov A.A. // Inorganic Materials. 2008. Vol. 44. N 3. P. 305–310. DOI: 10.1007/s10789-008-3017-z]
- [22] Palatnikov M., Shcherbina O., Biryukova I., Sidorov N. // Ferroelectrics. 2008. Vol. 374. P. 41–49. DOI: 10.1080/00150190802424868