

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ЯХНЕВИЧ УЛЯНА ВОЛОДИМИРІВНА**

УДК 539.21+548.4+53.06

ДИСЕРТАЦІЯ

**МОДИФІКАЦІЇ КРИСТАЛІВ  $\text{LiNbO}_3$  ШЛЯХОМ ТЕРМІЧНИХ  
ОБРОБОК У ПРИСУТНОСТІ ІОНІВ МЕТАЛІВ ДЛЯ ПРИСТРОЇВ  
МІКРО- ТА НАНОСИСТЕМНОЇ ТЕХНІКИ**

153 «Мікро- та наносистемна техніка»

(шифр і назва спеціальності)

15 «Автоматизація та приладобудування»

(галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_/У.В. Яхневич/

Науковий керівник:

**Бурій Олег Анатолійович,**

доктор технічних наук, професор

Львів – 2021

## АНОТАЦІЯ

*Яхневич У.В.* Модифікації кристалів  $\text{LiNbO}_3$  шляхом термічних обробок у присутності іонів металів для пристроїв мікро- та наносистемної техніки. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 «Мікро- та наносистемна техніка». – Національний університет «Львівська політехніка» МОН України, Львів, 2021.

Дисертацію присвячено встановленню закономірностей процесів дифузії іонів металів у кристалах  $\text{LiNbO}_3$  та визначення оптимальних умов термохімічних обробок для застосування модифікованих матеріалів у пристроях функціональної електроніки.

В дисертації розв'язано важливі наукові завдання, а саме: досліджено зміни структурних, оптичних, механічних та піроелектричних властивостей  $\text{LiNbO}_3$ , спричинені високотемпературними відпалами кристалів у присутності іонів металів; використовуючи методи локального контролю та сканування змін фізичних властивостей зразків ніобату літію, підданих термохімічній обробці, визначено у різних кристалографічних напрямках просторові розподіли концентрацій домішкових іонів, впроваджених у кристали шляхом дифузії; досліджено вплив режимів термохімічних обробок кристалів  $\text{LiNbO}_3$  у присутності іонів металів на перебіг процесів дифузії; описано, на основі математичних моделей дифузії, процеси впровадження іонів металів у кристали  $\text{LiNbO}_3$ , спричинені термохімічними обробками; виконано моделювання та створено діючий макет актюатора точного позиціонування на основі бідоменної пластини ніобату літію, створеної шляхом дифузії, експериментально досліджено залежності величини зміщення від прикладеної електричної напруги, визначено оптимальні кристалографічні орієнтації пластин, що утворюють біморфну структуру; запропоновано застосування методик цілеспрямованої термохімічної

наноструктурної модифікації кристалів ніобату літію для ефективного використання у пристроях мікро- та наносистемної техніки, приміром, у актюаторах.

У першому розділі подані основні відомості про особливості структури та властивості ніобату літію, необхідні для розуміння наступних розділів. Перший розділ містить огляд літератури за темою дисертації щодо результатів досліджень фазової діаграми та структури кристалів, власних точкових дефектів кристалів та можливостей впливу на дефектну підсистему ніобату літію. В загальному описано механізм дифузійного впровадження домішок до кристала ніобату літію.

Другий розділ дисертації присвячено опису методів дослідження, що використовувалися для виконання даної роботи. Такими методами є: структурний аналіз, що здійснювався за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М у режимі відбивання; спектрофотометрія додаткового поглинання, індукованого дифузією. Спектри після відпалів реєструвалися за допомогою спектрофотометра ShimadzuUV-3600 у діапазоні 300...1500 нм. Даний метод був модифікований таким чином, щоб сканування проводились у кристалофізичних напрямках X, Y та Z (вздовж напрямку дифузії), тоді як скануючий промінь розповсюджувався перпендикулярно до обраного кристалофізичного напрямку (напрямку дифузії); наноіндентація для визначення змін механічних властивостей, що здійснювалася за допомогою установки наноіндентації з наднизьким навантаженням Nano Indenter (CSM Instruments SA); метод модуляції інтенсивності лазерного випромінювання для визначення змін піроелектричних коефіцієнтів з глибиною. Комплексний піроелектричний струм визначався амплітудно-фазовим аналізатором імпедансу (Solartron 1260,20 Solartron Analytical).

Третій розділ містить результати дослідження змін оптичних, структурних, механічних та піроелектричних властивостей кристала ніобату літію, спричинені високотемпературними відпалами у присутності іонів металів. Отримані результати показують, що структура просторового розподілу іонів металів міді, що впроваджуються до кристала ніобату літію під час відпалу в присутності відповідних іонів, обумовлена складним процесом іонного обміну за участі іонів металів та літію. Описано, на основі математичних моделей дифузії, процеси впровадження іонів металів у кристали  $\text{LiNbO}_3$ , спричинені термохімічними обробками. Показано, що величини піроелектричних коефіцієнтів у дифузійних шарах кристалів  $\text{LiNbO}_3$ , підданих термообробці у присутності іонів міді та заліза, збільшуються, що є важливим практичним результатом, який відкриває шлях до позитивної модифікації піроелектричних властивостей кристалів ніобату літію. Цей результат може також бути використаний для зменшення спонтанної поляризації поблизу інтерфейсів, що поліпшить характеристики пристроїв.

У четвертому розділі на основі експериментальних досліджень процесів дифузії металів та математичного моделювання створено діючий макет актюатора точного позиціонування на основі бідоменного активного елемента, виготовленого шляхом з'єднання дифузією міді двох кристалічних пластин ніобату літію з антиколінеарними векторами поляризації. Встановлено, що з'єднання за допомогою дифузії міді однойменно заряджених площин двох пластин ніобату літію дає найкращий результат, коли одна з поверхонь покрита плівкою міді товщиною 350 нм, а друга є вільною. За допомогою підходу, що базується на аналізі екстремальних поверхонь п'єзоелектричного ефекту, теоретично встановлено оптимальні кристалофізичні орієнтації з'єднаних пластин ніобату літію для створення активного елемента актюатора точного позиціонування, який

забезпечуватиме максимальне переміщення за визначеної електричної напруги.

**Ключові слова:** ніобат літію, легований іонами металів; дефектна підсистема; легування; дифузія; термохімічні обробки; спектрофотометрія; структурний аналіз; наноіндентація; метод модуляції інтенсивності лазерного випромінювання; структурні, оптичні, механічні та піроелектричні властивості; бідоменна структура; актюатор точного позиціонування.

Список публікацій здобувача:

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

1. Buryu O., Syvorotka I. I., **Yakhnevych U.**, Sugak D., Ubizskii S., Fritze H., Suhak Y. Determination of optimal crystallographic orientations for LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> bimorph actuators // *Journal of Sensors and Sensor Systems*. – **2021**. – Vol. 10, iss. 1. – P. 121–126.
2. Buryu O., Vasylechko L., Sydoruk V., Lakhnik A., Wlodarczyk D., Hurskyi S. T., **Yakhnevych U.**, Zhydachevskyy Y., Sugak D., Suchocki A., Fritze H., Suhak Y. Crystal structure, raman spectra and electrical conductivity of LiNb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>3</sub> nanopowders obtained with high-energy ball milling // *Журнал нано- та електронної фізики*. – **2021**. – Vol. 13, № 2. – P. 02038-1–02038-6.
3. Sugak D., Buryu O., Suhak Yu., Zhydachevskyy Ya., Becker K.-d., Martynyuk N., **Yakhnevych U.**, Ubizskii S. Optical in-situ study of the redox processes in LiNbO<sub>3</sub>: Fe crystals // *Optical Materials*. – **2020**. – Vol. 99. – P. 109543–109552.
4. **Яхневич У. В.**, Горбунов\* О. О., Сиворотка І. І., Бурій О. А., Сугак Д. Ю. Моделювання актюатора точного позиціонування на основі бідоменного кристала ніобату літію // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія "Радіоелектроніка та телекомунікації"*. – **2019**. – № 914. – С. 11–16.

5. **Yakhnevych U.**, Suchanec G., Eydam A., Sugak D., Syvorotka I., Haiduchok V., Buryy O., Ubizskii S., Gerlach G. Investigation of optical and pyroelectric properties of lithium niobate single crystals caused by metal ions diffusion // *Журнал нано- та електронної фізики*. – **2019**. – Vol. 11, iss. 1. – P. 01017-1–010117-5.
6. Sugak D., **Yakhnevych U.**, Syvorotka I., Buryy O., Popov A., Ubizskii S. Optical investigation of the OH<sup>-</sup> groups in the LiNbO<sub>3</sub> doped by copper // *Integrated Ferroelectrics*. – **2019**. – Vol. 196, iss. 1.– P. 32–38.
7. Suchanec G., **Yakhnevych U.**, Eydam A., Sugak D., Syvorotka I., Haiduchok V., Ubizskii S., Gerlach G. Depth profiling of dopant concentration and pyroelectric properties of LiNbO<sub>3</sub> single crystals treated at high-temperature in the presence of metal ions // *Ferroelectrics*. – **2019**. – Vol. 539, iss. 1. – P. 146–152.
8. Sugak D., Syvorotka I., **Yakhnevych U.**, Buryy Oleg, Levintant-zayonts N., Savytskyy H., Bonchyk O., Ubizskii S. Comparative investigations of nanohardness and impurity distribution profiles of lithium niobate single crystals diffusion doped by copper ions // *Crystal Research and Technology*. – **2019**. – Vol. 54, iss. 12. – P. 1900117-1–1900117-7.
9. Sugak D., Syvorotka I. I., **Yakhnevych U.**, Buryy O., Vakiv M., Ubizskii S., Włodarczyk D., Zhydachevskyy Y., Pieniążek A., Jakiela R., Suchocki A. Investigation of Co ions diffusion in Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystals // *Acta Physica Polonica A*. – **2018**. – Vol. 133, № 4– P. 959–964.
10. Sugak D., Syvorotka I. I., **Yakhnevych U.**, Buryy O., Martynyuk N., Ubizskii S., Zhydachevskyy Y., Suchocki A., Kumar H., Janyani V., Singh G. Optical investigation of the Cu ions diffusion into bulk lithium niobate // *Acta Physica Polonica A*. – **2018**. – Vol. 133, №– P. 965–972.
11. Sugak D., Syvorotka I. I., Buryy O., **Yakhnevych U.**, Martynyuk N., Ubizskii S., Singh G., Janyani V., Kumar H. Optical investigation of Cu diffusion depth in LiNbO<sub>3</sub> crystals under high-temperature treatment // *Lecture Notes in Electrical Engineering*. – **2018**. – Vol. 472 – P. 227–23

12. Sugak D., Syvorotka I. I., Buryy O., **Yakhnevych U.**, Solskii I., Sugak Y., Suchocki A., Zhydachevskii Y., Jakiela R., Ubizskii S., Singh G., Janyani V. Spatial distribution of optical coloration in single crystalline LiNbO<sub>3</sub> after high-temperature H<sub>2</sub>/air treatments // *Optical Materials*. – 2017. – Том 70. – С. 106–115.

13. Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., **Yakhnevych U.**, Solskii I., Martynyuk N., Suhak Y., Singh G., Janyani V., Ubizskii S. Spatial distribution of LiNbO<sub>3</sub> single crystals optical properties changes after redox high-temperature treatment // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2017. – Том 169. – С. 012019–012026.

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

14. Vasylechko L., Sydorochuk V., Hurskyj S., **Yakhnevych U.**, Lakhnik A., Syvorotka I. I., Luchechko A., Buryy O., Sugak D., Zhydachevskyy Y., Suchocki A., Suhak Y., Fritze H. Obtaining and Investigation of the LiNbO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>:Mg, LiTaO<sub>3</sub> Nanopowders doped with Pr ions // *Sensor and Measurement Science International Conference SMSI 2021* (Digital Conference, 3 - 6 May 2021). – 2021. – P. 45–46.

15. **Yakhnevych U.**, Buryy O., Sugak D., Ubizskii S., Fritze H., Suhak Y., Syvorotka I.I. Investigations of the Actuator Based on Lithium Niobate Diffuse Bonded Bimorph Structure // *Sensor and Measurement Science International Conference SMSI 2020: proceedings, June 22–25, 2020, Nuremberg, Germany*. – 2020. – P. 55–56.

16. **Yakhnevych U.**, Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., Zhydachevskyy Y., Ubizskii S., Suchocki A. The processes of diffusion and drift of copper ions in LiNbO<sub>3</sub> crystal // *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019)* : international research and practice conference, 27–30 August 2019, Lviv, Ukraine : book of abstracts. – 2019. – P. 124.

17. Vasylechko L., Sugak D., Sydorochuk V., Lakhnik A., Syvorotka I., Solskii I., **Yakhnevych U.**, Zhydachevskii Y., Włodarczyk D., Suchocki A., Sugak Y.,

Fritze H. Properties investigation of  $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  nanopowders obtained by mechanosynthesis // *Фізичні явища в твердих тілах : тези доповідей XIV Міжнародної наукової конференції (3–5 грудня, 2019) Харків. – 2019. – С. 16.*

18. Sugak D., Syvorotka I., Kushlyk M., **Yakhnevych U.**, Zhydachevskyy Y., Buryy O., Kachan S, Popov A.I., Suchocki A. Recharge of complex defect centers formed in  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  single crystals with  $\text{Co}^{2+}$  ions // *20th International conference on radiation effects in insulators, REI-20 : book of abstract, 19–23 August, 2019, L. N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan (Astana), Kazakhstan. – 2019. – P. 146.*

19. Buryy O., Sugak D., Syvorotka I., **Yakhnevych U.**, Sugak Y., Ubizskii S., Fritze H. Simulation, making and testing of the actuator of precise positioning based on the bimorph plate of lithium niobate // *Перспективні технології і методи проектування МЕМС (MEMSTECH) : матеріали XV Міжнародної науково-технічної конференції (Поляна, 22–26 травня 2019 р.). – 2019. – С. 148–152. IEEE*

20. Sugak D., Syvorotka I., **Yakhnevych U.**, Zhydachevskyy Y., Pieniżek A., Włodarczyk D., Buryy O., Ubizskii S., Suchocki A. Investigation of the Interface of the  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  Structure, Obtained by the Liquid Phase Epitaxy // *XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем : збірник тез, Івано-Франківськ, 20–25 травня, 2019. – 2019. – С. 293.*

21. Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., **Yakhnevych U.**, Levintant-zayonts N., Savytskyy H., Bonchuk O. The nanoindentation of Cu diffusion layers in  $\text{LiNbO}_3$  crystal // *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019) : international research and practice conference, 27–30 August 2019, Lviv, Ukraine : book of abstracts. – 2019. – P. 463.*

22. Sugak D., Syvorotka I., Kushlyk M., **Yakhnevych U.**, Zhydachevskyy Y., Popov A.I., Buryy O., Kachan S, Suchocki A. Photochromic centers of  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Co}$  single crystals // *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019) :*



international research and practice conference, 27–30 August 2019, Lviv, Ukraine : book of abstracts. – **2019**. – P. 644.

23. Vasylechko L., Sugak D., Sydoruk V., Lakhnik A., Syvorotka I., Solskii I., **Yakhnevych U.**, Zhydachevskyy Y., Wlodarczyk D., Suchocki A., Suhak Yu., Fritze H. Mechanosynthesis and properties investigations of  $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  nanopowders // *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019)* : international research and practice conference, 27–30 August 2019, Lviv, Ukraine : book of abstracts. – **2019**. – P. 390.

24. Sugak D., **Yakhnevych U.**, Buryy O., Syvorotka I.I. The experimental investigations and modeling of copper ions diffusion into  $\text{LiNbO}_3$  Crystal // *The Third international conference on information and telecommunication technologies and radio electronics (UkrMiCo'2018)* : conference proceeding, Odessa, Ukraine September 10–14, **2018**. – P. 9047584-1–9047584-4. IEEE

25. **Yakhnevych U.**, Syvorotka I.I., Buryy O., Ubizskii S., Vakiv M., Sugak D., OH- absorption spectra of lithium niobate crystals diffusion-doped by copper // *Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP – 2018)*, Zatoka, Ukraine, **2018**. – Part 2. P. 02PN29-1 – 02PN29-4. IEEE

26. Sugak D., **Yakhnevych U.**, Syvorotka I.I., Buryy O., Popov A., Ubizskii S., Optical investigation of the OH- groups in the layers of  $\text{LiNbO}_3$  crystals formed by copper ions diffusion // *Book of Abstracts of 12th International Scientific Conference on Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT – 2018)*, 2–5 October **2018**, Riga, Latvia, p. 160.

27. Suchaneck G., **Yakhnevych U.**, Eydam A., Sugak D., Syvorotka I.I., Haiduchok V., Ubizskii S., Gerlach G. Depth profiling of dopant concentration and pyroelectric properties of  $\text{LiNbO}_3$  single crystals high-temperature treated in the presence of metal ions // *14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on ferroelectricity and young scientists school on the spectroscopic studies of critical dynamics at structural phase transitions* : abstract book, May 14–18, **2018**, St. Petersburg, Russia. - Saint-Petersburg: – C.74 – 75.

28. Sugak D., Syvorotka I.I., **Yakhnevych U.**, Buryy O., Zhydachevskii Y.A., Suchocki A., Vakiv M., Ubizskii S. Optical investigation of Co ions diffusion in  $Gd_3Ga_5O_{12}$  single crystals // *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications(OMEE-2017)*, May 29 – June 2, **2017** Lviv, Ukraine – C.158.

29. **Yakhnevych U.**, Sugak D., Syvorotka I.I., Buryy O., Martynyuk N., Ubizskii S. Optical investigation of the Cu-ions diffusion into lithium Niobate crystal // *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications(OMEE-2017)*, May 29 – June 2, **2017** Lviv, Ukraine– C.157.

30. Sugak D., Buryy O., Syvorotka I.I., **Yakhnevych U.**, Becker K., Ubizskii S. Temporal and spatial characteristics of the diffusion processes in  $LiNbO_3$  crystals caused by thermo-chemical treatment // *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications(OMEE-2017)*, May 29 – June 2, **2017** Lviv, Ukraine– C.143.

31. **Yakhnevych U.**, Sugak D., Syvorotka I.I., Buryy O., Ubizskii S. Optical investigation of the metal ions diffusion into  $LiNbO_3$  // *Nanotechnology and nanomaterials : book of abstracts of International research and practice conference (23–26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine)*. - Київ: SME Burlaka. – C.773.

32. Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., **Yakhnevych U.**, Sugak Y., Martynyuk N., Solskii I., Suchocki A., Zhydachevskii Y., Jakiela R. Spatial distribution of diffusion coloration of  $LiNbO_3$  single crystals under  $H_2$ /air high-temperature annealing // *E-MRS Fall Meeting, Symposium Z: Abstracts(19-22 September, 2016, Warsaw, Poland)* – C.27.

33. Сугак Д.Ю., Сиворотка І., Бурій О.А., **Яхневич У.В.**, Сольський І., Василечко Л.О., Гайдучок В.Г., Убізьський С.Б., Ваків М.М. Вплив високотемпературних обробок у присутності іонів міді на просторові зміни оптичних властивостей кристалів  $LiNbO_3$  // *Матеріали VIII Міжнародної*

наукової конференції “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали, 2016”. - Луцьк: Вежа-Друк. – С.18 – 20

34. **Yakhnevych U.**, Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., Solskii I., Vasylechko L., Haiduchok V., Ubizskii S., Vakiv M. The spatial distribution of metal ions (Cu, Fe, Co) incorporated into LiNbO<sub>3</sub> crystal during high temperature annealing // *Electronics and Applied Physics: Proceedings of the XII International Conference* (19-22 October 2016, Kyiv). – С.144 – 145.

35. **Yakhnevych U.**, Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., Solskii I., Vasylechko L., Haiduchok V., Ubizskii S., Vakiv M. The peculiarities of metal (Cu, Fe, Co) ions incorporation in lithium niobate crystal during high temperature annealing // *Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції “Фізико – технологічні проблеми передавання, обробки та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах”*. - Чернівці: Місто. , 2016,– P.265 – 266.

36. **Yakhnevych U.**, Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., Solskii I., Vasylechko L., Haiduchok V., Ubizskii S., Vakiv M. The spatial distribution of copper ions incorporated into LiNbO<sub>3</sub> crystals during high temperature annealing // *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2016)*, 24-27 August, 2016, Lviv, Ukraine. – P.636.

37. **Yakhnevych U.**, Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., Martynyuk N., Sugak Y., Yatsenko A., Solskii I., Ubizskii S. Spatial distribution of LiNbO<sub>3</sub> single crystals coloration after redox high-temperature treatment // *International Conference on Defects in Insulating Materials (ICDIM-19): Abstracts* (July 10-16, 2016, Lyon, France).– P.43.

## ABSTRACT

*Yakhnevych U.V.* Modifications of LiNbO<sub>3</sub> crystals by heat treatment in the presence of metal ions for devices of micro-and nanosystem technology. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for a scientific degree of the doctor of philosophy on a specialty 153 "Micro- and nanosystem technologies". - Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2021.

Thesis is devoted to establishing regularities of metal ion diffusion processes in  $\text{LiNbO}_3$  crystals and determining optimal conditions of thermochemical treatments for the application of modified materials in functional electronics devices.

In the thesis, important scientific tasks have been solved, namely: changes in the structural, optical, mechanical, and pyroelectric properties of  $\text{LiNbO}_3$  caused by high-temperature annealing of crystals in the presence of metal ions were studied; the spatial distributions of the impurity ions concentrations incorporated into the crystals by diffusion were determined in different crystallographic directions, using methods of local control and scanning of changes in the physical properties of lithium niobate samples caused by thermochemical treatments; the influence of the modes of thermochemical treatments of  $\text{LiNbO}_3$  crystals in the presence of metal ions on the diffusion processes has been investigated; the processes of incorporation of metal ions into  $\text{LiNbO}_3$  crystals caused by thermochemical treatments were described on the basis of mathematical diffusion models; modeling was performed and a working model of precise positioning actuator based on the lithium niobate bimorph plate was created; the dependences of the displacement value on the applied electric voltage were experimentally investigated; the optimal crystallographic orientations of bimorph plates were determined; the application of methods of purposefully thermochemical nanostructural modification of lithium niobate crystals is proposed for practical use in devices of micro- and nanosystem technology, for example, in actuators.

The first chapter briefly describes the structure and the main properties of lithium niobate, necessary for understanding the following chapters. First chapter contains a review of literature on this investigation topic on the results of studies of the phase diagram and structure of crystals, intrinsic point defects of crystals, and

the possibility to influence on the defects subsystem of lithium niobate. General concepts of the mechanism of diffusion incorporation of impurities into a lithium niobate crystal are given.

The second chapter is devoted to the description of the research methods used to perform this work. They were: structural analysis performed using an X-ray diffractometer DRON-3M in the reflection mode; diffusion-induced additional absorption spectrophotometry. The absorption and transmission spectra were measured by UV3600 Shimadzu spectrophotometer in the range of 300... 1500 nm. This method was modified so that the scans were performed in the crystal physics directions X, Y and Z (along the diffusion direction), while the scanning beam propagated perpendicular to the selected crystal physics direction (diffusion direction); nanoindentation to determine changes in mechanical properties, which was carried out by nanoindentation with ultra-low load Nano Indenter (CSM Instruments SA); an approximate laser intensity modulation method to determine changes in pyroelectric coefficients with depth. The complex pyroelectric current was measured by an impedance/gain-phase analyzer.

The third chapter of the thesis contains the study results of changes in the optical, structural, mechanical, and pyroelectric properties of lithium niobate crystal caused by high-temperature annealing in the metal ions presence. The obtained results show that the structure of the spatial distribution of copper metal ions incorporated into the lithium niobate crystal during annealing is due to a complex process of ion exchange involving metal ions and lithium. The processes of incorporation of metal ions into  $\text{LiNbO}_3$  crystals caused by thermochemical treatments are described on the basis of mathematical models of diffusion. It is shown that the values of pyroelectric coefficients in the diffusion layers of  $\text{LiNbO}_3$  subjected to heat treatment in the presence of iron and copper ions increase. This is an important practical result that paves the way for a positive modification of the pyroelectric properties of lithium niobate crystals. This can be also used to reduce spontaneous polarization near interfaces, which will improve device performance.

The fourth chapter describes the working prototype of a precise positioning actuator which was created based on experimental studies of metal diffusion processes and mathematical modeling. The current working prototype of the precision positioning actuator was created on the basis of a bidomain active element made by combining two crystalline plates of lithium niobate with anti-collinear polarization vectors by copper diffusion. The optimal crystal-physical orientations of the connected lithium niobate plates ensured maximum displacement at a certain electrical voltage have been theoretically established.

**Key words:** lithium niobate doped by metal ions; defective subsystem; doping; diffusion; thermochemical treatments; spectrophotometry; structural analysis; nanoindentation; approximate laser intensity modulation method; structural, optical, mechanical, and pyroelectric properties; bidomain structure; precise positioning actuator.

The list of author's publication:

*Papers where basic scientific results of thesis were published:*

1. Buryy O., Syvorotka I. I., **Yakhnevych U.**, Sugak D., Ubizskii S., Fritze H., Suhak Y. Determination of optimal crystallographic orientations for LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> bimorph actuators // *Journal of Sensors and Sensor Systems*. – **2021**. – Vol. 10, iss. 1. – P. 121–126.
2. Buryy O., Vasylechko L., Sydoruk V., Lakhnik A., Wlodarczyk D., Hurskyi S. T., **Yakhnevych U.**, Zhydachevskyy Y., Sugak D., Suchocki A., Fritze H., Suhak Y. Crystal structure, raman spectra and electrical conductivity of LiNb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>3</sub> nanopowders obtained with high-energy ball milling // *Журнал нано- та електронної фізики*. – **2021**. – Vol. 13, № 2. – P. 02038-1–02038-6.
3. Sugak D., Buryy O., Suhak Yu., Zhydachevskyy Ya., Becker K.-d., Martynyuk N., **Yakhnevych U.**, Ubizskii S. Optical in-situ study of the redox

processes in LiNbO<sub>3</sub>: Fe crystals // *Optical Materials*. – 2020. – Vol. 99. – P. 109543–109552.

4. **Яхневич У. В.**, Горбунов\* О. О., Сиворотка І. І., Бурий О. А., Сугак Д. Ю. Моделювання актюатора точного позиціонування на основі бідоменного кристала ніобату літію // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія "Радіоелектроніка та телекомунікації"*. – 2019. – № 914. – С. 11–16.

5. **Yakhnevych U.**, Suchaneck G., Eydam A., Sugak D., Syvorotka I., Haiduchok V., Buryy O., Ubizskii S., Gerlach G. Investigation of optical and pyroelectric properties of lithium niobate single crystals caused by metal ions diffusion // *Журнал нано- та електронної фізики*. – 2019. – Vol. 11, iss. 1. – P. 01017-1–010117-5.

6. Sugak D., **Yakhnevych U.**, Syvorotka I., Buryy O., Popov A., Ubizskii S. Optical investigation of the OH<sup>-</sup> groups in the LiNbO<sub>3</sub> doped by copper // *Integrated Ferroelectrics*. – 2019. – Vol. 196, iss. 1. – P. 32–38.

7. Suchaneck G., **Yakhnevych U.**, Eydam A., Sugak D., Syvorotka I., Haiduchok V., Ubizskii S., Gerlach G. Depth profiling of dopant concentration and pyroelectric properties of LiNbO<sub>3</sub> single crystals treated at high-temperature in the presence of metal ions // *Ferroelectrics*. – 2019. – Vol. 539, iss. 1. – P. 146–152.

8. Sugak D., Syvorotka I., **Yakhnevych U.**, Buryy Oleg, Levintant-zayonts N., Savytskyy H., Bonchyk O., Ubizskii S. Comparative investigations of nanohardness and impurity distribution profiles of lithium niobate single crystals diffusion doped by copper ions // *Crystal Research and Technology*. – 2019. – Vol. 54, iss. 12. – P. 1900117-1–1900117-7.

9. Sugak D., Syvorotka I. I., **Yakhnevych U.**, Buryy O., Vakiv M., Ubizskii S., Włodarczyk D., Zhydachevskyy Y., Pieniążek A., Jakiela R., Suchocki A. Investigation of Co ions diffusion in Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystals // *Acta Physica Polonica A*. – 2018. – Vol. 133, № 4– P. 959–964.

10. Sugak D., Syvorotka I. I., **Yakhnevych U.**, Buryy O., Martynyuk N., Ubizskii S., Zhydachevskyy Y., Suchocki A., Kumar H., Janyani V.,

Singh G. Optical investigation of the Cu ions diffusion into bulk lithium niobate // *Acta Physica Polonica A.* – **2018.** – Vol. 133, №– P. 965–972.

11. Sugak D., Syvorotka I. I., Buryy O., **Yakhnevych U.**, Martynyuk N., Ubizskii S., Singh G., Janyani V., Kumar H. Optical investigation of Cu diffusion depth in LiNbO<sub>3</sub> crystals under high-temperature treatment // *Lecture Notes in Electrical Engineering.* – **2018.** – Vol. 472 – P. 227–23

12. Sugak D., Syvorotka I. I., Buryy O., **Yakhnevych U.**, Solskii I., Sugak Y., Suchocki A., Zhydachevskii Y., Jakiela R., Ubizskii S., Singh G., Janyani V. Spatial distribution of optical coloration in single crystalline LiNbO<sub>3</sub> after high-temperature H<sub>2</sub>/air treatments // *Optical Materials.* – **2017.** – Tom 70. – C. 106–115.

13. Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., **Yakhnevych U.**, Solskii I., Martynyuk N., Suhak Y., Singh G., Janyani V., Ubizskii S. Spatial distribution of LiNbO<sub>3</sub> single crystals optical properties changes after redox high-temperature treatment // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* – **2017.** – Tom 169. – C. 012019–012026.

*Scientific works that additionally reflect the scientific results of the thesis:*

14. Vasylechko L., Sydorochuk V., Hurskyj S., **Yakhnevych U.**, Lakhnik A., Syvorotka I. I., Luchechko A., Buryy O., Sugak D., Zhydachevskyy Y., Suchocki A., Suhak Y., Fritze H. Obtaining and Investigation of the LiNbO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>:Mg, LiTaO<sub>3</sub> Nanopowders doped with Pr ions // *Sensor and Measurement Science International Conference SMSI 2021* (Digital Conference, 3 - 6 May 2021). – **2021.** – P. 45–46.

15. **Yakhnevych U.**, Buryy O., Sugak D., Ubizskii S., Fritze H., Suhak Y., Syvorotka I.I. Investigations of the Actuator Based on Lithium Niobate Diffuse Bonded Bimorph Structure // *Sensor and Measurement Science International Conference SMSI 2020: proceedings, June 22–25, 2020, Nuremberg, Germany.* – **2020.** – P. 55–56.



16. **Yakhnevych U.**, Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., Zhydachevskyy Y., Ubizskii S., Suchocki A. The processes of diffusion and drift of copper ions in  $\text{LiNbO}_3$  crystal // *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019)* : international research and practice conference, 27–30 August 2019, Lviv, Ukraine : book of abstracts. – **2019**. – P. 124.
17. Vasylechko L., Sugak D., Sydoruk V., Lakhnik A., Syvorotka I., Solskii I., **Yakhnevych U.**, Zhydachevskii Y., Włodarczyk D., Suchocki A., Sugak Y., Fritze H. Properties investigation of  $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  nanopowders obtained by mechanosynthesis // *Фізичні явища в твердих тілах : тези доповідей XIV Міжнародної наукової конференції (3–5 грудня, 2019) Харків*. – **2019**. – С. 16.
18. Sugak D., Syvorotka I., Kushlyk M., **Yakhnevych U.**, Zhydachevskyy Y., Buryy O., Kachan S, Popov A.I., Suchocki A. Recharge of complex defect centers formed in  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  single crystals with  $\text{Co}^{2+}$  ions // *20th International conference on radiation effects in insulators, REI-20* : book of abstract, 19–23 August, 2019, L. N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan (Astana), Kazakhstan. – **2019**. – P. 146.
19. Buryy O., Sugak D., Syvorotka I., **Yakhnevych U.**, Sugak Y., Ubizskii S., Fritze H. Simulation, making and testing of the actuator of precise positioning based on the bimorph plate of lithium niobate // *Перспективні технології і методи проектування МЕМС (MEMSTECH)* : матеріали XV Міжнародної науково-технічної конференції (Поляна, 22–26 травня 2019 р.). – **2019**. – С. 148–152. IEEE
20. Sugak D., Syvorotka I., **Yakhnevych U.**, Zhydachevskyy Y., Pieniżek A., Włodarczyk D., Buryy O., Ubizskii S., Suchocki A. Investigation of the Interface of the  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  Structure, Obtained by the Liquid Phase Epitaxy // *XVII Міжнародна Фрейківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем* : збірник тез, Івано-Франківськ, 20–25 травня, 2019. – **2019**. – С. 293.

21. Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., **Yakhnevych U.**, Levintant-zayonts N., Savytskyy H., Bonchyk O. The nanoindentation of Cu diffusion layers in LiNbO<sub>3</sub> crystal // *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019)* : international research and practice conference, 27–30 August 2019, Lviv, Ukraine : book of abstracts. – 2019. – P. 463.
22. Sugak D., Syvorotka I., Kushlyk M., **Yakhnevych U.**, Zhydachevskyy Y., Popov A.I., Buryy O., Kachan S, Suchocki A. Photochromic centers of Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Co single crystals // *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019)* : international research and practice conference, 27–30 August 2019, Lviv, Ukraine : book of abstracts. – 2019. – P. 644.
23. Vasylechko L., Sugak D., Sydorhuk V., Lakhnik A., Syvorotka I., Solskii I., **Yakhnevych U.**, Zhydachevskyy Y., Wlodarczyk D., Suchocki A., Suhak Yu., Fritze H. Mechano-synthesis and properties investigations of LiNb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> nanopowders // *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019)* : international research and practice conference, 27–30 August 2019, Lviv, Ukraine : book of abstracts. – 2019. – P. 390.
24. Sugak D., **Yakhnevych U.**, Buryy O., Syvorotka I.I. The experimental investigations and modeling of copper ions diffusion into LiNbO<sub>3</sub> Crystal // *The Third international conference on information and telecommunication technologies and radio electronics (UkrMiCo'2018)* : conference proceeding, Odessa, Ukraine September 10–14, 2018. – P. 9047584-1–9047584-4. IEEE
25. **Yakhnevych U.**, Syvorotka I.I., Buryy O., Ubizskii S., Vakiv M., Sugak D., OH- absorption spectra of lithium niobate crystals diffusion-doped by copper // *Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP – 2018)*, Zatoka, Ukraine, 2018. – Part 2. P. 02PN29-1 – 02PN29-4. IEEE
26. Sugak D., **Yakhnevych U.**, Syvorotka I.I., Buryy O., Popov A., Ubizskii S., Optical investigation of the OH- groups in the layers of LiNbO<sub>3</sub> crystals formed by copper ions diffusion // *Book of Abstracts of 12th International Scientific*

*Conference on Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT – 2018)*, 2–5 October **2018**, Riga, Latvia, p. 160.

27. Suchanek G., **Yakhnevych U.**, Eydam A., Sugak D., Syvorotka I.I., Haiduchok V., Ubizskii S., Gerlach G. Depth profiling of dopant concentration and pyroelectric properties of LiNbO<sub>3</sub> single crystals high-temperature treated in the presence of metal ions // *14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on ferroelectricity and young scientists school on the spectroscopic studies of critical dynamics at structural phase transitions* : abstract book, May 14–18, **2018**, St. Petersburg, Russia. - Saint-Petersburg: – C.74 – 75.

28. Sugak D., Syvorotka I.I., **Yakhnevych U.**, Buryy O., Zhydachevskii Y.A., Suchocki A., Vakiv M., Ubizskii S. Optical investigation of Co ions diffusion in Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystals // *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications(OMEE-2017)*, May 29 – June 2, **2017** Lviv, Ukraine – C.158.

29. **Yakhnevych U.**, Sugak D., Syvorotka I.I., Buryy O., Martynyuk N., Ubizskii S. Optical investigation of the Cu-ions diffusion into lithium Niobate crystal // *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications(OMEE-2017)*, May 29 – June 2, **2017** Lviv, Ukraine– C.157.

30. Sugak D., Buryy O., Syvorotka I.I., **Yakhnevych U.**, Becker K., Ubizskii S. Temporal and spatial characteristics of the diffusion processes in LiNbO<sub>3</sub> crystals caused by thermo-chemical treatment // *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications(OMEE-2017)*, May 29 – June 2, **2017** Lviv, Ukraine– C.143.

31. **Yakhnevych U.**, Sugak D., Syvorotka I.I., Buryy O., Ubizskii S. Optical investigation of the metal ions diffusion into LiNbO<sub>3</sub> // *Nanotechnology and nanomaterials : book of abstracts of International research and practice conference (23–26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine)*. - Київ: SME Burlaka. – C.773.

32. Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., **Yakhnevych U.**, Sugak Y., Martynyuk N., Solskii I., Suchocki A., Zhydachevskii Y., Jakiela R. Spatial distribution of diffusion coloration of LiNbO<sub>3</sub> single crystals under H<sub>2</sub>/air high-temperature annealing // *E-MRS Fall Meeting, Symposium Z: Abstracts*(19-22 September, **2016**, Warsaw, Poland) – С.27.
33. Сугак Д.Ю., Сиворотка І., Бурій О.А., **ЯХНЕВИЧ У.В.**, СОЛЬСЬКИЙ І., Василечко Л.О., Гайдучок В.Г., Убізьський С.Б., Ваків М.М. Вплив високотемпературних обробок у присутності іонів міді на просторові зміни оптичних властивостей кристалів LiNbO<sub>3</sub> // *Матеріали VIII Міжнародної наукової конференції “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали, 2016”*. - Луцьк: Вежа-Друк. – С.18 – 20
34. **Yakhnevych U.**, Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., Solskii I., Vasylechko L., Haiduchok V., Ubizskii S., Vakiv M. The spatial distribution of metal ions (Cu, Fe, Co) incorporated into LiNbO<sub>3</sub> crystal during high temperature annealing // *Electronics and Applied Physics: Proceedings of the XII International Conference* (19-22 October **2016**, Kyiv). – С.144 – 145.
35. **Yakhnevych U.**, Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., Solskii I., Vasylechko L., Haiduchok V., Ubizskii S., Vakiv M. The peculiarities of metal (Cu, Fe, Co) ions incorporation in lithium niobate crystal during high temperature annealing // *Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції “Фізико – технологічні проблеми передавання, обробки та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах”*. - Чернівці: Місто. , **2016**,– P.265 – 266.
36. **Yakhnevych U.**, Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., Solskii I., Vasylechko L., Haiduchok V., Ubizskii S., Vakiv M. The spatial distribution of copper ions incorporated into LiNbO<sub>3</sub> crystals during high temperature annealing // *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2016)*, 24-27 August, **2016**, Lviv, Ukraine. – P.636.
37. **Yakhnevych U.**, Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., Martynyuk N., Sugak Y., Yatsenko A., Solskii I., Ubizskii S. Spatial distribution of LiNbO<sub>3</sub> single crystals

coloration after redox high-temperature treatment // *International Conference on Defects in Insulating Materials (ICDIM-19)*: Abstracts (July 10-16, **2016**, Lyon, France).– P.43.

## ЗМІСТ

Перелік умовних скорочень	25
Вступ	26
<b>РОЗДІЛ 1. ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ КРИСТАЛА НІОБАТУ ЛІТІЮ</b>	<b>37</b>
1.1. Фазова діаграма монокристалу ніобату літію.	37
1.2. Кристалічна структура $\text{LiNbO}_3$ .	38
1.3. Вирощування монокристалів ніобату літію.	40
1.4. Дефектна підсистема монокристалів ніобату літію конгруентного складу.	41
1.4.1. Власні точкові дефекти кристалів ніобату літію.	41
1.4.2. Вплив домішок на дефектну підсистему кристалів ніобату літію.	43
1.4.2.1. Механізм дифузійного впровадження домішок до кристала ніобату літію.	43
1.4.2.2. Домішки іонів металів.	46
1.4.2.3. Домішки водню.	49
1.5. Зовнішній вплив на дефектну підсистему кристалів ніобату літію.	49
Висновки до розділу 1	52
<b>РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ</b>	<b>54</b>
2.1. Вирощування монокристалів та приготування зразків для досліджень.	54
2.2. Високотемпературні відпали у присутності іонів металів.	56
2.3 Структурні дослідження.	57
2.4. Дослідження спектрів поглинання та їхніх змін з глибиною дифузії.	58
2.5. Дослідження піроелектричних властивостей монокристалів ніобату літію.	60
2.6. Дослідження нанотвердості	62

2.7. Методика дифузійного з'єднання пластин кристалів ніобату літію.	63
2.8. Дослідження спектрів комбінаційного розсіювання у області з'єднання	65
2.9. Металографічні дослідження області з'єднання (мікроскопія).	65
2.10. Дослідження електропровідності $\text{LiNbO}_3$	66
Висновки до розділу 2	68
<b>РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ <math>\text{LiNbO}_3</math> ПІСЛЯ ТЕРМОХІМІЧНИХ ОБРОБОК У ПРИСУТНОСТІ ІОНІВ МЕТАЛІВ: СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ, СТРУКТУРНІ ТА ПІРОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, ПРОФІЛІ НАНОТВЕРДОСТІ ТА РОЗПОДІЛИ ДОМІШКИ</b>	69
3.1. Просторовий розподіл іонів металів у кристалі $\text{LiNbO}_3$ після високотемпературних відпалів	69
3.1.1. Просторовий розподіл іонів міді у кристалі $\text{LiNbO}_3$	70
3.1.2. Просторовий розподіл іонів заліза після високотемпературних відпалів.	75
3.2. Зміни поглинання ОН-груп	77
3.3. Результати досліджень структурних властивостей кристалів $\text{LiNbO}_3$ після високотемпературних відпалів	82
3.4. Дослідження профілів нанотвердості та розподілу домішки у монокристалах ніобату літію, дифузійно легованих іонами міді	85
3.5. Математичний опис процесів забарвлення кристалів ніобату літію після високотемпературних відпалів у присутності іонів міді	91
3.6. Вплив дифузії іонів металів на піроелектричні властивості кристалі $\text{LiNbO}_3$	97
Висновки до розділу 3	102
<b>РОЗДІЛ 4. МОДЕЛЮВАННЯ, ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ВИПРОБУВАННЯ АКТЮАТОРА ТОЧНОГО ПОЗИЦІЮВАННЯ НА ОСНОВІ БІДОМЕННОГО КРИСТАЛА НІОБАТУ ЛІТІЮ</b>	105
4.1. Дослідження межі між пластинами з монокристалів ніобату літію, з'єднаними шляхом дифузії іонів міді	105
4.2. Моделювання актюатора точного позиціювання на основі	111

бідоменного кристала ніобату літію	
4.2.1. Створення бідоменної структури на основі кристала $\text{LiNbO}_3$	112
4.2.2. Модель актюатора: побудова та верифікація	114
4.2.3. Результати моделювання актюатора точного позиціювання.	116
4.3. Тестування актюатора точного позиціювання	120
4.4. Оптимальні кристалографічні орієнтації пластин $\text{LiNbO}_3$ для біморфних актюаторів, визначені за методом екстремальних поверхонь	121
4.4.1. Процедура оптимізації.	121
4.4.2. Результати моделювання біморфних актюаторів.	126
Висновки до розділу 4	129
Висновки	131
Список використаних джерел	134
Додаток 1. Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації	149
Додаток 2. Акти впровадження результатів дисертації	156



## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

НЛ– ніобат літію

НЛ:Cu– ніобат літію, легований іонами міді

НЛ:Fe – ніобат літію, легований іонами заліза

LIMM – (laser intensity modulation method) модуляція інтенсивності лазерного випромінювання

АСМ – атомно-силовий мікроскоп

ЦТС – цирконат-титанат свинцю

МЕМС – мікроелектромеханічні системи

## ВСТУП

**Атуальність теми.** Впродовж останніх років створення матеріалів для застосування в мікроелектромеханічних системах (МЕМС), пристроях наноелектроніки, інтегральної оптики, плазмоніки тощо є одним із найперспективніших напрямків у сучасному матеріалознавстві. Для використання в таких системах властивості матеріалів повинні задовольняти широкому спектру вимог. Серед іншого, важливою є можливість керованої модифікації характеристик матеріалу для забезпечення потрібного відгуку до зовнішнього впливу. Пошук шляхів такої модифікації є актуальною задачею, зокрема, для оксидних кристалів, які є одними з найбільш перспективних матеріалів для використання у мікро- на наноелектронних системах. Як відомо, оксидні кристали складають важливу частину елементів сучасної електронної техніки [1], зокрема пристроїв електрооптики та акустооптики, де за рахунок своїх властивостей найширшого використання набув ніобат літію ( $\text{LiNbO}_3$ , НЛ). Через комплекс унікальних електрооптичних, акустооптичних, п'єзоелектричних, піроелектричних та нелінійно-оптичних властивостей НЛ часто називають «кремнієм нелінійної оптики» або «кремнієм фотоніки» [2]. Зазначені властивості зумовлюють надзвичайно широкий спектр можливих застосувань ніобату літію, а саме: пристрої модуляції випромінювання, нелінійні резонатори [3, 4], оптичні параметричні генератори [5, 6], лазерні системи запису інформації [7], нелінійні фотонні кристали [8-10], хвилеводи [11], голографічні пристрої запису інформації [12], голографічні дисплеї [13], адаптивні системи [14] та багато інших. Розв'язання задач створення нових пристроїв або покращення їх робочих характеристик вимагає функціонально ефективних, високонадійних та стійких матеріалів, як нових, так і відомих, властивості яких є оптимізованими у відповідності до конкретного застосування. В останньому випадку це обумовлює необхідність пошуку ефективних шляхів модифікації матеріалів. Одним із рішень цієї проблеми є розширення номенклатури складу за рахунок зміни технології синтезу по відношенню до вихідних

хімічних компонентів. Іншим рішенням, є зміна хімічного складу вже готових матеріалів (наприклад, за рахунок легування). Ніобат літію, через особливості його структури, може бути легований значним числом різних домішок [41-51]. Легування кристалів НЛ як правило відбувається у процесі вирощування [37-39]. У той же час існує можливість легування НЛ металами за рахунок їх дифузії у номінально бездомішкові кристали при високотемпературному відпалі у присутності іонів-дифузантив. Однак проблемою дифузійного легування є нерівномірність розподілу домішки у кристалі – наявність градієнту її концентрації веде до виникнення градієнтів фізичних величин, що описують ту чи іншу властивість кристала. Не зважаючи на практичну важливість і велику кількість досліджень, присвячених дифузійному легуванню  $\text{LiNbO}_3$ , вплив дифузійного легування на властивості цього кристала залишається далеким від повного розуміння. Зокрема, не були встановлені умови, при яких вплив на дефектну систему ніобату літію буде оптимальним, а також контрольованим з точки зору направленої модифікації властивостей кристалу.

Таким чином, встановлення механізму дифузійного впровадження іонів металів у ніобат літію на основі вивчення профілів змін властивостей монокристалів НЛ є особливо привабливим для вирішення практичних задач і дозволяє суттєво розширити перспективи, а також можливості застосувань  $\text{LiNbO}_3$ . Такі дослідження, крім того, дають можливість виявити особливості дефектної підсистеми кристалів ніобату літію, складний характер якої і на сьогодні є об'єктом наукових дискусій.

Враховуючи наукові результати попередніх досліджень і сучасні очікування, задача, якій присвячено дану роботу, є актуальною як з практичної, так і з фундаментальної точки зору.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**  
Дисертацію було виконано на кафедрі напівпровідникової електроніки

Національного університету «Львівська політехніка». Тема дисертації відповідає науковому напрямку кафедри «Фізико-хімічні процеси синтезу та контрольованої модифікації властивостей матеріалів функціональної, мікро- та наноелектроніки». Дисертаційні дослідження проведені в рамках виконання держбюджетних тем «Модифікація та оптимізація функціональних властивостей активних елементів пристроїв на основі складних оксидних кристалів для лазерних систем діапазону 1,3...1,5 мкм» (ДБ/ЕМШ) у 2016-2017рр., № державної реєстрації 0116U004134; «Роль дефектів, дифузійних процесів та зовнішніх впливів у формуванні оксидних гетерогенних систем для функціональної електроніки» (ДБ/МЕЖА) у 2018-2020рр., № державної реєстрації 0118U000273; «Керування властивостями халькогенідних і оксидних сенсорних матеріалів шляхом термохімічної наноструктурної модифікації» (ДБ/МОДУС) у 2021р., № державної реєстрації 0121U107736; а також проектів двостороннього українсько-німецького науково-технічного співробітництва «Нанокристалічні п'єзоелектричні сполуки  $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  для високотемпературних застосувань» (М/137-2019) у 2019р., № державної реєстрації 0119U103054 та (М/48-2020) у 2020 р. № державної реєстрації 0120U103658; українсько-індійського науково-технічного співробітництва «Моделювання та дослідження характеристик планарних оптичних пристроїв на основі кристала ніобату літію ( $\text{LiNbO}_3$ ) для застосування в інтегральних оптичних схемах (ІОС)» (М/201-2017 ) у 2017 р. № державної реєстрації 0117U003791.

**Мета та завдання досліджень.** Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей процесів дифузії іонів металів у кристалах  $\text{LiNbO}_3$  та визначення оптимальних умов термохімічних обробок для застосування модифікованих матеріалів у пристроях мікро- та наносистемної техніки.

Для досягнення поставленої мети в дисертаційній роботі вирішувалися такі завдання:

- дослідити зміни структурних, оптичних, механічних та піроелектричних властивостей  $\text{LiNbO}_3$ , спричинені високотемпературними відпалами кристалів у присутності іонів металів;
- використовуючи методи локального контролю та сканування змін фізичних властивостей зразків ніобату літію, підданих термохімічній обробці, визначити у різних кристалографічних напрямках просторові розподіли концентрацій домішкових іонів, впроваджених у кристали шляхом дифузії;
- дослідити вплив режимів термохімічних обробок кристалів  $\text{LiNbO}_3$  у присутності іонів металів на перебіг процесів дифузії;
- описати, на основі математичних моделей дифузії, процеси впровадження іонів металів у кристали  $\text{LiNbO}_3$ , спричинені термохімічними обробками;
- виконати експериментальні дослідження піроелектричних властивостей зразків кристалів ніобату літію, дифузійно легованих іонами металів;
- виконати моделювання та створити діючий макет актюатора точного позиціонування на основі бідоменної пластини ніобату літію, сформованої шляхом дифузійного з'єднання, експериментально дослідити залежності величини зміщення від прикладеної електричної напруги, визначити оптимальні просторові орієнтації пластин біморфа.

**Об'єкт дослідження** – зміни структурних, оптичних, механічних та піроелектричних властивостей монокристалів ніобату літію, спричинені відпалом кристалів у присутності іонів металів

**Предмет дослідження** – монокристали ніобату літію конгруентного складу, леговані іонами металів.

**Методи дослідження:**

- структурний аналіз, що здійснювався за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М у режимі відбивання;
- спектрофотометрія додаткового поглинання, індукованого дифузією. Спектри після відпалів реєструвалися за допомогою спектрофотометра ShimadzuUV-3600 у діапазоні 300...1500 нм. Даний метод був модифікований таким чином, щоб сканування проводились у кристалофізичних напрямках X, Y та Z (вздовж напрямку дифузії), тоді як скануючий промінь розповсюджувався перпендикулярно до обраного кристалофізичного напрямку (напрямку дифузії).
- наноіндентація для визначення змін механічних властивостей, що здійснювалася за допомогою установки наноіндентації з наднизьким навантаженням Nano Indenter (CSM Instruments SA);
- метод модуляції інтенсивності лазерного випромінювання для визначення змін піроелектричних коефіцієнтів з глибиною. Комплексний піроелектричний струм визначався амплітудно-фазовим аналізатором імпедансу (Solartron 1260,20 Solartron Analytical);

Крім того, за допомогою платформи COMSOL було проведено математичне моделювання працездатності та вибору технологічних підходів до створення активних елементів пристроїв на основі кристалів ніобату літію з дифузійними шарами. Визначено оптимальні кристалографічні орієнтації пластин актюатора, за яких забезпечується його найбільше зміщення.

**Наукова новизна отриманих результатів.** Отримані нові результати, базуючись на виконаних теоретичних та експериментальних дослідженнях, а саме:

1. Для досліджень змін властивостей  $\text{LiNbO}_3$ , спричинених дифузією металів за підвищених температур, на одних і тих самих зразках використано

широкий комплекс методик – спектрофотометрію, визначення піроелектричних коефіцієнтів, оптичну металографію, рентгенівську дифракцію, вимірювання нанотвердості, відмінною рисою яких є те, що у процесах вимірювань локального оптичного поглинання та нанотвердості фізичні зонди діяли на зразок у напрямку, перпендикулярному до напрямку дифузії, а його переміщення відбувалось вздовж напрямку дифузії. Такий підхід дозволив встановити, як змінюються властивості з глибиною дифузії та зіставити профілі змін різних властивостей кристалів.

2. Методом рентгенівської дифракції встановлено, що на поверхнях кристала  $\text{LiNbO}_3$ , які у процесі термообробки безпосередньо контактували з оточуючим середовищем, що містило іони  $\text{Cu}$ , утворюється шар, сформований сполуками  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$  та  $\text{CuNbO}_3$ . На дифрактограмах поверхонь рефлексії від кристалографічних площин  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  спостерігаються на тлі гало. Форма та розташування гало дозволили розрахувати розміри наночастинок, які спричиняють його виникнення: 1.3( $X$ ), 0.6 ( $Y$ ) та 1.1( $Z$ ) нм.

3. У випадку дифузії іонів міді до кристалів ніобату літію методом спектрофотометрії показано, що додаткове поглинання, викликане відпалом, обумовлюється входженням у кристал міді у вигляді як іонів  $\text{Cu}^+$  (смуга околі 400 нм), так і  $\text{Cu}^{2+}$  (смуга в околі 1000 нм). Визначено концентраційні профілі іонів  $\text{Cu}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$  у кристалі  $\text{LiNbO}_3$  залежно від умов термообробки. Показано, що процес інкорпорації іонів  $\text{Cu}$  є анізотропним, глибина проникнення міді є найбільшою у кристалографічному напрямку  $Z$ , найменшою – у напрямку  $X$ .

4. Виявлено, що зміни механічних властивостей (нанотвердість) у дифузійно-модифікованому шарі ніобату літію корелюють із розподілом домішкових іонів міді. Величина твердості є мінімальною у поверхневому полікристалічному шарі і зростає з глибиною, досягаючи значень, притаманних нелегованому кристалу на відстанях близько 600 мкм.

5. Показано, що структура просторового розподілу іонів міді, що впроваджуються до кристала ніобату літію під час відпалу в присутності іонів  $\text{Cu}$ , обумовлена складним процесом іонного обміну за участі іонів міді та літію. Отримані експериментально просторові розподіли концентрацій іонів  $\text{Cu}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$  в різних кристалофізичних напрямках добре апроксимуються теоретичними кривими, розрахованими у рамках математичної моделі, що враховує дифузію та дрейф іонів. Коефіцієнти дифузії, визначені з апроксимацій, становлять від  $1.2 \times 10^{-10}$  до  $8.4 \times 10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  для іонів  $\text{Cu}^+$  та від  $4.6 \times 10^{-10}$  до  $8.03 \times 10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  для іонів  $\text{Cu}^{2+}$  в залежності від температури відпалу.

6. За допомогою підходу, що базується на аналізі екстремальних поверхонь п'єзоелектричного ефекту, теоретично встановлено оптимальні кристалофізичні орієнтації з'єднаних пластин ніобату літію для створення активного елемента актюатора точного позиціонування, який забезпечує максимальне переміщення за визначеної електричної напруги.

**Практичне значення отриманих результатів.** Результати, отримані в роботі, мають важливе практичне значення для певних прикладних застосувань у засобах мікро- та наносистемної техніки. А саме:

1. Відпрацьовано методологію, в основі якої лежить підхід до вивчення просторових змін фізико-хімічних властивостей матеріалів за допомогою оптичного (спектрофотометрія, мікроскопічне розсіювання) зондування вздовж ліній, перпендикулярних до міжфазних меж, і в напрямку, перпендикулярному до напрямку дифузії. Ця методологія може бути застосована в подальшому для вивчення просторових змін фізико-хімічних властивостей інших матеріалів.

2. Показано, що величини піроелектричних коефіцієнтів у дифузійних шарах кристалів  $\text{LiNbO}_3$ , підданих термообробці у присутності іонів міді та заліза, збільшуються, що відкриває шлях до позитивної модифікації



піроелектричних властивостей кристалів ніобату літію. Цей результат також може бути використаний для зменшення спонтанної поляризації поблизу інтерфейсів, що поліпшить характеристики пристроїв.

3. На основі експериментальних досліджень процесів дифузії металів та математичного моделювання п'єзоелектричних властивостей створено діючий макет актюатора точного позиціювання на основі бідоменного активного елемента, виготовленого шляхом з'єднання дифузією міді двох кристалічних пластин ніобату літію з антиколінеарними векторами поляризації.

Результати досліджень, що були отримані у даній дисертаційній роботі, можуть використовуватися при виготовленні елементів для пристроїв мікро- та наносистемної техніки, або для вдосконалення вже існуючих елементів.

Окремі результати дисертаційних досліджень використовувалися при виконанні науково-дослідної роботи «Роль дефектів, дифузійних процесів та зовнішніх впливів у формуванні оксидних гетерогенних систем для функціональної електроніки» (ДБ/МЕЖА № 0118U000273); у навчальному процесі для підготовки здобувачів спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка», що підтверджується актами впровадження результатів.

### **Особистий внесок здобувача.**

Автором разом із науковим керівником було вибрано напрямок та методи дослідження, а також було сформульовано саму мету та завдання, що будуть вирішуватися у роботі. Було проведено особисто автором експериментальні та теоретичні дослідження, тоді як аналіз результатів та формулювання відповідних висновків було проведено разом із науковим керівником.

Автором опубліковано у співавторстві 3 стаття у науковому фаховому виданні України, з яких 2 статті входять до міжнародних наукометричних баз; 10 статей опубліковано у періодичних виданнях інших держав, які входять до міжнародних наукометричних баз, а також 24 публікацій у матеріалах та тез доповідей на міжнародних наукових конференціях. Особистий внесок автора у його публікаціях полягає у наступному: у роботах [75, 76, 103, 130, 131] – відпрацювання методології, у основі якої лежить підхід до вивчення просторових змін фізико-хімічних властивостей матеріалів за допомогою оптичного (спектрофотометрія) зондування вздовж ліній, перпендикулярних до міжфазних меж, і в напрямку, перпендикулярному до напрямку дифузії, а також проведено математичне оброблення експериментальних даних, підготовані публікації; [92, 107, 125, 127, 128, 129] – автором виконано дослідження спектрів поглинання зразків та проведено математичне оброблення експериментальних даних, підготовані публікації; [107, 128] – проведено експериментальні дослідження щодо визначення піроелектричних властивостей досліджуваних зразків та математичне оброблення експериментальних даних, підготовані публікації; [126] – виконано експерименти з математичного моделювання працездатності та вибору технологічних підходів до створення активних елементів пристроїв на основі кристалів ніобату літію з дифузійними шарами; [132] – за допомогою методу екстремальних поверхонь визначено оптимальні кристалографічні орієнтації пластин актюатора, за яких забезпечується його найбільше зміщення.

**Апробація результатів дисертації.** Результати даної роботи представлялися та обговорювалися на міжнародних наукових конференціях та семінарах в Україні, а також і за кордоном: VIII Міжнародна наукова конференція "Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали" (VIII International Workshop "Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials", 01.06.2016-04.06.2016, Lutsk-Lake "Svityaz"); 4<sup>th</sup> International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO

2016, 24-27 August, 2016, Lviv, Ukraine); V Міжнародна науково-практична конференція “Фізико – технологічні проблеми передавання, обробки та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах” (03.11.2016-05.11.2016, Чернівці, Україна); International Conference on Defects in Insulating Materials (ICDIM-19, 10.07.2016-16.07.2016, Lyon France); E-MRS Fall Meeting, Symposium Z (19.09.2016-22.09.2016, Warszawa, Poland); XII International Conference «Electronics and Applied Physics» (19-22 October 2016, Kyiv, Ukraine); Міжнародна наукова конференція «Оксидні матеріали електронної техніки – отримання, властивості, застосування» (OMEE-2017, International Conference «Oxide materials for electronic engineering – fabrication, properties and application», 29.05.2017-02.06.2017, Lviv, Ukraine); 5<sup>th</sup> International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2017, 23–26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine); 14-th Russia/CIS/Baltic/Japan symposium on ferroelectricity young scientists school on the spectroscopic studies of critical dynamics at structural phase transitions (14.05.2018-18.05.2018, Saint-Petersburg, Russia); 12th International conference on functional materials and nanotechnologies (FM&NT-2018, 02.10.2018-05.10.2018, Riga, Latvia); IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties, NAP-2018 (Zatoka, Ukraine, 09.09. –14.09.2018); IEEE The Third international conference on information and telecommunication technologies and radio electronics (UkrMiCo’2018, September 10–14, Odessa, Ukraine); XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (20.05.2019-25.05.2019, Івано-Франківськ, Україна); IEEE XV Міжнародна науково-технічна конференція "Перспективні технології і методи проектування МЕМС (XVth International conference on the perspective technologies and methods in MEMS design, MEMSTECH, 22.05.2019-26.05.2019, Поляна, Україна); 7<sup>th</sup> International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2019, 27–30 August 2017, Lviv, Ukraine); 20th International conference on radiation effects in insulators (REI-20 19–23 August, 2019, Astana, Kazakhstan); XIV Міжнародна наукова

конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (3–5 грудня, 2019, Харків, Україна); Sensor and measurement science international conference (SMSI 2020, June 22–25, Nuremberg, Germany); Sensor and Measurement Science International Conference (SMSI 2021, Digital Conference, 3 - 6 May 2021, Nuremberg, Germany).

**Публікації.** Основні результати досліджень опубліковано у 37 наукових працях, зокрема у 13 статтях, серед яких 1 – у фахових виданнях України, 2 – у періодичних виданнях України, що є включені до міжнародних наукометричних баз Scopus та/або Web of Science, 10 – у наукових виданнях інших держав, що теж включені до баз Scopus та/або Web of Science; варто окремо відзначити, що є 3 публікаціях у матеріалах конференцій, що були індексовані у наукометричних базах Scopus та/або Web of Science, 24 публікації у матеріалах та тезах доповідей на міжнародних конференціях.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел, який налічує 132 найменувань і 2 додатків. Основна частина дисертаційної роботи викладена на 108 сторінках, робота містить 57 рисунків і 7 таблиць. Загальний обсяг роботи складає 158 сторінок.

## РОЗДІЛ 1

### ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ КРИСТАЛА НІОБАТУ ЛІТІЮ

Сегнетоелектричні кристали складають важливу частину елементів сучасної електронної техніки [1], зокрема пристроїв електрооптики та акустооптики, де за рахунок своїх властивостей найширшого використання набув ніобат літію ( $\text{LiNbO}_3$ , НЛ). Вирощуванню та дослідженню кристалів ніобату літію присвячена велика кількість робіт та публікацій. Вперше ніобат літію синтезували в 1928 році [15, 16], а у 1949 році було встановлено, що він є сегнетоелектриком [17]. Перші вирощені кристали  $\text{LiNbO}_3$ , методом Чохральського, дали початок систематичному вивченню його властивостей. У цьому розділі коротко описані основні властивості та особливості структури ніобату літію, необхідні для розуміння наступних розділів.

#### 1.1. Фазова діаграма монокристала ніобату літію

$\text{LiNbO}_3$  – одне із чотирьох з'єднань, які можна отримати, виходячи з  $\text{Li}_2\text{O}$  і  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ :  $\text{Li}_2\text{Nb}_{28}\text{O}_{71}$ ,  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiNbO}_3$  і  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ . Однак, крім  $\text{LiNbO}_3$ , тільки  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  був отриманий та охарактеризований як монокристал. Фазова діаграма системи  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$  представлена на Рис.1.1 [18];  $\text{LiNbO}_3$  є фазою змінного складу.

Як показано на фазовій діаграмі,  $\text{LiNbO}_3$  кристалізується з розплаву в широкому інтервалі молярного відсотка  $\text{Li}_2\text{O}$  (від 37% до 60%). Більш того, існує широкий інтервал складів, в якому  $\text{LiNbO}_3$  існує як одна фаза, з процентним вмістом літію нижче 50%. У зазначеному вище інтервалі існує певний склад, для якого тверда речовина, що кристалізується з розплаву, має той самий склад, що і сам розплав: саме такий склад називається

конгруентним і відповідає максимальній температурі плавлення (1253°C). Слід зазначити, що склади конгруентного розплаву НЛ у різних авторів відрізняються несуттєво, а саме знаходяться в інтервалі  $48.5 \pm 0,1$  мол. % вмісту  $\text{Li}_2\text{O}$  в кристалі [19-21].

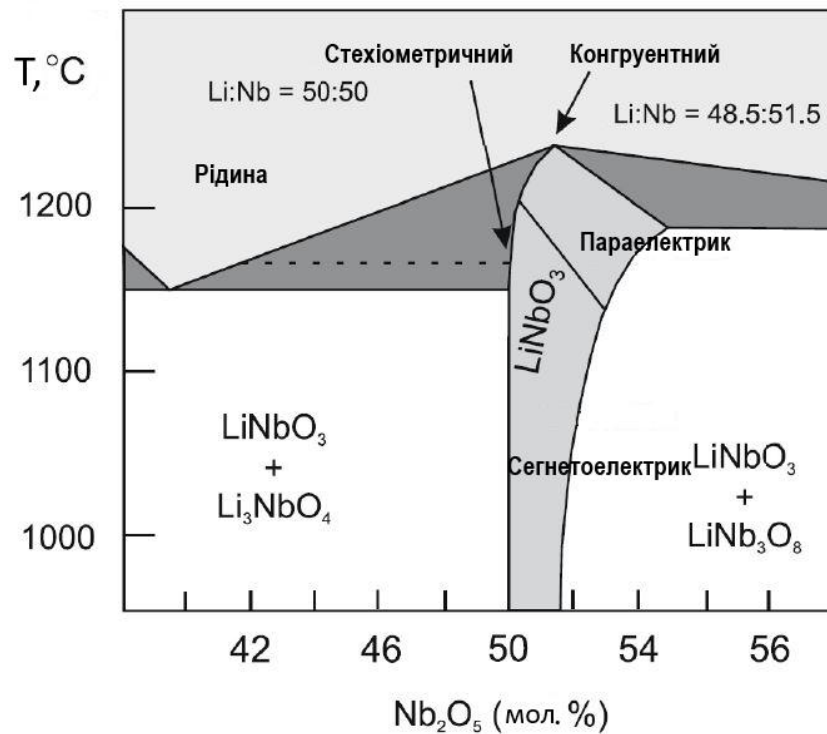


Рис. 1.1. Фазова діаграма системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  [4]

Величина співвідношення компонентів у конгруентному ніобаті літію залежно від використовуваних технологій може коливатись в межах, які дозволяє фазова діаграма, без зміни структури кристала. Але такі коливання складу викликають нестабільність властивостей НЛ.

## 1.2. Кристалічна структура $\text{LiNbO}_3$

З кристалографічної точки зору ніобат літію належить до гексагональної сингонії (тригональної кристалографічної системи) і точкової

групи симетрії  $3m$  ( $C_{3v}$ ). Завдяки відсутності центру інверсії  $\text{LiNbO}_3$  демонструє ефект Поккельса, п'єзоелектричний ефект, нелінійну оптичну поляризованість тощо.

Кристал ніобату літію має дві форми елементарної комірки ґратки: гексагональна комірка і ромбоєдрична комірка. Гексагональна елементарна комірка  $\text{LiNbO}_3$  містить шість формульних одиниць, а параметри такої комірки:  $c_h = 13.8631 \pm 0.0004 \text{ \AA}$ ,  $a_h = 5,14829 \pm 0.00002 \text{ \AA}$  [22]. Тоді як для ромбоєдричної комірки – дві формульні одиниці, параметри ромбоєдричної комірки:  $a_r = 5.4944 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 55^\circ 52'$ .

З точки зору розташування атомів, атоми кисню утворюють дещо спотворену гексагональну щільно упаковану структуру. Кожна гексагональна комірка містить шість площин кисню, перпендикулярних осі  $Z$ . Структуру кисню також можна розглядати як ланцюг зв'язаних октаєдрів, що містять катіонні ділянки. Утворені кисневі октаєдричні порожнини в рівній мірі зайняті атомами  $\text{Li}$ , атомами  $\text{Nb}$  або є вакантними (див. Рис.1. 2). У напрямку  $+z$  (або  $+c$ , або  $[0\ 0\ 0\ 1]$ ) атоми в октаєдричних порожнинах розташовані в наступному порядку:  $\rightarrow \text{Nb}$ , вакансія,  $\text{Li}$ ,  $\text{Nb}$ , вакансія,  $\text{Li}$ ,  $\rightarrow$ . (Позитивно заряджені) катіони не перебувають точно в центрі (негативно заряджених) кисневих комірок або всередині кисневої площині, а трохи зміщені вздовж осі  $z$ . Поділ заряду, що виникає внаслідок зсуву катіонної підрешітки щодо октаєдрів кисню, є причиною того, що  $\text{LiNbO}_3$  проявляє спонтанну поляризацію, яка має однакову орієнтацію зсуву катіону.

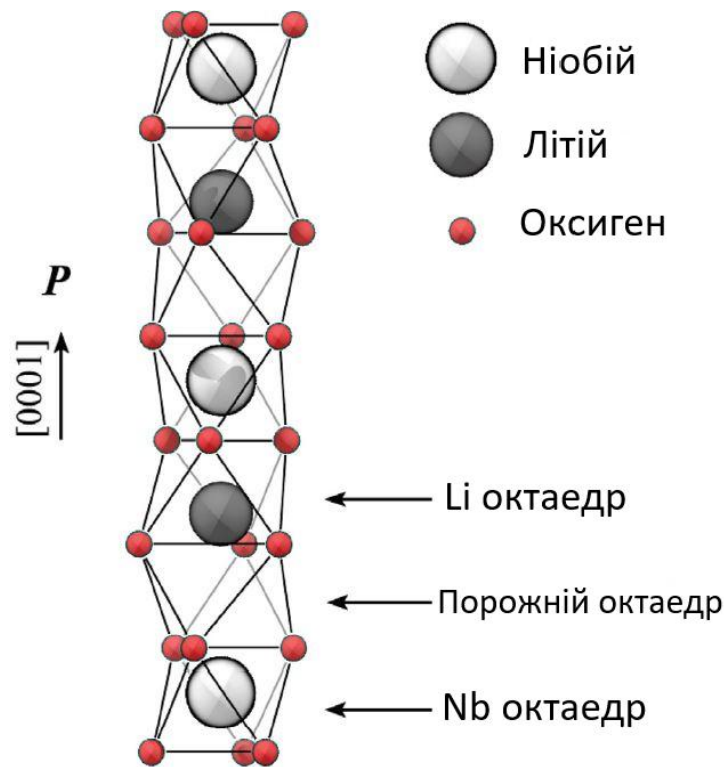


Рисунок 1.2. Схематичне зображення кристалічної структури сегнетоелектричного  $\text{LiNbO}_3$ , що виділяє катіонні положення щодо кисневих октаедрів [23].

### 1.3. Вирощування монокристалів ніобату літію

Починаючи від моменту їх першого отримання, монокристали ніобату літію вирощувалися методами Бріджмена, Вернейля, Степанова, Стокбаргера, Чохральського [24]. Однак тільки метод Чохральського найкраще задовольняє вимогам промислового виробництва оксидних кристалів, у тому числі НЛ [25]. Отримання однорідних, структурно досконалих кристалів НЛ великого розміру залежить від складу шихти, матеріалу тигля, напрямку вирощування відносно кристалографічних осей кристала, умов вирощування та охолодження. У свою чергу, ці фактори впливають уже на утворення у кристалах лінійних, об'ємних та точкових дефектів.

Сучасна технологія виробництва кристалів НЛ дозволяє вирощувати їх практично без макроскопічних дефектів. Однак, точкових дефектів в ніобаті



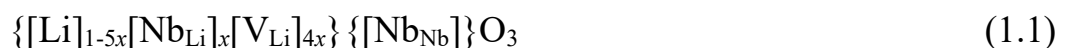
літію позбавитись неможливо і саме їх наявність визначає голографічні, піроелектричні, п'єзоелектричні, фоторефрактивні та інші властивості кристалів НЛ. Тому це зумовлює великий інтерес дослідників до природи та механізмів утворення точкових дефектів у кристалах ніобату літію [18].

#### 1.4. Дефектна підсистема монокристалів ніобату літію конгруентного складу

##### 1.4.1. Власні точкові дефекти кристалів ніобату літію

Кристал ніобату літію переважно росте конгруентно і в ньому існує дефіцит літію. Найімовірніший механізм утворення конгруентного кристала полягає у частковому заміщенні іонів Li іонами Nb з одночасним утворенням відповідної кількості літієвих вакансій [26]. Таким чином, у кристалі завжди присутні власні точкові дефекти – літієві вакансії, ніобій в позиції літію, кисневі вакансії. Також у кристалі можливе існування вакансій ніобію і ніобій у міжвузлі [21].

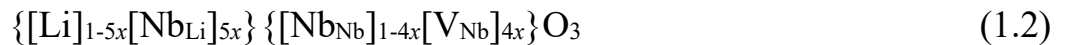
Протягом останніх 40 років досліджень ніобату літію було запропоновано кілька моделей дефектоутворення у ніобаті літію, але жодна з них не отримала остаточного підтвердження експериментальними даними. Найбільш відомою моделлю є модель літієвих вакансій. Компенсація дефектів  $(\text{Nb}_{\text{Li}})^{4+}$  відбувається за рахунок вакансій Li. В цьому випадку формула ніобату літію має вигляд [21, 27]:



де фігурні дужки використовуються для закриття підрешітки Li та Nb. А оскільки в конгруентному  $\text{LiNbO}_3$  відношення  $[\text{Li}] / [\text{Nb}]$  дорівнює 0.94, то в формулі  $x = 0.01$ .

Іншою, менш популярною, моделлю є модель ніобієвих вакансій, в якій один з можливих механізмів компенсації заряду дефекту заміщення  $(\text{Nb}_{\text{Li}})^{4+}$

полягає в утворенні вакансій у структурних позиціях Nb у відповідності до наступної формули:

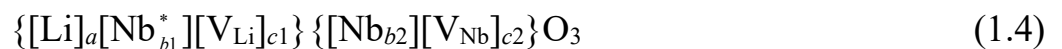


де  $x$  має таке ж значення, як і раніше [21, 28, 29].

Також існує модель кисневих вакансій. В цьому випадку хімічна формула ніобату літію виглядає наступним чином [21]:



Однак слід згадати про ще одну теорію, в якій пропонується співіснування вакансій Li та Nb [30]. В цьому випадку формула ніобату літію має вигляд:



де  $a$ ,  $b_1$  та  $c_1$  – позначають, відповідно, число іонів Li, Nb та Li-вакансій, що знаходяться у структурних позиціях Li (по відношенню до загального числа таких позицій),  $b_2$  і  $c_2$  – аналогічно, позначають число іонів Nb та ніобієвих вакансій у структурних позиціях Nb. Автори [30] зазначають, що присутність літій-іонів у структурних позиціях Nb виключається.

Для кращої візуалізації вище сказаного, на рис. 1.3. зображено проєкції на  $Z$  площину ідеальної структури  $\text{LiNbO}_3$  і структури кристала, що містить точкові дефекти.

Саме іони ніобію у позиції літію вважаються тими точковими дефектами, які беруть участь у процесах захоплення носіїв заряду і змінах оптичних і електрофізичних параметрів НЛ після опромінення кристалів ІВ та після відновлювальних відпалів [31-34]. Також слід згадати, що наявність антиструктурних іонів ніобію було підтверджено дослідженнями ніобату літію з використанням методів рентгенівської дифракції та дифракції нейтронів [35].

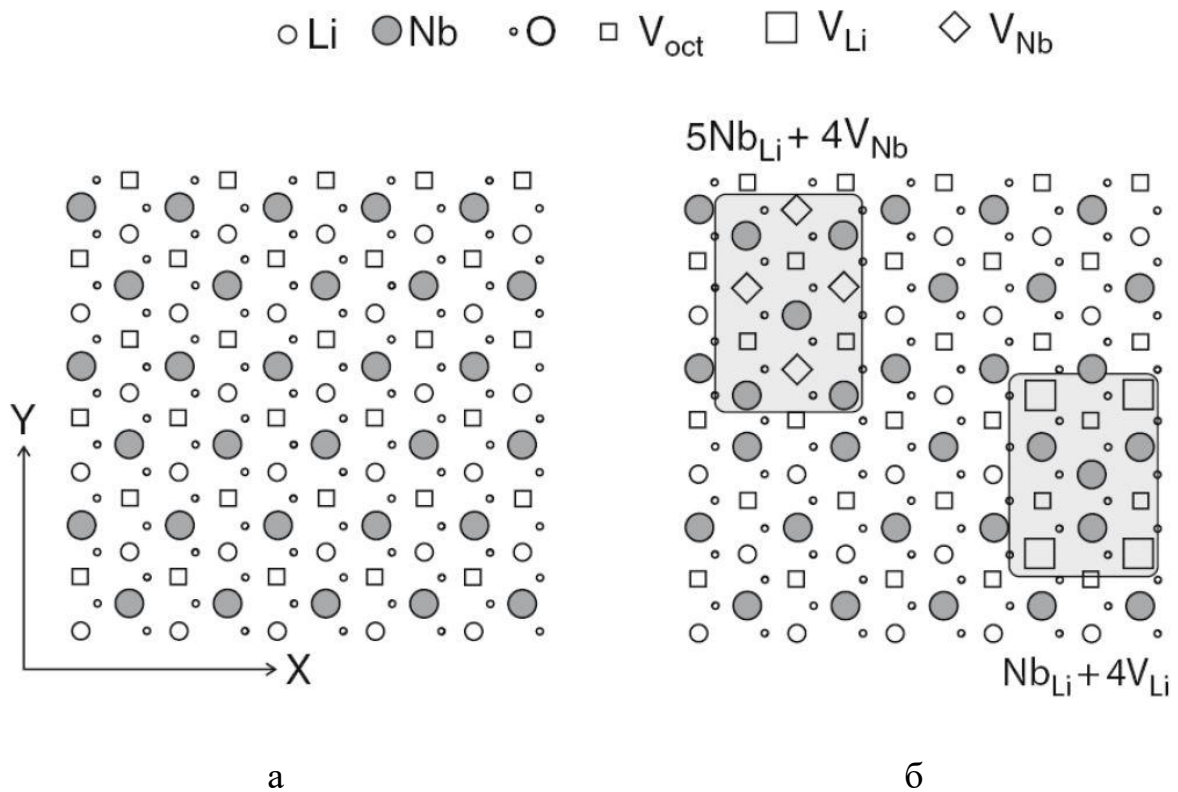


Рис. 1.3. Проекція на площину Z фрагментів ідеальної структури LiNbO<sub>3</sub> (а) і структури кристала, що містить точковий дефект Nb<sub>Li</sub>, і варіанти його компенсації (б) [18]

#### 1.4.2. Вплив домішок на дефектну підсистему кристалів ніобату літію

##### 1.4.2.1. Механізм дифузійного впровадження домішок до кристала ніобату літію

Наявність літєвих вакансій обумовлює можливість дифузії по катіонній підрешітці. Зокрема, перпендикулярно до С-осі вона здійснюється за шляхом: (регулярна позиція) → (тетраедрична позиція, що розділяє октаедри) → (структурна вакансія) → (тетраедрична позиція, що розділяє октаедри) → (вакансія літію) (рис. 1.4). Дифузія вздовж С-осі відбувається за шляхом: (регулярна позиція) → (структурна вакансія) → (тетраедрична позиція, що розділяє октаедри) → (вакансія літію) [36].

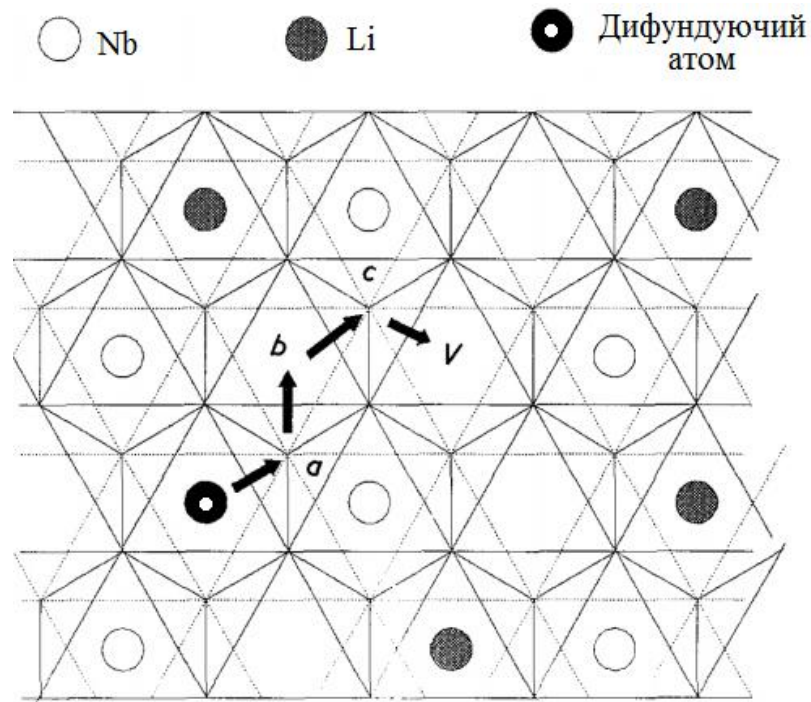


Рис. 1.4. Дифузія в площині, перпендикулярній до С-осі у кристалі НЛ

Внаслідок подібності дифузійних шляхів вздовж та перпендикулярно до С-осі (в обох випадках катіону доводиться проходити крізь однакові звуження, утворені іонами кисню), дифузію за катіонною підрешіткою у кристалі НЛ в першому наближенні можна вважати ізотропною.

Зазначимо, що дифузія домішки до кристала НЛ може відбуватися як зазначеними вище шляхами, так і завдяки іонному обміну, у результаті якого впровадження домішки до кристала супроводжується одночасним збідненням кристала іонами літію, який виявляє тенденцію до виходу з НЛ [16]. Такий іонний обмін може реалізуватися завдяки циклічному механізму, подібному до представленого на рис. 1.5.

На відміну від попереднього випадку, такий механізм дифузії не потребує наявності катіонної вакансії в околі атома домішки. Разом із тим, він передбачає одночасний рух трьох атомів, що є складнішим процесом, ніж представлений на рис. 1.4. Зазначимо також, у випадку іонного обміну за участі однозарядної домішки (наприклад,  $\text{Cu}^+$ ) не існує потреби у її зарядовій компенсації, тоді як для випадку руху за катіонними вакансіями

дифундує іон приносить додатковий позитивний заряд, який, повинен бути зкомпенсованим. Така компенсація може реалізуватися за рахунок одночасної дифузії кисню, що виглядає актуальним для випадку попередньо відновленого кристала, збагаченого кисневими вакансіями. Проте, кристали, які використовувалися для досліджень не відновлювалися, а отже містили незначну кількість аніонних вакансій. Іншим можливим джерелом зарядової компенсації можуть бути електрони, що впроваджуються до кристала разом із іонами металу та утворюють вільні або зв'язані полярони, а також біполярони [34]. Оскільки полярони та біполярони проявляються у оптичному спектрі НЛ, при відпалі у присутності оксидів металів має спостерігатися наростання поглинання у відповідних областях.

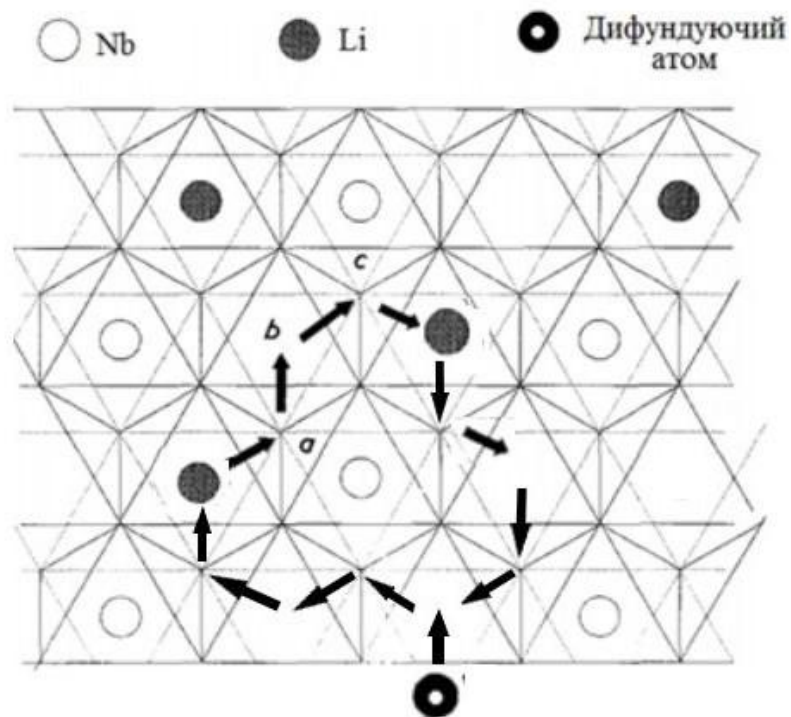


Рис. 1.5. Дифузія домішки в площині, перпендикулярній до С-осі у кристалі НЛ, яка супроводжується одночасною зустрічною дифузією літію

Слід зазначити, що існує неузгодженість у даних стосовно швидкості дифузії Li у НЛ. За одними даними, швидкість дифузії зменшується у разі збільшення вмісту літію у кристалі (що й можна очікувати з огляду на

зменшення числа літєвих вакансій), за іншими – зростає. Якщо останні спостереження є вірними, це означає, що дифузія літію, принаймні частково, має йти за міжвузлями.

Характерною особливістю процесу дифузії у НЛ є різниця у швидкостях для дифузії у кристалофізичних напрямках  $X$  та  $Y$ , яка спостерігалася у багатьох роботах. Разом із тим, коефіцієнти дифузії в площині (0001) гексагонального кристала не повинні залежати від напрямку. Імовірно [36], спостережувана різниця пов'язана із тим, що дифузія часто супроводжується появою неузгодженості у параметрах решітки, що, у свою чергу, веде до виникнення додаткових механічних напружень у приповерхневій області кристала. Ці напруження можуть впливати на величину коефіцієнтів дифузії, що й спостерігається експериментально в даній роботі.

#### *1.4.2.2. Домішки іонів металів*

Вплинути на дефектну підсистему ніобату літію можна шляхом впровадження до його структури домішкових іонів, в першу чергу тих, що мають валентність, відмінну від валентності іонів, що утворюють кристал. Легування здійснюють, як правило, у процесі вирощування кристалів [37-39]. Однак, також застосовується метод іонної імплантації [40], коли атоми домішок впроваджуються шляхом бомбардування поверхні кристала пучком іонів домішки з високою енергією, та дифузійний метод [41-51], коли домішки впроваджуються до кристалів під час їх високотемпературних відпалів у середовищах, що містять відповідні іони.

Через особливості структури ніобату літію, він може бути легований значним числом різних домішок. На рис. 1.6 представлена періодична таблиця хімічних елементів, в якій виділено, у відповідності до проаналізованих літературних даних, елементи, що використовуються для

одноелементного легування НЛ. Позначення таких елементів на рис. 1.6 відповідають їх шуканій функціональності.

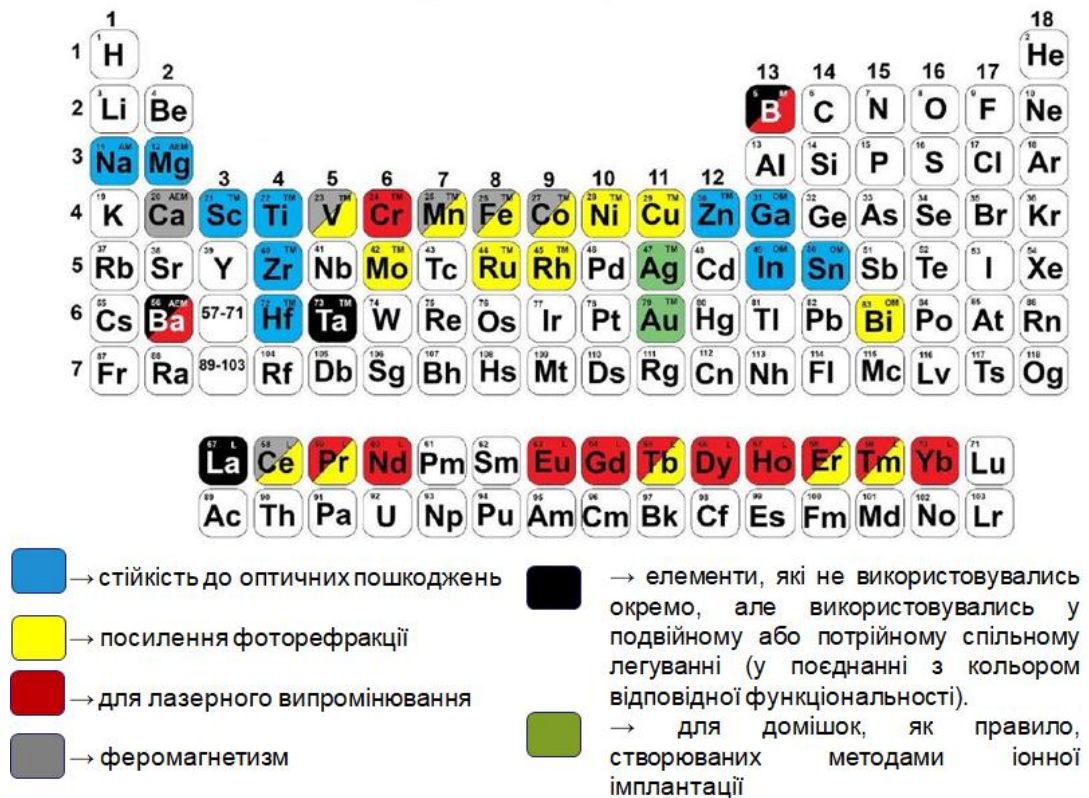


Рис. 1.6. Періодична таблиця хімічних елементів, що демонструє одноелементне легування НЛ та класифікацію елементів – домішок з точки зору шуканої функціональності

Серед інших варто виділити саме іони домішок перехідних металів, таких як залізо (Fe), мідь (Cu), хром (Cr), марганець (Mn) і нікель (Ni). Відомо, що всі ці домішки демонструють сильні смуги оптичного поглинання від УФ до ближнього інфрачервоного діапазону довжин хвиль. Зведення відомих домішок перехідних металів у  $\text{LiNbO}_3$  і спектральних положень (центрів) їх смуг оптичного поглинання приведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1.

Спектральні положення (центрів) відомих смуг поглинання легуваних кристалів  $\text{LiNbO}_3$

Іони	Хвильове число, $\text{cm}^{-1}$	Перехід	Література
$\text{Cr}^{3+}$	13820	${}^2A_2 - {}^2E$ (заборонений за спіном)	[52-53]
	15330	${}^4A_2 - {}^4T_2$	
	20850	${}^4A_2 - {}^4T_1$	
$\text{Fe}^{2+}$	8860	${}^5T_2 - {}^5E$	[32, 54, 55]
$\text{Fe}^{3+}$	20970	$\text{Fe}^{2+} - \text{Nb}^{5+}$ (інтервалентний перехід)	
	20570		
$\text{Cu}^{2+}$	10070	${}^2E - {}^2T_2$	[56, 57]
$\text{Cu}^+$	26670	$\text{Cu}^+ - \text{Nb}^{5+}$ (інтервалентний перехід)	
$\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$	17330	${}^5E - {}^5T_2$	[58]

Як видно з таблиці. 1.1 деякі домішки перехідних металів можуть знаходитись у структурі ніобату літію у двох різних валентних станах, причому смуги поглинання іонів з різним зарядом можуть знаходитися на суттєвій енергетичній відстані. Для прикладу, залізо може знаходитись у структурі ніобату літію як  $\text{Fe}^{2+}$  або  $\text{Fe}^{3+}$ , тоді як мідь -  $\text{Cu}^+$  або  $\text{Cu}^{2+}$ . У випадку Mn досі обговорюється, в якому валентному стані іон знаходиться в  $\text{LiNbO}_3$ , однак спираючись на літературні дані, то швидше за все, це  $\text{Mn}^{3+}$  та  $\text{Mn}^{4+}$  [50].



### 1.4.2.3. Домішки водню

Як і в інших оксидах, іони водню (протони) завжди присутні в кристалах НЛ у складі ОН-груп. Ці групи відіграють важливу роль у термофіксації об'ємних голограм та у виготовленні оптичних хвилеводів [59], у той час як їхня форма та положення піку свідчать про хімічний склад НЛ та присутність домішок [60].

Згідно із результатами роботи [61] максимум смуги поглинання ОН-груп розташований поблизу хвильового числа  $3489 \text{ см}^{-1}$  (2.866 мкм) для нелегованих конгруентних кристалів НЛ. Спектр ОН-груп формується трьома смугами поглинання з максимумами поблизу хвильових чисел 3484, 3489 та  $3496 \text{ см}^{-1}$ . Позиція смуги поглинання ОН-груп може бути використана для виявлення змін хімічного складу, спричинених легуванням. Такий аналіз корисний для дослідження дифузійного легування кристалів  $\text{LiNbO}_3$  іонами металів (наприклад,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ce}$ ) [1, 54], який використовується для формування хвилеводних оптичних та голографічних елементів пам'яті. Дослідження форми смуги поглинання ОН-груп та положення його основного піку дозволяє знайти кореляцію між їх змінами, типом і концентрацією домішки (див. [38]).

## 1.5. Зовнішній вплив на дефектну підсистему кристалів ніобату літію

Іншими шляхами впливу на дефектну підсистему кристала є опромінення його високоенергетичними електромагнітними випромінюваннями або потужним світлом та високотемпературні відпали у різноманітних середовищах – окислювальних, відновлювальних, нейтральних та в присутності різноманітних іонів, які за високих температур можуть входити до структури кристалів внаслідок дифузійних процесів. Також застосовується метод іонної імплантації, коли атоми домішок впроваджуються шляхом бомбардування поверхні кристала пучком іонів

домішки з високою енергією. Оскільки в даній роботі для отримання досліджуваних зразків застосовувався дифузійний метод, розглянемо його більш. Для кращого представлення, порівняємо дифузійний метод із методом іонної імплантації.

Іонне легування НЛ широко застосовується для виготовлення хвилеводів. [40]. Основною перевагою технології іонної імплантації є можливість точного керування кількістю впроваджених атомів домішки та керування профілем розподілу впроваджених іонів по глибині. Однак, одним з недоліків іонної імплантації є порушення кристалічної ґратки, що істотно змінює електрофізичні властивості матеріалу. Тому необхідною стадією процесу при отриманні іонно-легованих кристалів є термообробка матеріалу після опромінення. Відпал проводиться для активування імплантованих атомів, зменшення дефектів кристалічної структури, що утворюються при іонній імплантації, і в кінцевому результаті, для створення області із заданим законом розподілу легуючої домішки. Зокрема, легкі іони (тобто там, де ядерний режим відіграє важливу роль) вже багато років використовуються для отримання оптичних хвилеводів у ніобаті літію [62]. З іншого боку, вплив опромінення швидкими важкими іонами (тобто, коли потужність електронного гальмування є домінуючою) вивчався протягом певного часу [63]; однак лише нещодавно їх почали використовувати для виготовлення хвилеводів. Серед легких іонів для виготовлення хвилеводів в останні роки частіше використовувалися іони Н і Не. Наприклад, автори [64] повідомили про виготовленні оптичні хвилеводи в 10-мкм періодично поляризованому кристалі ніобаті літію шляхом імплантації  $\text{He}^+$ .

Проаналізувавши літературу за останні десятиліття, можна сказати, що іонна імплантація є перспективним методом створення тонких дифузійних шарів іонів металів у кристалах. Однак, альтернативою іонній імплантації є не менш перспективний метод, а саме метод дифузійного легування, коли

домішки впроваджуються до «чистих» кристалів під час їх високотемпературних відпалів у середовищах, що містять відповідні іони.

На відміну від іонної імплантації, метод дифузійного легування є значно технологічно простіший і, на противагу іонній імплантації, не порушує кристалічну ґратку кристала. Суть методу дифузійного легування полягає у тому, що під час нагрівання монокристалічних пластин  $\text{LiNbO}_3$ , на одну з полярних поверхонь якої нанесено термічним розпилюванням у вакуумі тонкий шар металевої плівки, відбувається впровадження відповідних іонів металів у кристал.

На сьогодні були досліджені, зокрема, кристали НЛ, леговані шляхом дифузії такими іонами як Cr, Fe, Ga, Hf, In, Mg, Nd, Sc, Sn, Ti, Tm, Zn, Zr [41-51]. Кристали НЛ леговані іонами Cr і рідкоземельними іонами використовують для отримання лазерного випромінювання, Fe або Mn використовуються для посилення фоторефрактивних властивостей [18], в той час як іони Mg та Zn впроваджують для обмеження оптичного пошкодження, що робить кристали придатними для електрооптичної модуляції [65, 66]. Що стосується дифузійного легування кристалів НЛ іонами міді, то цей метод успішно застосовується як для підвищення фоточутливості кристалів, так і для виготовлення на підкладках ніобату літію дифузійних шарів із зміненим показником заломлення для інтегральної оптики [67-72].

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

Таким чином з наведених у першому розділі результатів та виконаного аналізу наукових джерел можна зробити наступні висновки.

1. З виконаного аналізу результатів досліджень фазової діаграми ніобату літію та структури кристалів впливає, що їх особливістю, яка багато в чому визначає властивості матеріалу, є кристалізація НЛ з дефіцитом оксиду літію. Величина співвідношення компонентів у конгруентному ніобаті літію залежно від використовуваних технологій може коливатись в межах, які дозволяє фазова діаграма без зміни структури, і кристал може залишатись досконалим. Відносний надлишковий електричний заряд, що виникає внаслідок утворення вакансій літію, компенсується іншими точковими дефектами. Іони ніобію у позиції літію вважаються тими точковими дефектами, які беруть участь у процесах захоплення носіїв заряду і змінах оптичних і електрофізичних параметрів НЛ після опромінення кристалів ІВ та після високотемпературних відпалів.

2. Характерною особливістю процесу дифузії у НЛ є різниця у швидкостях для дифузії у кристалофізичних напрямках X та Y, яка спостерігалася у багатьох роботах. Імовірно, спостережувана різниця пов'язана із тим, що дифузія часто супроводжується появою неузгодженості у параметрах решітки, що, у свою чергу, веде до виникнення додаткових механічних напружень у приповерхневій області кристала.

3. Вплинути на дефектну підсистему ніобату літію можна шляхом впровадження до його структури домішкових іонів, в першу чергу тих, що мають валентність, відмінну від валентності іонів, що утворюють кристал. На даний момент були досліджені, зокрема, кристали НЛ, леговані шляхом дифузії такими іонами як Cr, Fe, Ga, Hf, In, Mg, Nd, Sc, Sn, Ti, Tm, Zn, Zr. Кристали НЛ леговані іонами Cr і рідкоземельними іонами використовують для отримання лазерного випромінювання, Fe або Mn використовуються для

посилення фоторефрактивних властивостей, в той час як іони Mg та Zn впроваджують для обмеження оптичного пошкодження. Що стосується дифузійного легування кристалів НЛ іонами міді, то цей метод успішно застосовується як для підвищення фоточутливості кристалів, так і для виготовлення на підкладках ніобату літію дифузійних шарів із зміненим показником заломлення для інтегральної оптики.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1. Вирощування монокристалів ніобату літію та приготування зразків для досліджень

Кристали  $\text{LiNbO}_3$  для даного дослідження були вирощені на НВП «Електрон-Карат» за методом Чохральського із використанням платинових тиглів, відповідно до технології, описаної у роботі [73]. Вирощені кристали були конгруентного складу. Після вирощування кристали обов'язково проходили процедуру монодомінізації. Фотографія типового зливку кристала ніобату літію, з якого виготовлялись зразки для даного дослідження представлена на рис.2.1. Вирощений кристал має наступні характеристики:

- діаметр кристалічної булі – 95...100 мм;
- довжина циліндричної частини булі  $\geq 100$  мм;
- напрямок вирощування – Z;
- величина аномального двозаломлення  $n_a \leq 5 \times 10^{-5}$  на 1 см довжини кристала у напрямку оптичної осі.

Зразки для досліджень готувались у два етапи. Спочатку зі зливку монодомінного кристала вирізались паралелепіпеди (див. рис. 2.2) з ребрами, орієнтованими вздовж кристалофізичних осей, і розмірами  $7(X) \times 15(Y) \times 32(Z)$  мм<sup>3</sup>. Усі грані паралелепіпедів були поліровані. На цьому етапі у процесі відбору та виготовлення експериментальних зразків ніобату літію застосовувався розроблений у рамках виконання НДР пристрій для дослідження оптичної якості монокристалів [74].

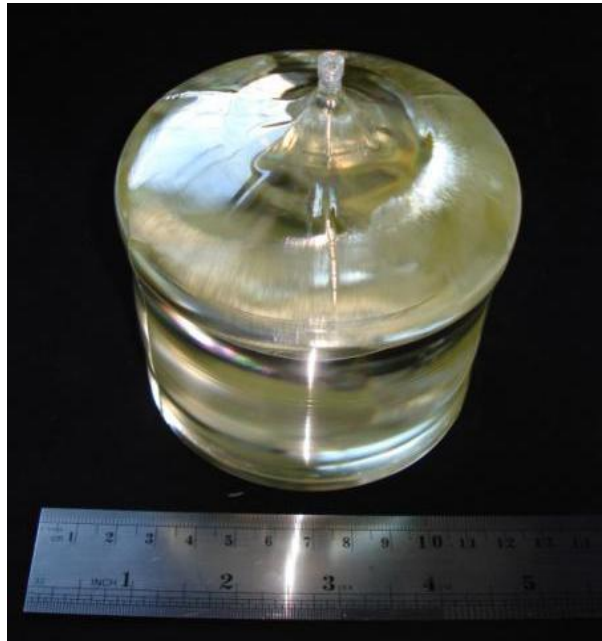


Рис. 2.1. Фотографія типового зливку кристала ніобату літію

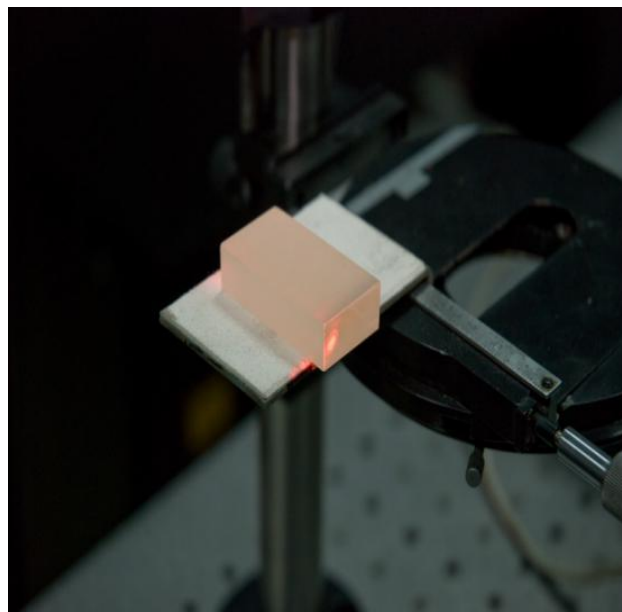


Рис. 2.2. Вирізаний блок із монокристала  $\text{LiNbO}_3$

Другий етап починався після завершення відпалів зразків. З паралелепіпедів, що пройшли термообробку у присутності відповідних іонів металів, вирізались пластини за схемою, наведеною на рис 2.3. Також на

рисунку вказані напрямки сканування пластин фізичними зондами у процесі визначення змін властивостей кристалів у областях, де відбулась дифузія металів. Пластини проходили процедури шліфування та полірування. Товщина виготовлених пластин становила 1 мм.

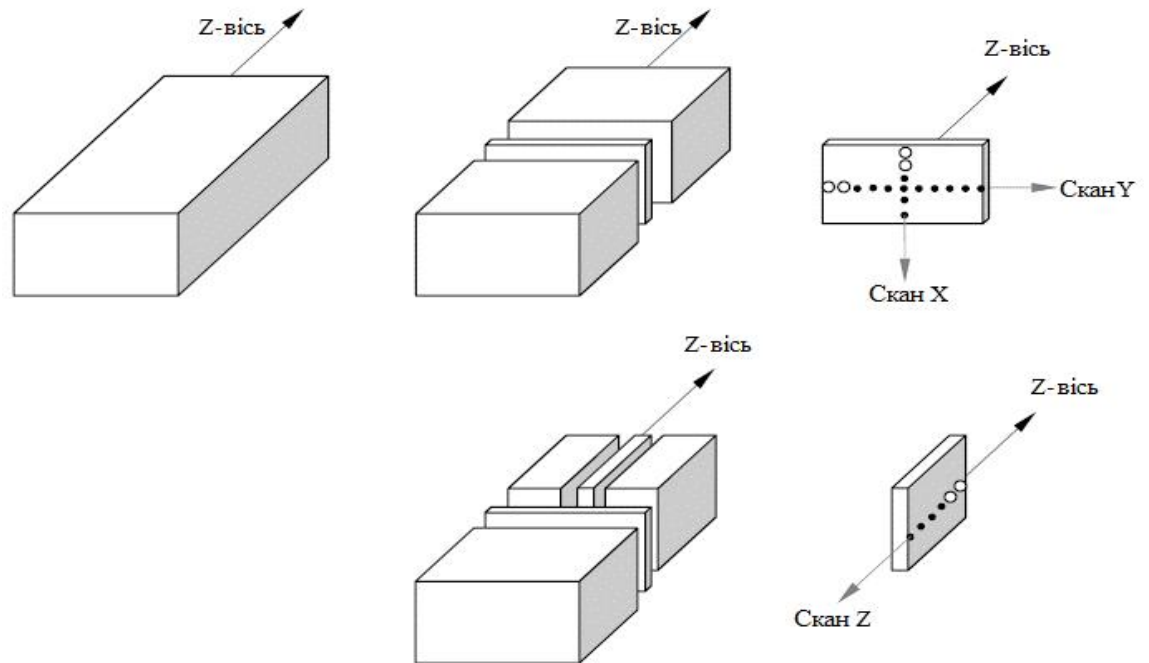


Рис. 2.3. Схема вирізання пластин ніобату літію для досліджень оптичних та піроелектричних властивостей.

## 2.2. Високотемпературні відпали $\text{LiNbO}_3$ у присутності іонів металів

У всіх експериментах відпал зразків НЛ відбувався у печі Nabertherm. Перед відпалом зразки розміщувались у керамічних тиглях і з усіх боків були покриті порошком оксиду метала. Товщина шару порошку між зразком і стінками тигля, а також шаром над зразком становила не менше 5 мм. Для прикладу схема розташування зразка у тиглі, що містить порошок,  $\text{CuO}$ , показана на рис. 2.4.

Порошок оксиду міді (II), який використовувався в експериментах, відповідає кваліфікації ОСЧ 9-2 (Росія) та технічним умовам ТУ 6-09-02-391-



85. Розмір зерна в цьому порошку не стандартизований і становить близько одиниць або десятків мікрон.

Крім того, для порівняння також досліджували дифузію з плівок міді товщиною 650 нм, які напилювали на поверхні кристалів перед відпалом. У всіх випадках відпал проводили на повітрі, а швидкість нагрівання становила 5 °С за хвилину.

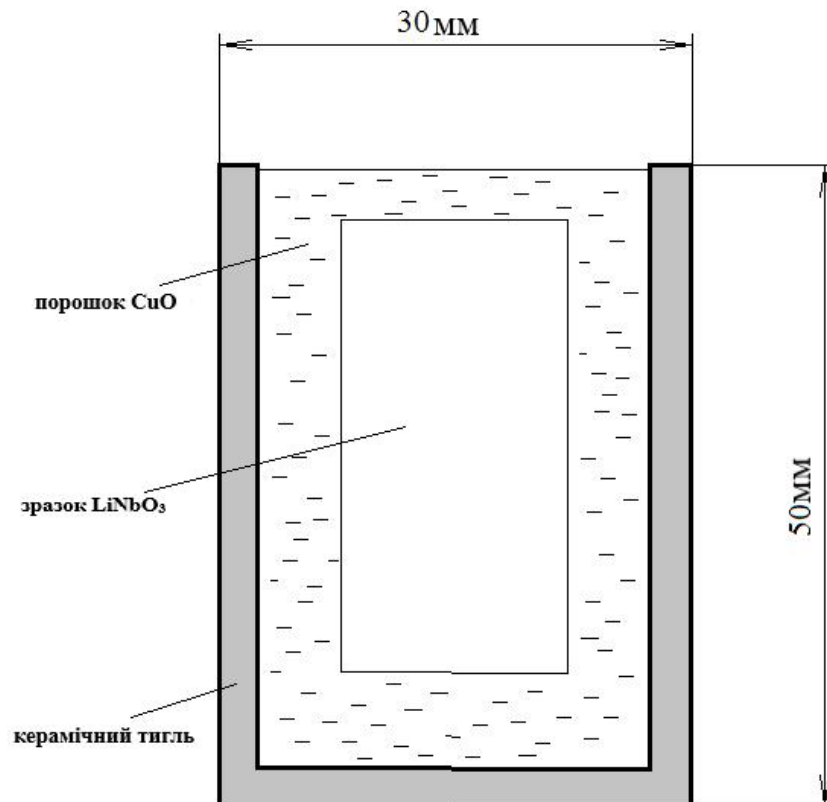


Рис. 2.4. Схема розташування зразка LiNbO<sub>3</sub> у тиглі, що містить порошок CuO

### 2.3. Структурні дослідження

Для виявлення змін, викликаних відпалом у поверхневих шарах зразків, визначались їх структурні параметри за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М (Росія) у режимі відбивання (рис. 2.5). Важливо відзначити, що для порівняння досліджувались як рефлекси від поверхні кристала, що була у безпосередньому контакті з плівкою чи оксидом

відповідного металу під час відпалу, так і від поверхні у центральній частині зразка, що не контактувала із інкорпоруєчими іонами металів.



Рис. 2.5. Рентгенівський дифрактометр ДРОН-3М

#### **2.4 Дослідження спектрів поглинання та їхніх змін з глибиною дифузії**

Спектри поглинання після відпалів реєструвалися за допомогою спектрофотометра ShimadzuUV-3600, Японія (рис. 2.6) у діапазоні 300...1500 нм.



Рис. 2.6. Спектрофотометр Shimadzu UV-3600

Для дослідження просторового розподілу забарвлення НЛ з глибиною, було запропоновано нову методологію, що дозволяє проводити сканування вздовж напрямку дифузії, тоді як скануючий промінь розповсюджується перпендикулярно до обраного кристалофізичного напрямку (напрямку дифузії). Для цього у камері зразків спектрофотометра було розташовано пересувний столик з мікрометричним гвинтом (рис. 2.7). Даний столик дає можливість переміщувати зразок, закріплений на ньому, відносно діафрагми, що є нерухомою та має діаметр отвору 100 мкм. А це, в свою чергу, дозволяє реєструвати спектри послідовно у точках, відстань між якими (крок переміщення), у нашому випадку, становила 20 мкм. Сканування проводились у кристалофізичних напрямках X, Y та Z. Зазначимо, що попередньо методика було успішно застосована для досліджень просторового розподілу забарвлення масивних зразків ніобату літію після їх високотемпературної обробки у відновлювальному середовищі [75, 76].

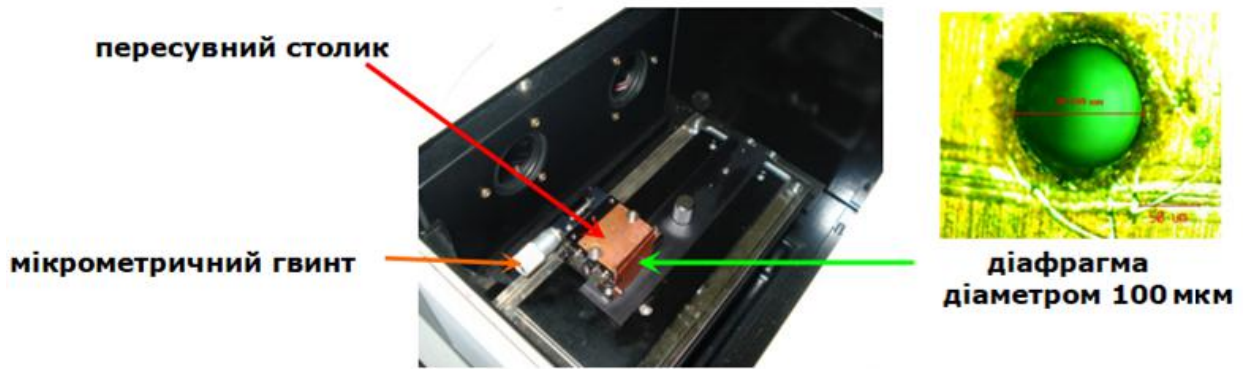


Рис. 2.7. Камера спектрофотометра з пристроєм для переміщення зразка

Також було враховано, що для виявлення змін оптичних властивостей досліджуваних зразків з глибиною, варто побудувати різницеві спектри між поглинанням у центральній точці пластини і поглинанням у кожній іншій точці, що пройшла сканування. Зміни, що виникали у спектрах внаслідок відпалів, характеризувалися величиною додаткового поглинання:

$$\Delta K = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{T_c}{T_n} \right) \quad (2.1)$$

де  $d$  – товщина досліджуваного зразка,  $T_n$  – його пропускання, у  $n$ -ій точці,  $T_c$  – пропускання у центрі зразка.

## 2.5. Дослідження піроелектричних властивостей монокристалів ніобату літію

Для дослідження піроелектричних властивостей зразки у вигляді пластин були вирізані перпендикулярно до напрямку дифузії. Товщина пластин становила 1,8 мм. Пластини були поліровані та покриті лаком на основі графіту (Graphite 33, Kontakt Chemie, CRC Industries Group), що посилює поглинання лазерного випромінювання. Електроди були розміщені

таким чином, щоб вимірювання змін величини піроелектричного коефіцієнта відбувалися вздовж напрямку дифузії.

Інтегральні піроелектричні коефіцієнти визначали за допомогою побудованої схеми Соєра-Тауна. Батарея елементів Пельтьє забезпечувала синусоїдальну модуляцію температури зразка на частотах 0.1 Гц. Температуру контролювали платиновим температурним датчиком, опір якого становив 100 Ом за температури 0 °С. Піроелектричний струм реєструвався струмовим входом підсилювача SR830 (Stanford Research, США).

Дослідження змін піроелектричних властивостей з глибиною зразка виконувалось методом модуляції інтенсивності лазерного випромінювання (LIMM – laser intensity modulation method). У процесі LIMM вимірювань зразки періодично нагрівались лазерним діодом (LCU98A041A, Laser Components GmbH, Німеччина) на довжині хвилі 980 нм потужністю 12 мВт, модуляція лазерного випромінювання здійснювалась в діапазоні частот від 100 мГц до 1 кГц і забезпечувала прямокутні імпульси світла. Комплексний піроелектричний струм визначався амплітудно-фазовим аналізатором імпедансу (Solartron 1260, Solartron Analytical, Велика Британія). Схема установки для LIMM представлена на рис. 2.8.

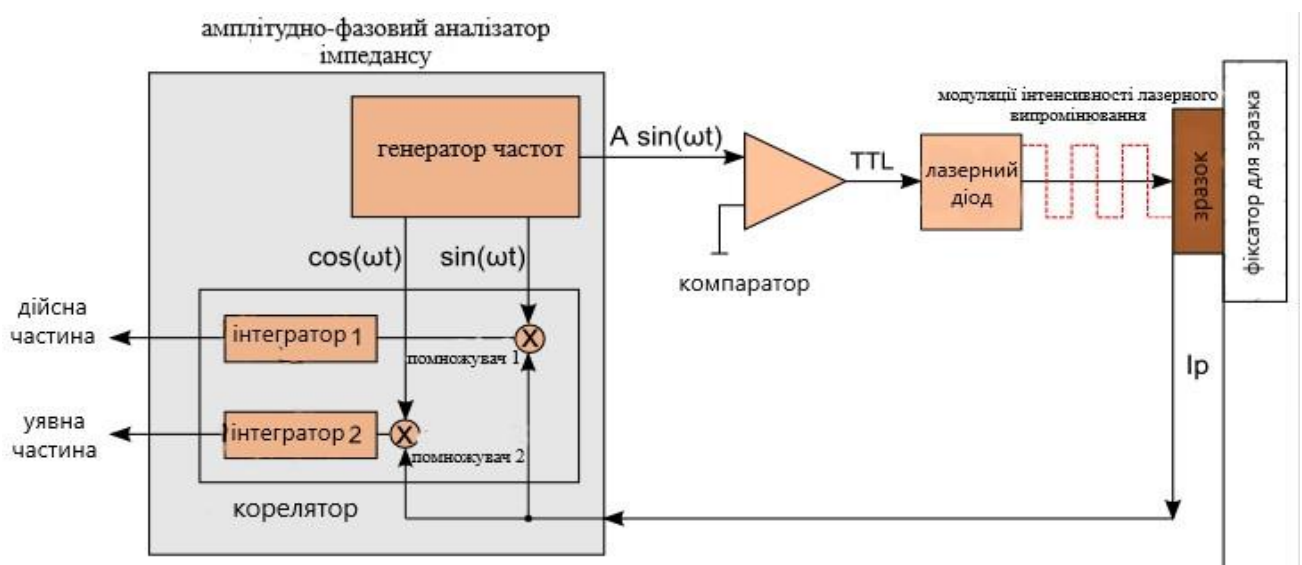


Рис. 2.8. Схема установки для LIMM

Для зменшення рівня шумів результати усереднювались після виконання 30 вимірювань. Оскільки похибка методу теплових хвиль збільшується з глибиною зразка, піроелектричний струм фіксувався як з верхньої, так і з нижньої поверхні зразка. Виміряні значення піроелектричного струму формували профіль піроелектричного коефіцієнта з глибиною, відповідно до підходу, детально описаного в [77].

## 2.6. Дослідження нанотвердості

Механічні властивості визначали за допомогою комерційно доступної установки наноіндентації з наднизьким навантаженням Nano Indenter (CSM Instruments SA, Швейцарія). Наноіндентитація – це технологія вимірювань, яка нещодавно почала використовуватись для визначення та характеризування у нано- і мікромасштабах механічних властивостей невеликих об'ємів матеріалів і тонких плівок [78, 79]. Прилад Nano Indenter містить рухомий столик, який може переміщуватись у трьох координатах для точного розташування зразка під індентором та дозволяє спостерігати досліджувану поверхню за допомогою атомно-силового мікроскопу (АСМ) або оптичного мікроскопу. Перш за все зразок точно розміщується під вістрям індентора. Головка приладу має дві рухомі осі – вимірювальну та опорну. Кожна з них має власні актюатори, системи вимірювання переміщення та вимірювання прикладеного зусилля. Отже, вимірювання виконуються відносно опорної осі. Незалежне управління опорною віссю дає можливість врахувати будь-які зовнішні впливи на зразок та/або сам вимірювальний прилад (наприклад, зміни температури). Навантаження здійснюється п'єзоактюатором, а величина навантаження вимірюється ємнісним датчиком. Роздільна здатність навантаження, яку можна досягти, становить 10 нН. Зміщення вимірюється за допомогою диференціального ємнісного сенсора з роздільною здатністю 0.001 нм. Типові значення теплового дрейфу не перевищують значення 0.05 нм/хв. Вимірювання виконувались за допомогою діамантового наноіндентора Берковича за

максимального навантаження 2,5 мН. У більшості експериментів, описаних у літературі, для нано- та мікро-вимірювань застосовуються гострі індентори (наприклад, індентор Вікерса або, як у нашому випадку, індентор Берковича), а модуль Юнга та твердість визначаються за методом Олівера-Фарра [78, 80]. Схема вимірювань нанотвердості на пластинах, вирізаних так, як описано вище (рис. 2.3), подана на рис. 2.9. Сканування відбувалось у двох кристалографічних напрямках X та Z. Відстань між послідовними відбитками в напрямку X становила 20 мкм, в напрямку Z – 15 мкм. Ще раз відзначимо, що заглиблення індентора відбувалось у напрямку, перпендикулярному до напрямку дифузії, а переміщення індентора – у напрямку дифузії, який збігався із визначеним кристалографічним напрямком. Такий підхід дозволяє отримати профіль зміни механічних властивостей кристала за глибиною дифузійно-модифікованого шару.



Рис. 2.9. Схема виконання вимірювань нанотвердості

## 2.7. Методика дифузійного з'єднання пластин кристалів ніобату літію

Для дослідження дифузійного з'єднання елементів з кристалів ніобату літію використовували вісімнадцять пластин розмірами  $5(X) \times 16(Y) \times 2(Z)$  мм<sup>3</sup>. Перед процесом з'єднання гальваноелектричним методом було визначено полярність XY граней пластин або, іншими словами,

напрямок вектору поляризації, який у кристалах ніобату літію збігається з кристалографічною віссю  $Z$  ( $Z^+$  та  $Z^-$ ).

Поверхні ХУ пластин піддавались прецизійній механічній обробці: відхилення перпендикуляру до поверхні ХУ від кристалографічного напрямку  $Z$  не перевищувало 30 кутових секунд, Площинність поверхонь була не гірше ніж  $\lambda/8$  ( $\lambda = 632,8$  нм), а шорсткість  $R_z \leq 0,032$ .

Методика дифузійного з'єднання пластин кристалів ніобату літію складається з двох окремих етапів. А саме, на першому етапі для оцінки ролі товщини півки металу у процесі з'єднання пластини були розділені на три партії по шість пластин у кожній. На одну з ХУ поверхонь кожної з п'яти пластин у кожній партії були відповідно нанесені півки міді товщиною 350, 500 та 650 нм. Шості пластини у кожній партії залишались «чистими» – напилювання на їхні поверхні не провадилось. При цьому півки у кожній партії наносились на три поверхні з полярною орієнтацією  $Z^-$  та на дві поверхні з полярною орієнтацією  $Z^+$ . Після напилювання зразки у кожній партії (з однією і тою самою товщиною півки міді) було поділено на три пари: “-” та “-”; “-” та “чистий зразок з негативно зарядженою поверхнею”; “+” та “+”. Схема з'єднання пластин представлена на рис. 2. 10.

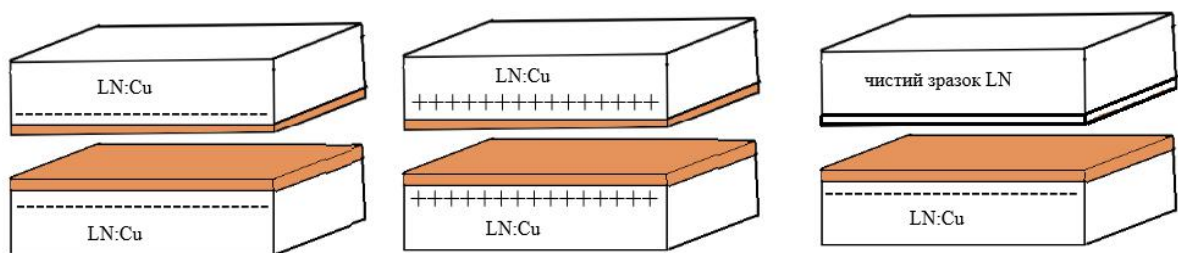


Рис. 2.10. Схема з'єднання пластин

Наступним етапом в методиці дифузійного з'єднання пластин був відпал сформованих пар пластин на повітрі протягом 24 годин за температури 800 °С під навантаженням 2 кг.



## 2.8. Дослідження спектрів комбінаційного розсіювання у області з'єднання

Дослідження мікрораманівського (комбінаційного) розсіювання виконувались на пластинах кристалів ніобату літію, що пройшли процедуру дифузійного з'єднання. Експерименти провадились за допомогою Раманівського спектрометра MonoVistaCRS+ (Німеччина), загальний вигляд якого подано на рис. 2.11.



Рис. 2.11. Загальний вигляд спектрометра раманівського розсіювання Mono VistaCRS+

Раманівське розсіювання збуджувалось променем лазера з довжиною хвилі 532 нм, який було сфокусовано у пляму діаметром  $\sim 1$  мкм на поверхні пластин, яка містила межу з'єднання. Досліджуваний зразок переміщувався таким чином, що лазерний промінь рухався від краю зразка вздовж лінії, перпендикулярної до межі з'єднання, тобто напрямок руху лазерного променя збігався з напрямком дифузії.

## 2.9. Металографічні дослідження області з'єднання (мікроскопія)

Як відомо, фазово-контрастна мікроскопія використовується для спостереження слабконтрастних об'єктів, що відрізняються від

навколишнього середовища тільки за показником заломлення. Принцип заснований на перетворенні невидимих фазових змін, внесених об'єктом, у амплітудні зміни, помітні оком. Зображення стає більш контрастним, і темний об'єкт виразно видно на світлому фоні.

У наших металографічних дослідженнях за методом фазово-контрастної мікроскопії були отримані фотографії поверхонь полірованих пластин, вирізаних зі зразків, що пройшли відпал в присутності іонів металів. Дослідження проводилися за допомогою поляризаційного мікроскопа ECLIPSE LV100 POL (Nikon, Японія).

Також було використано Профілометр ДЕКТАК II (США), який може реєструвати невеликі зміни на поверхні зразка або фіксувати зсуви в областях з'єднання. Перевагою профілометрів є, як відомо, те, що в них використовується прямий метод вимірювання, який не потребує додаткового комп'ютерного моделювання.

Таким чином, використаний широкий спектр методик отримання та дослідження кристалів дозволив провести вивчення процесів дифузії іонів металів, їхнього впливу на фізичні властивості оксидів та встановити роль власних дефектів у цих процесах. Вибір методик забезпечив досягнення мети та виконання завдань даної роботи.

## 2.10. Дослідження електропровідності $\text{LiNbO}_3$

Дослідження електропровідності структури з пластин ніобату літію, з'єднаних за допомогою дифузії, та її температурної залежності проводилися за методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот від 1 Гц до 1 МГц за допомогою амплітудно-фазового аналізатора імпедансу (Solartron 1260).

Модель електричної еквівалентної схеми складається з фазового елемента, з'єданого паралельно з активним об'ємним опором  $R_B$  (об'ємним опором досліджуваного зразка). Об'ємна провідність  $\sigma$  розраховується за виразом:

$$\sigma = d (A \times R_B)^{-1} \quad (2.2)$$

де  $d$  – товщина зразка,  $A$  – площі електродів. Діелектричні константи визначаються за допомогою того ж аналізатора Solartron 1260 на частоті 10 кГц, що набагато нижче частоти резонансу.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

В розділі описано експериментальні методики, застосовані при проведенні досліджень даної роботи.

Конгруентні кристали  $\text{LiNbO}_3$  вирощувалися за методом Чохральського у кристалографічному напрямку  $Z$ . Після відпалу з кристалів вирізалися зразки для досліджень, які в подальшому проходили відпали у присутності іонів металів (зокрема, міді). Зміни структурних властивостей зразків досліджувалися за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М. Для дослідження просторового розподілу забарвлення  $\text{LiNbO}_3$  застосовувався спектрофотометр ShimadzuUV-3600, реєстрація спектрів проводилася в діапазоні 300...1500 нм. Інтегральні піроелектричні коефіцієнти  $\text{LiNbO}_3$  визначали за допомогою схеми Соєра-Тауна. Дослідження змін піроелектричних властивостей з глибиною зразка виконувалось методом модуляції інтенсивності лазерного випромінювання. Механічні властивості визначалися на установці наноіндентації з наднизьким навантаженням Nano Indenter. Для дослідження дифузійного з'єднання елементів з кристалів ніобату літію використовували вісімнадцять пластин розмірами  $5(X) \times 16(Y) \times 2(Z)$  мм<sup>3</sup>. На пластинах кристалів  $\text{LiNbO}_3$ , що пройшли процедуру дифузійного з'єднання, досліджувалося мікроскопічне (комбінаційне) розсіювання за допомогою Раманівського спектрометра MonoVistaCRS+. Фотографії поверхонь полірованих пластин, вирізаних зі зразків, що пройшли відпал в присутності іонів металів, отримувалися за методом фазово-контрастної мікроскопії за допомогою поляризаційного мікроскопа ECLIPSE. Невеликі зміни на поверхні зразка або зсуви в областях з'єднання реєструвалися за допомогою профілометра DEKТАК II. Дослідження електропровідності структури з пластин ніобату літію, з'єднаних за допомогою дифузії, та її температурної залежності проводилися за методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот від 1 Гц до 1 МГц за допомогою амплітудно-фазового аналізатора імпедансу (Solartron 1260).

## РОЗДІЛ 3

### ДОСЛІДЖЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{LiNbO}_3$ ПІСЛЯ ТЕРМОХІМІЧНИХ ОБРОБОК У ПРИСУТНОСТІ ІОНІВ МЕТАЛІВ: СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ, СТРУКТУРНІ ТА ПРОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, ПРОФІЛІ НАНОТВЕРДОСТІ ТА РОЗПОДІЛИ ДОМІШКИ

#### 3.1. Просторовий розподіл іонів металів у кристалі $\text{LiNbO}_3$ після високотемпературних відпалів

Більш детальний опис аналізу просторового розподілу іонів металів після високотемпературних відпалів у кристалах НЛ, проводився для іонів міді. Метод дифузійного легування кристалів НЛ іонами міді застосовується як для підвищення фоточутливості кристалів, так і для отримання на підкладках ніобату літію дифузійних шарів із зміненим показником заломлення для пристроїв інтегральної оптики [67-72, 81, 82]. На рис. 3.1 представлено результати порівняння глибин, на яких спостерігаються максимуми поглинання для досліджуваних легуючих домішок. Як видно із рисунку, мідь має найбільшу величину поглинання та глибину, на якій спостерігається максимум (за співвимірних температур відпалу та тривалостей процесу).

Вибір міді у якості агента дифузії був також зумовлений двома наступними міркуваннями: (1) за однакових умов коефіцієнт дифузії міді в  $\text{LiNbO}_3$  є більшим ніж в 500 разів, за, наприклад, коефіцієнт дифузії заліза [70,71], (2) іони міді можуть знаходитись у структурі ніобату літію у двох різних зарядових станах  $\text{Cu}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$ , при чому смуги поглинання іонів з різним зарядом знаходяться на суттєвій енергетичній відстані [55, 83-85].

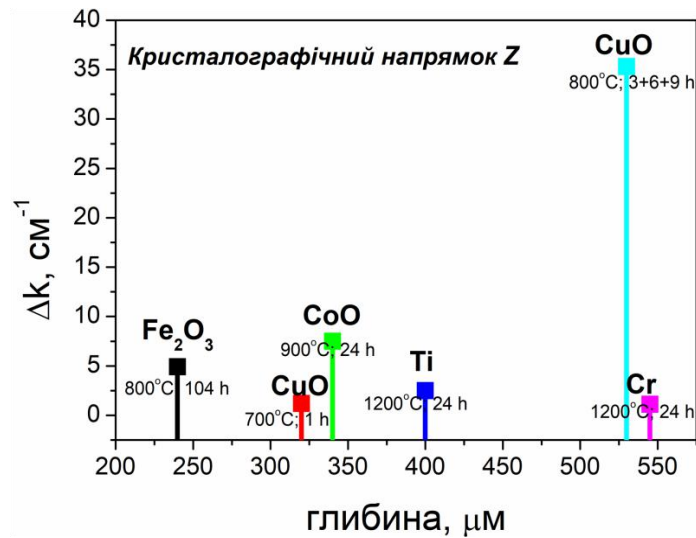


Рис. 3.1. Порівняння максимумів величини поглинання з глибиною для досліджуваних легуючих домішок

### 3.1.1. Просторовий розподіл іонів міді у кристалі $LiNbO_3$

Підготовка зразків та методика дослідження спектрів поглинання описані у розділі 2. Слід зазначити, що для експерименту використовували 5 пластин, що мали розміри  $7 \times 7 \times 2$  мм, а відпал тривав протягом 6 годин для кожної із досліджуваних температур.

У спектрах додаткового поглинання, спричинених входженням Cu, виділяються смуги з максимумом в околі 400 та 1000 нм. Смуга при 400 нм є зумовленою інтервалентним переходом  $Cu^+ \rightarrow Nb^{5+}$ , а смуга з максимумом 1000 нм – внутрішньоцентровим переходом  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$  в іоні  $Cu^{2+}$  [82-86]. Спектри додаткового поглинання, виміряні за температур  $T = 600, 700$  та  $800$  °C в області 300...800 нм на різній відстані від країв пластини у кристалографічному напрямку Z, наведені на рис. 3.2. Як видно з рисунку, форма спектрів поглинання змінюється із збільшенням температури.

Спектри, отримані на відносно малих відстанях від поверхні кристала (70...100 мкм), мають вигляд достатньо широкого «плато», довгохвильовий край якого поступово зростає із заглибленням до кристала (100 ... 400 мкм). На великих відстанях від поверхні (300 мкм) форма спектральної залежності

змінюється і домінуючим стає поглинання у області, що прилягає до короткохвильового краю.

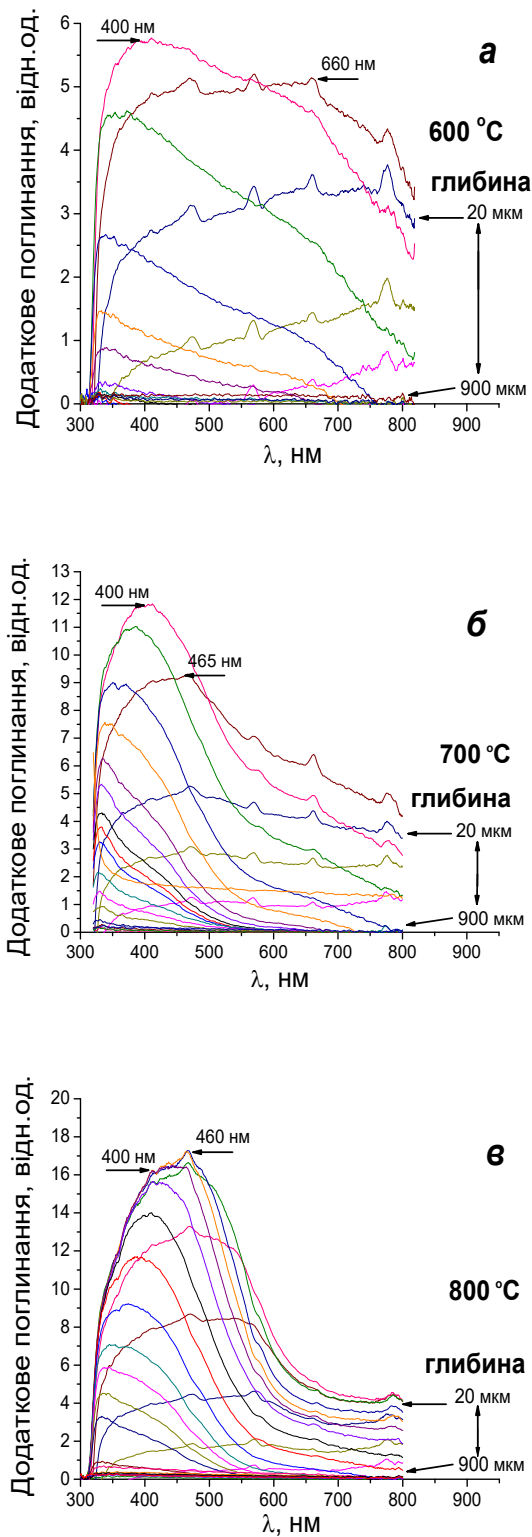


Рис. 3.2. Спектри додаткового поглинання  $\text{LiNbO}_3$  після відпалів з плівкою міді за температур 600 °C (а), 700 °C (б) та 800 °C (в)

На рис. 3.3 подані залежності змін величин поглинання на довжинах хвиль 400 та 1000 нм з відстанню від краю пластини для досліджуваних температур. Для іонів  $\text{Cu}^{2+}$  (400 нм) положення максимуму знаходиться приблизно на відстані 180 мкм від краю пластини і, враховуючи точність вимірювань, виявляє певну залежність від температури відпалу. Для іонів  $\text{Cu}^+$  (1000 нм) максимуми кривих зміни поглинання розташовані глибше приблизно на відстані 200 мкм і теж залежать від температури відпалу.

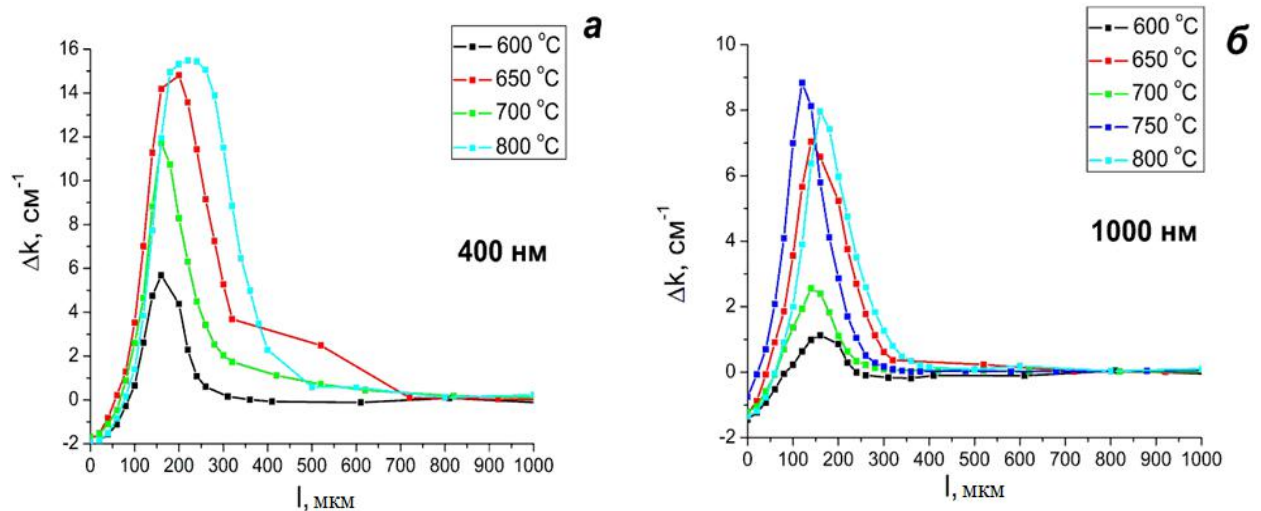


Рис. 3.3. Залежність коефіцієнта поглинання з глибиною для 400 (а) та 1000 (б) нм після відпалів з плівкою міді за  $T=600, 650, 700, 750, 800$  °C в кристалографічному напрямку  $Z$

Як видно з рис. 3.3, залежність положення максимумів з температурою є схожою для іонів  $\text{Cu}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$ , а саме із зростанням температури зростає інтенсивність, а положення практично не змінюється. Лише при досягненні температури 700 °C інтенсивність несуттєво змінюється, а положення максимуму зміщується у сторону більших довжин хвиль.

Аналіз додаткового поглинання, зумовленого іонами  $\text{Cu}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$  і отриманого на різних відстанях від краю пластин, дозволив розрахувати концентрації домішок та оцінити їх розподіл у різних кристалографічних



напрямах зразків НЛ. Цей розрахунок був проведений за допомогою формули Смакули – Декстера, отриманої з урахуванням взаємодій атомів домішки з сусідніми атомами в ідеалізованій твердій речовині [87]. У випадку, коли форми смуг поглинання є близькими до гауссових, ця формула має вигляд:

$$N_i (\text{см}^{-3}) = 8.7 \cdot 10^{16} \frac{n}{(n^2 + 1)^2} \frac{1}{f} \mu_i^{\max} \Delta E_i. \quad (3.1)$$

де  $\mu_i^{\max}$  є максимальним значенням коефіцієнта поглинання ( $\text{см}^{-1}$ )  $i$ -ї смуги домішки,  $E_i$  – ширина відповідної смуги поглинання, визначена на половині її висоти у  $\text{см}^{-1}$ ,  $n_i$  – показник заломлення на довжині хвилі максимуму смуги поглинання,  $f$  – сила осцилятора оптичного переходу. Рівняння (3.1) застосовується для випадку достатньо низьких концентрацій, коли взаємодія між домішками незначна.

Сила осцилятора оптичного переходу становить величину  $4 \times 10^{-2}$  для поглинання  $\text{Cu}^+$  (смуга в області 400 нм) та  $2 \times 10^{-4}$  для  $\text{Cu}^{2+}$  (смуга в області 1000 нм) [55]. Оскільки НЛ має тригональну симетрію, то очікується, що значення сил осцилятора повинні бути різними для різних напрямків. Однак будь-яка інформація про анізотропію цих значень в ніобаті літію все ще відсутня. Більше того, рівняння (3.1) було отримано для кубічних кристалів. В результаті анізотропією кристала при розрахунках довелося знехтувати.

Показник заломлення  $n_i$  був розрахований відповідно до рівняння Зельмеєра [88]:

$$n_i^2 - 1 = \frac{2.6734\lambda_i^2}{\lambda_i^2 - 0.01764} + \frac{1.229\lambda_i^2}{\lambda_i^2 - 0.05914} + \frac{12.614\lambda_i^2}{\lambda_i^2 - 474.6}, \quad (3.2)$$

де  $\lambda_i$  – довжина хвилі у мкм, яка відповідає максимуму коефіцієнта поглинання в  $i$ -й точці. На основі рівнянь (3.1), (3.2) були побудовані профілі розподілів концентрації домішки з глибиною (рис. 3.3).

Як видно з рис. 3.4, криві розподілу концентрацій за формою відповідають кривим розподілу поглинання, однак концентрація іонів  $\text{Cu}^{2+}$  є

вищою, ніж концентрація іонів  $\text{Cu}^+$ . Це зумовлено меншим значенням сили осцилятора оптичного переходу  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$  в іоні  $\text{Cu}^{2+}$  порівняно із силою осцилятора переходу  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Nb}^{5+}$  [55].

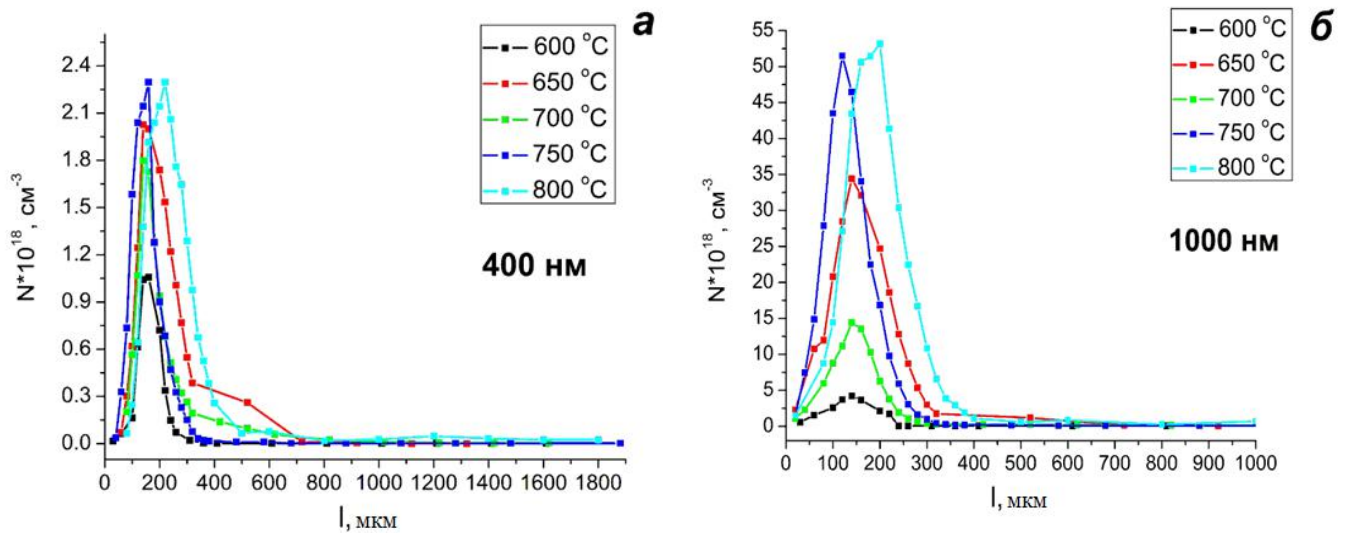


Рис. 3.4. Просторовий розподіл концентрації іонів  $\text{Cu}^+$  (а) та  $\text{Cu}^{2+}$  (б) після відпалів з плівкою міді за  $T=600, 650, 700, 750$  та  $800$  °C в кристалографічному напрямку  $Z$

Концентрація іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у максимумах після високотемпературного відпалу за досліджуваних температур становить величину порядку  $(0.5 \dots 5.5) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , а для  $\text{Cu}^+ - \sim (1.1 \dots 2.5) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Спостережуване зниження оптичного поглинання іонів міді і їх концентрацій на відстані від точки максимуму до краю кристала не може бути пояснено різницею у величинах діаметру діафрагми та кроку вимірювання (з цим фактом може бути пов'язано невелике зниження величини додаткового поглинання відносно нульового рівня на відстані від краю  $l < 100 \mu\text{m}$ ), оскільки відстань, на якій спостерігаються максимуми, в пару раз перевищує діаметр діафрагми (100  $\mu\text{m}$ ). Суттєве зменшення поглинання поблизу краю пластини може свідчити про те, що мідь у приповерхневих шарах кристала, можливо, знаходиться у складі частинок

(наночастинок) сполуки  $\text{CuO}$ , отже смуги поглинання, притаманні іонам міді, що вбудувались у структуру ніобату літію, не спостерігаються.

### ***3.1.2. Просторовий розподіл іонів заліза після високотемпературних відпалів***

Проведений аналіз просторового розподілу іонів заліза після високотемпературних відпалів у кристалах НЛ теж заслуговує уваги, оскільки іони заліза практично завжди є присутніми у НЛ як неконтрольована домішка, що суттєво впливає на оптичні властивості кристалів [130]. Крім того, кристали  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  вирощують спеціально, як матеріал з підвищеною фоторефрактивною чутливістю для оптичного голографічного запису інформації [89, 90]. Проте для наших експериментів застосовувався дифузійний метод (див. розділ 2), слід тільки додати, що зрачок був занурений у порошок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та відпал проходив аддитивно у п'ять стадій: за  $T = 800$  °C протягом 24 год. + за  $T = 800$  °C протягом 20 год. + 20 год. + 20 год. + 20 год.

Нерозрізані зразки НЛ, відпалені на повітрі у присутності порошку  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , набувають жовто-зеленого відтінку (рис. 3.5). Забарвлення є максимальним біля поверхонь, які контактували із середовищем, де відбувалась термообробка, і зменшується з наближенням до центру кристала, що можна побачити на фотографії пластини (див. рис. 3.5).

У спектрах нерозрізаних паралелепіпедів (світло розповсюджувалось у напрямку дифузії, який у даному експерименті збігався із напрямком  $Z$ ) після відпалів у порошку  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  спостерігається зміщення краю поглинання НЛ у область більших довжин хвиль порівняно зі спектрами бездомішкового кристала (рис. 3.6). Крім того, відпал у присутності порошка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  викликає появу смуг в області 480 та 650 нм (рис. 3.6). Ці результати у загальному відповідають даним, наведеним у роботах [54, 91].

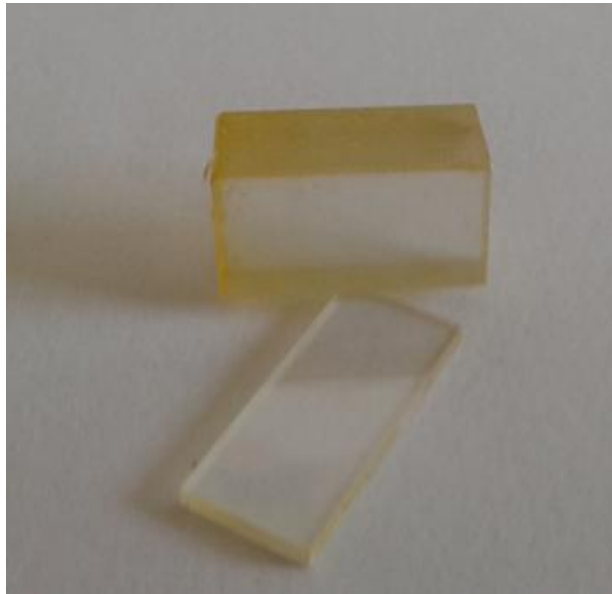


Рис. 3.5. Блок з монокристала НЛ після відпалу у  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і пластина, що була вирізана з нього

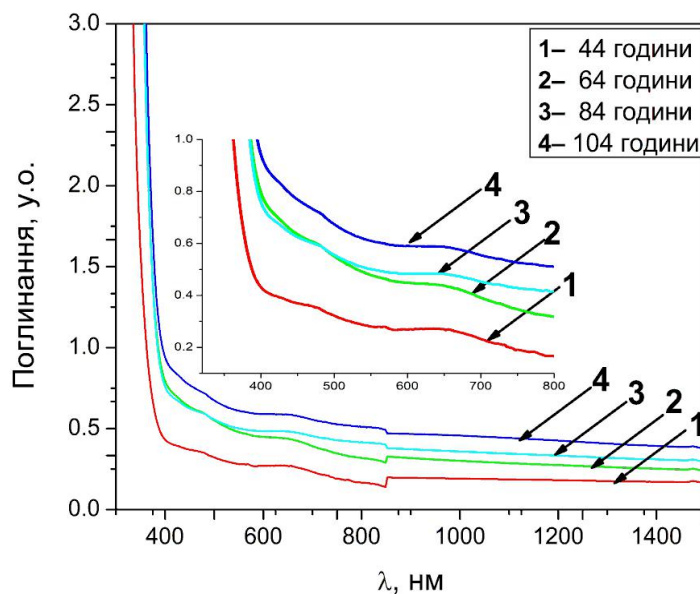


Рис. 3.6. Спектри поглинання  $\text{LiNbO}_3$  після відпалу у  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на повітрі за  $T = 800$  °C (світло поширюється вздовж напрямку  $Z$ ). Час відпалу вказано на графіку

Аналіз форми смуг у спектрах додаткового поглинання, зумовлених входженням іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у структуру НЛ і виміряних на різних відстанях від краю пластин, описаний у пункті 2.1.1. Проте слід додати, що для

кристалів ніобату літію значення сили осцилятора забороненого за спіном оптичного d-d-переходу у іонах  $\text{Fe}^{3+}$  на довжині хвилі 480 нм становить  $f_{\text{Fe}^{3+}}=0.013$  [54].

На рис. 3.7 подані залежності змін величин поглинання на довжині хвилі 480 нм та профіль розподілу концентрації іонів заліза з глибиною.

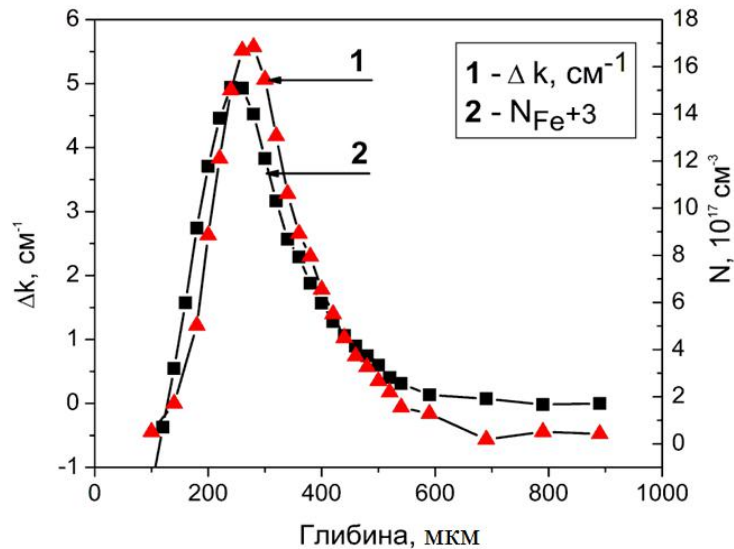


Рис. 3.7. Порівняння змін величин поглинання та профіля дифузії домішки з глибиною для кристала  $\text{LiNbO}_3$

Як видно з рис. 3.7, криві розподілу концентрацій за формою відповідають кривим розподілу поглинання. Концентрація іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у максимумах після високотемпературного відпалу за температур дослідів становить величину порядку  $(0.5 \dots 16.8) \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ .

### 3.2. Зміни поглинання ОН-груп

Результати наших досліджень спектрів у "чистій" області кристала збігаються з відомими результатами для конгруентного НЛ, див. рис. 3.8. [61]. А саме, спектр ОН-груп формується трьома смугами поглинання з максимумами поблизу хвильових чисел 3484, 3489 та 3496  $\text{cm}^{-1}$ .

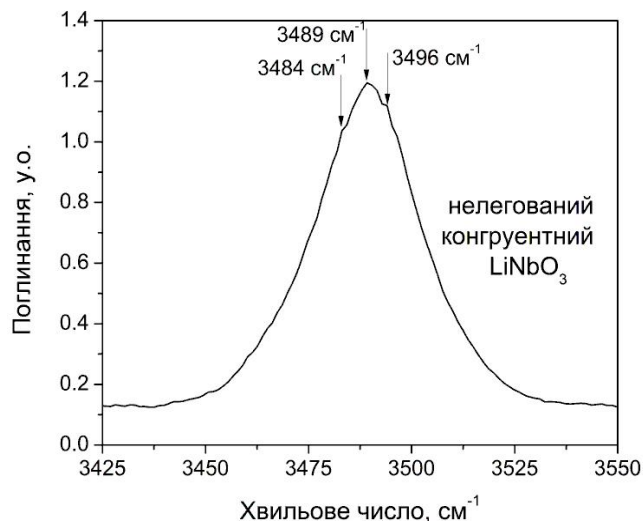


Рис. 3.8. Спектр поглинання  $\text{OH}^-$  групи конгруентного  $\text{LiNbO}_3$

Результати аналізу додаткових смуг поглинання іонів  $\text{Cu}^+$  ( $25000 \text{ cm}^{-1}$  /  $400 \text{ nm}$ ) та  $\text{Cu}^{2+}$  ( $10000 \text{ cm}^{-1}$  /  $1000 \text{ nm}$ ), що спостерігались на різних відстанях від краю зразків, були описані в пункті 3.1 даного розділу. Однак, для аналізу впливу домішки міді на смугу поглинання  $\text{OH}^-$  групи було використано зразки, що пройшли відпал протягом 21 години за температури  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . У першій частині даного розділу розглядався вплив впроваджених іонів міді на властивості кристала НЛ за різних температур відпалу, проте, в нашій попередній роботі [92, 125] ми досліджували вплив іонів міді за різної тривалості відпалів.

Тому опираючись на отримані результати, для аналізу впливу домішки міді на смугу поглинання  $\text{OH}^-$  групи буде використано результати для зразків, що пройшли відпал протягом 21 години за температури  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , оскільки в них яскраво виражені зміни в смугах поглинання.

Розраховані просторові розподіли іонів  $\text{Cu}$ , а також відповідні розподіли коефіцієнтів поглинання показані на рис. 3.9.

Слід звернути увагу, що на рис. 3.9 (a) також представлено просторовий розподіл інтегрального поглинання  $\text{OH}^-$  груп (площа під кривими поглинання). Як видно з рисунку, положення максимуму кривої

інтегрального поглинання ОН-груп співпадає із положенням максимуму кривої поглинання для  $\text{Cu}^{2+}$ .

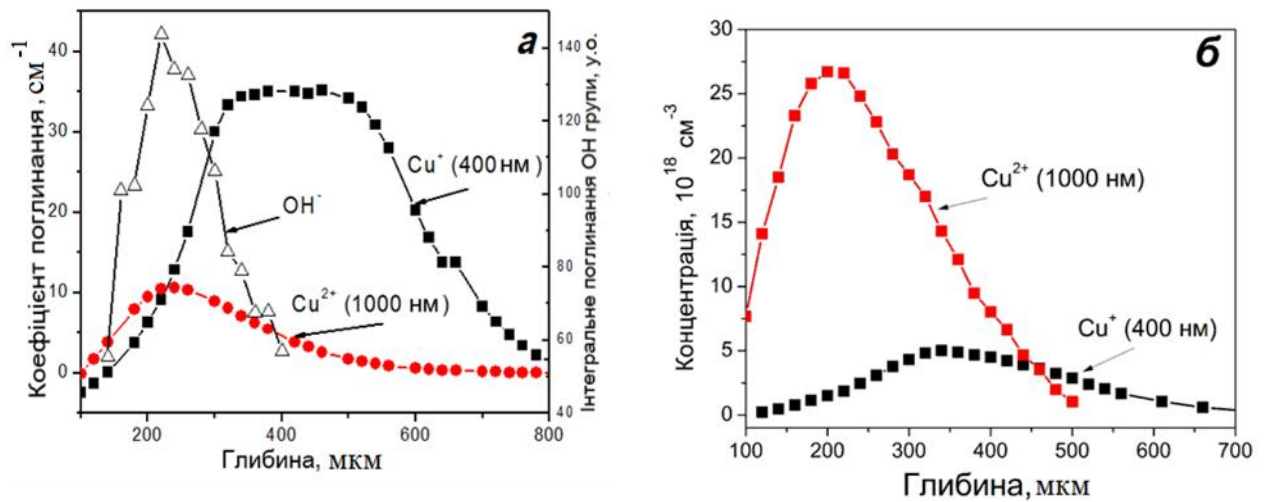


Рис. 3.9. Залежність коефіцієнта поглинання з глибиною для  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{OH}^-$  (а) та просторовий розподіл концентрації  $\text{Cu}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$  іонів (б) в НЛ зареєстрованого вздовж кристало-фізичного напрямку Y після відпалу протягом 21 години за температури 800 °C

Положення максимуму поглинання іонів  $\text{Cu}^{2+}$ , спостерігається поблизу 250 мкм для кристалофізичного напрямку Y. Величина поглинання, що зумовлене присутністю іонів  $\text{Cu}^+$ , є більшою, ніж для  $\text{Cu}^{2+}$ , і спостерігається на суттєво більших відстанях (380 ... 500 мкм) від краю пластини. Проте концентрація іонів  $\text{Cu}^{2+}$  є вищою за концентрацію  $\text{Cu}^+$ , на відміну від значень поглинання в відповідних смугах; це обумовлено меншою силою осцилятора для переходу  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$  у іоні  $\text{Cu}^{2+}$  у порівнянні з переходом  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Nb}^{5+}$  [82, 83].

Послідовність спектрів поглинання ОН-груп, зареєстрованих на різних глибинах, показана на рис. 3.10. Як видно з рисунку, інтенсивність поглинання ОН-груп змінюється немонотонно з збільшенням відстані від краю зразка. Зокрема, площа під кривими поглинання ОН-груп (інтегральне поглинання) має максимум на відстані 270 мкм від краю, що є близьким до

положень максимумів концентрації іонів Cu – на 230 і 390 мкм для  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Cu}^+$  відповідно (рис. 3.9).

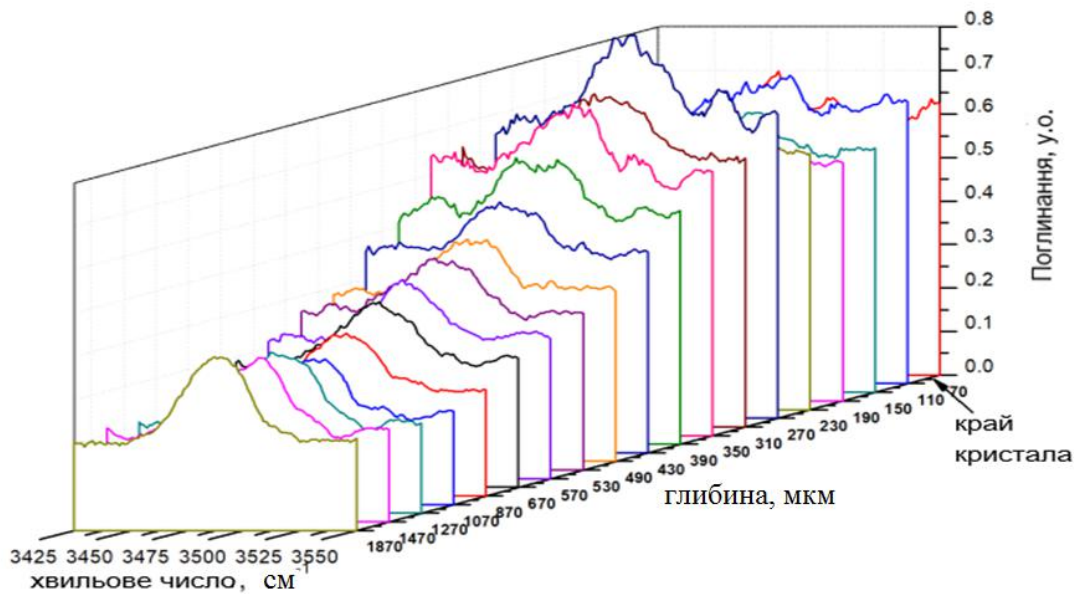


Рис. 3.10. Послідовність спектрів поглинання ОН-груп, зареєстрованих на різних глибинах

Для кращої візуалізації на рис. 3.11 для порівняння також показано кілька спектрів поглинання ОН-груп на різних відстанях від краю кристала. Як видно з рисунку, не тільки зміни інтенсивності, а й зміни форм смуги, зсув максимуму в сторону короткохвильової області спостерігаються при зміні глибини.

Ймовірно, це зумовлено зміною кристалічної структури за рахунок розташування іонів міді в безпосередній близькості від ОН-груп [127]. Кореляція між концентрацією іонів Cu та інтегральним поглинанням ОН-груп добре виявляється залежністю, показаною на рис. 3.12, яка являє собою залежність інтегрального поглинання ОН-груп ( $A_{int}$ ) від сумарної концентрації іонів міді ( $N_{\text{Cu}^+} + N_{\text{Cu}^{2+}}$ ).

Ця залежність може бути апроксимована прямою:

$$A_{int} = k \times N_{\text{Cu}} + A_0, \quad (3.3)$$



де  $k = (3.0 \pm 0.5) \times 10^{-18} \text{ см}^3$ ,  $A_0 = 56 \pm 7$ . Для наших даних коефіцієнт кореляції Пірсона дорівнює  $r = 0.9$ .

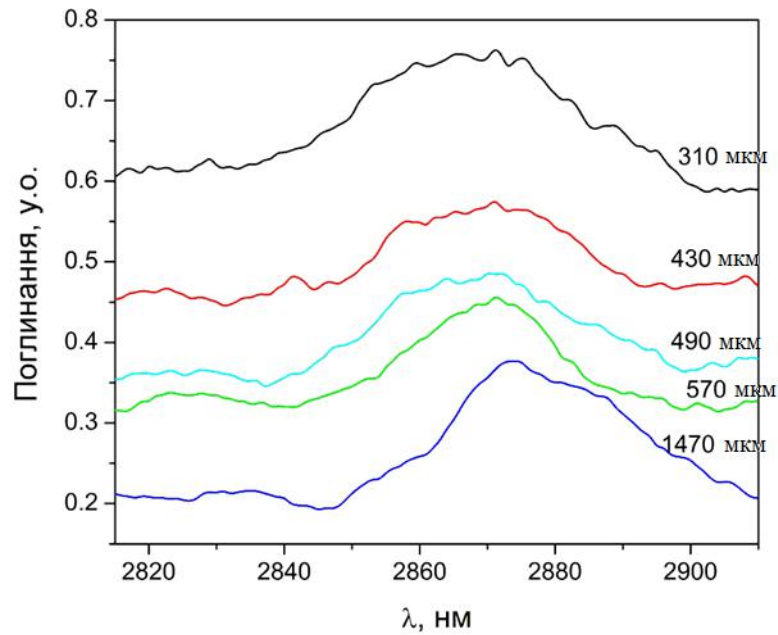


Рис. 3.11. Спектри поглинання ОН-груп зареєстровані на різній глибині

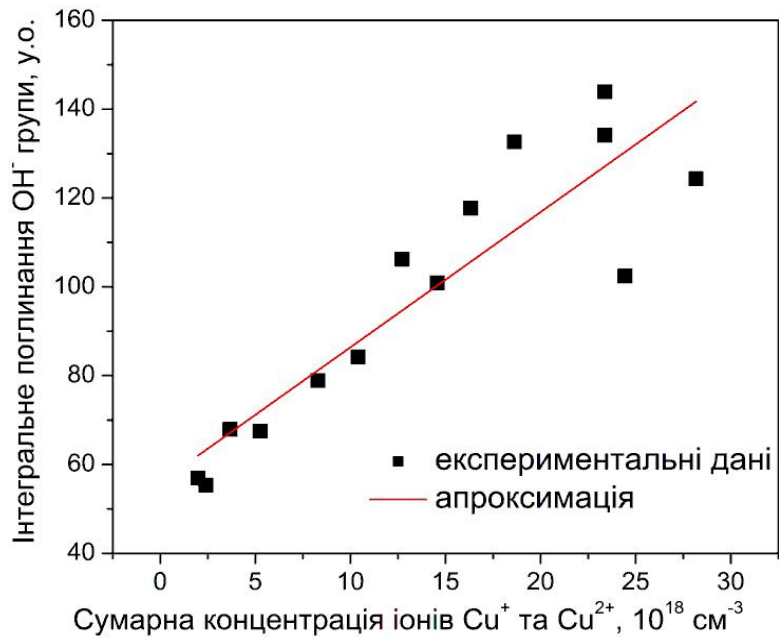


Рис. 3.12. Кореляція між сумарною концентрацією іонів Cu та інтегральним поглинанням ОН-груп

Таким чином, можна прийти до висновку, що спостереження поведінки області поглинання ОН-груп може бути використане для аналізу розташування іонів міді в кристалічній решітці  $\text{LiNbO}_3$ .

### 3.3. Результати досліджень структурних властивостей кристалів $\text{LiNbO}_3$ після високотемпературних відпалів

Відпал кристала  $\text{LiNbO}_3$  на повітрі у присутності  $\text{CuO}$  або з плівкою  $\text{Cu}$  на поверхні веде до впровадження іонів міді до кристала [55, 83-85, 92]. З метою підтвердження цього припущення були виконані рентгеноструктурні дослідження поверхонь зразків, які безпосередньо контактували з порошком  $\text{CuO}$ , та поверхонь, які утворились внаслідок розрізання паралелепіпедів (методика описана в розділі 2). Результати вимірювань показали, що на відміну від «внутрішньої» поверхні кристала, від якої спостерігаються лише рефлекси, притаманні структурі ніобату літію, на дифрактограмі, отриманій від «зовнішньої» поверхні, реєструються додаткові рефлекси, що не відносяться до фази  $\text{LiNbO}_3$ , а можуть належати сполукам  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CuNbO}_3$  та  $\text{CuO}$  (рис. 3.13).

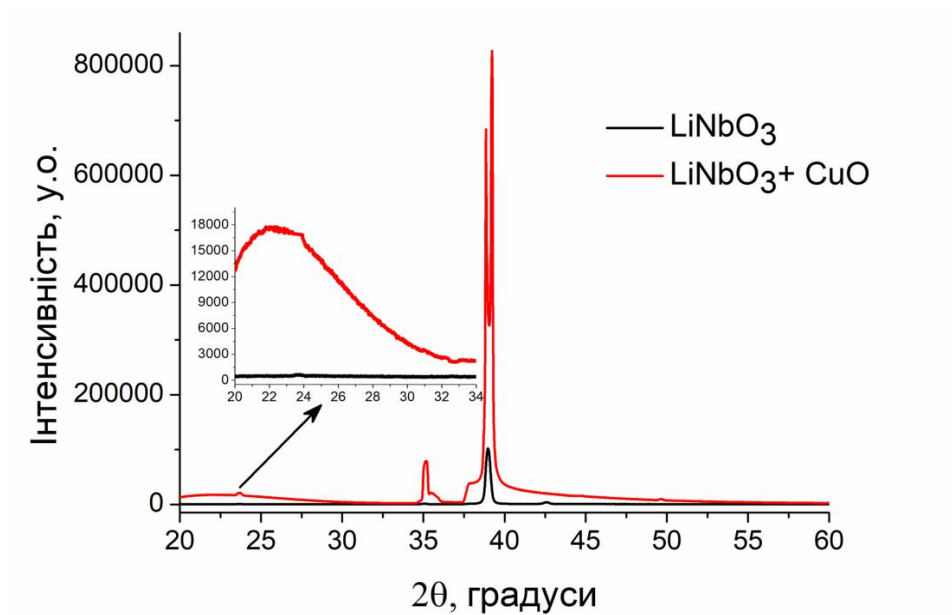


Рис. 3.13. Дифрактограми поверхоть зразка НЛ до та після відпалу в  $\text{CuO}$  за  $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 21 год.

Наявність додаткових рефлексів також спостерігалась на рентгенівських дифрактограмах, отриманих від поверхонь пластин НЛ після їх нагрівання у розплаві суміші солей  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--CuSO}_4$  [68]. Автори припускають, що рефлекси можуть належати сполукам  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CuNbO}_3$  або розчину  $\text{Cu}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ .

Встановлення приналежності рефлексів, що не відносяться до фази  $\text{LiNbO}_3$ , потребує окремого дослідження та спеціального розшифрування.

Слід відзначити, що на дифрактограмах рефлекси від «зовнішніх» площин спостерігаються на фоні гало (див. рис. 3.14). Це свідчить про появу внаслідок відпалу у структурі поверхневого шару центрів розсіювання, розмір (діаметр) яких, розрахований за формулою Шерера [69], становить для різних кристалографічних площин X, Y, Z відповідно 1.3, 0.6 та 1.1 нм. Цей факт також вказує на анізотропію процесу дифузії Cu у НЛ.

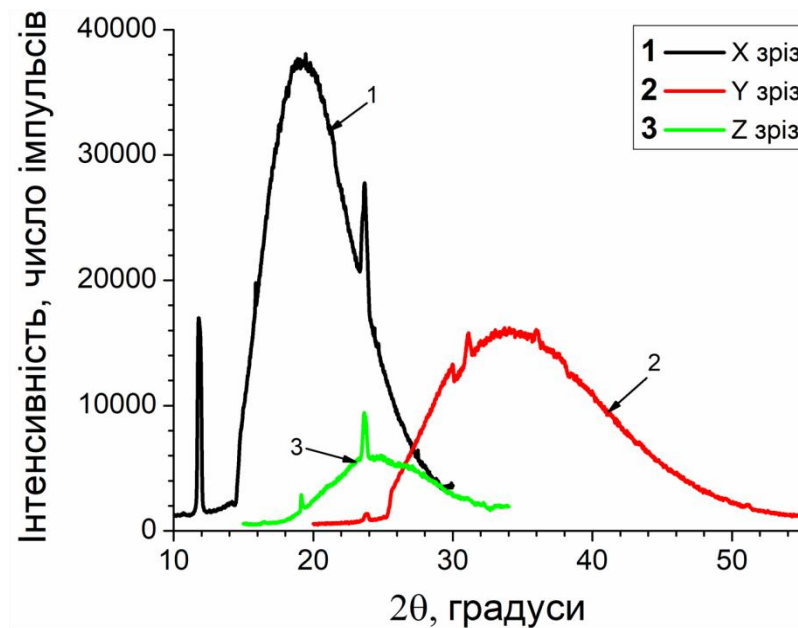


Рис. 3.14. Дифрактограми в області гало X, Y та Z поверхонь зразка НЛ після відпалу в  $\text{CuO}$  за  $T = 800$  °C протягом 21 год.

Аналогічні комплексні дослідження, виконані на зразку, який був підданий відпалу у порошку оксиду міді за  $T = 700$  °C протягом 1 години, показали подібні результати: загальна форма кривих розподілу поглинання та

розподілу іонів міді з глибиною зберігається, але величина додаткового поглинання становить  $0.6...5 \text{ см}^{-1}$ , концентрація іонів в максимумах просторового розподілу становить для  $\text{Cu}^{2+}$  величину порядку  $(3.0...3.5) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $\text{Cu}^+ - (0.3...1) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Рентгенівська дифрактограма отримана від площини Z, так само як і для зразка, відпаленого за  $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ , показала наявність на «зовнішній» поверхні центрів розсіювання розміром 1.1 нм.

Спираючись на отримані результати можна припустити, що у просторі кристала трансформація сполук, у складі яких знаходяться іони міді, відбувається поступово: від  $\text{CuO}$  через  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$  до  $\text{CuNbO}_3$ . Сумарну концентрацію міді оцінити з досліджень тільки оптичного поглинання неможливо. Спостережувані криві розподілу поглинання та концентрацій іонів міді різної валентності є результируючими кількох процесів – власне дифузії та квазіхімічних реакцій утворення сполук  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$  та  $\text{CuNbO}_3$ .

Не можна також відкидати участі у реакціях точкових дефектів, характерних для структури конгруентного ніобату літію, зокрема іонів ніобію в позиціях іонів літію [34]. Проявом участі цих дефектів може бути нерівномірне розширення смуги додаткового поглинання в області 400 нм у бік більших довжин хвиль з просуванням у глибину кристала. Такі зміни можуть бути спричинені утворенням біполяронів (пов'язана пара:  $\text{Nb}^{4+}$  у звичайному структурному положенні –  $\text{Nb}^{4+}$  у положенні Li), максимум смуги поглинання яких знаходиться в околі 500 нм [34].

Таким чином, можна зробити припущення, що у розглянутому експерименті виявляється лише один аспект складного процесу впровадження іонів міді у структуру ніобату літію. Отримані дані дозволяють бачити просторовий розподіл іонів міді різної валентності, вбудованих у структурні позиції катіонів у структурі  $\text{LiNbO}_3$ , тобто завершальну стадію процесу. Однак опис перебігу попередніх стадій впровадження потребує окремих досліджень з використанням інших методів.

### 3.4. Дослідження профілів нанотвердості та розподілу домішки у монокристалах ніобату літію, дифузійно легованих іонами міді

Дослідження мікро-, а у останні роки і нанотвердості монокристалів ніобату літію, мають важливе значення з огляду на низку прикладних застосувань цих матеріалів у функціональній електроніці, коли необхідними є знання про механічні властивості поверхневих шарів кристалів [93-97]. Зокрема, така інформація є вкрай потрібною під час розроблення технологій прецизійної механічної обробки елементів з монокристалів ніобату літію [94, 95]. Також ці дані є важливими у процесах з'єднання кристалів за допомогою різних типів адгезивів як між собою, так і з іншими матеріалами, наприклад у випадку створення оптоелектронних структур типу «ніобат літію на діелектрику» або «ніобат літію на напівпровіднику» [98, 99]. Модифікація поверхневих шарів кристалів ніобату літію за допомогою дифузії водню або іонів металів та шляхом імплантації чи іонного опромінення також вимагає знань, як змінюються механічні властивості поверхонь, підданих тій чи іншій обробці [100-102].

Можливості модифікації поверхневих шарів ніобату літію та інших кристалів оксидів, зокрема гадоліній галієвого гранату, шляхом дифузії у них іонів змінної валентності (мідь, залізо, кобальт тощо) привертають окрему увагу з точки зору використання у оптоелектроніці для створення пристроїв інтегральної оптики, фоторефрактивних матеріалів та матеріалів, що володіють фототропними властивостями [92, 103].

Однак до останнього часу дослідження як оптичних властивостей методами спектрофотометрії, так і механічних властивостей методами нанотвердості для модифікованих кристалів ніобату літію виконувались в напрямках, коли зондуєче оптичне випромінювання або механічний індентор діяли на поверхню, яка була модифікована, у напрямку, перпендикулярному до неї, або, інакшими словами, у напрямку, що збігався із напрямком дифузії [наприклад 7, 51].

В той же час нещодавно для кристалів ніобату літію, підданих відновлювальному відпалу у водні, та для кристалів гадоліній галієвого гранату, дифузійно легованих іонами кобальту шляхом їхнього відпалу у присутності порошку  $\text{CoO}$ , були виконані дослідження спектрів поглинання у напрямку, перпендикулярному до напрямку дифузії [53, 54]. Це дало можливість отримати нові дані щодо товщини дифузійно-модифікованих шарів у кристалах та просторового розподілу у них індукованих точкових дефектів та іонів-домішок.

Дослідження змін механічних властивостей методами наноіндентації дифузійних шарів кристалів ніобату літію у напрямках, перпендикулярних до напрямку дифузії, нам не відомі. Очевидно, що одночасні дослідження змін механічних та оптичних властивостей кристалів з глибиною дифузійних шарів можуть дати додаткову важливу інформацію, необхідну для створення сучасних оптоелектронних елементів на основі кристалів ніобату літію.

Тому у даному підрозділі наводяться результати досліджень змін механічних властивостей з глибиною шару, сформованого у кристалах ніобату літію шляхом дифузії іонів міді, та порівняння цих результатів із даними оптичних вимірювань.

Результати вимірювань спектрів додаткового поглинання зразків  $\text{LiNbO}_3$ , отриманих у різних точках тонких пластин шляхом їх сканування уздовж кристалографічних осей променем, перпендикулярним до напрямку дифузії, описані вище у підрозділі 3.1.

На рис. 3.15 наведені залежності заглиблення індентора від сили, що діє на нього, у випадках навантаження/розвантаження.

З рисунку видно, що як для напрямку  $X$ , так і для напрямку  $Z$  положення кривих на графіку суттєво залежать від того, на якій відстані від краю пластини виконувались вимірювання, тобто нанотвердість у модифікованому дифузійною шарі змінюється від мінімального значення біля поверхні до найбільшого значення, притаманного вихідному (virgin) кристалу. Так, наприклад, для випадку сканування у напрямку  $X$  (рис. 3.15,*a*) у

модифікованій дифузією області поблизу краю кристала наноіндентор за сили навантаження 2,5 мН заглиблюється на 125 нм, тоді як у центральній частині – на 95 нм. Для напрямку Z (рис. 3.15,б) ці значення є дещо меншими. Відзначимо, що поведінка залежностей заглиблення індентора від навантаження біля поверхні кристала є подібною до поведінки цих залежностей у аморфізованому матеріалі.

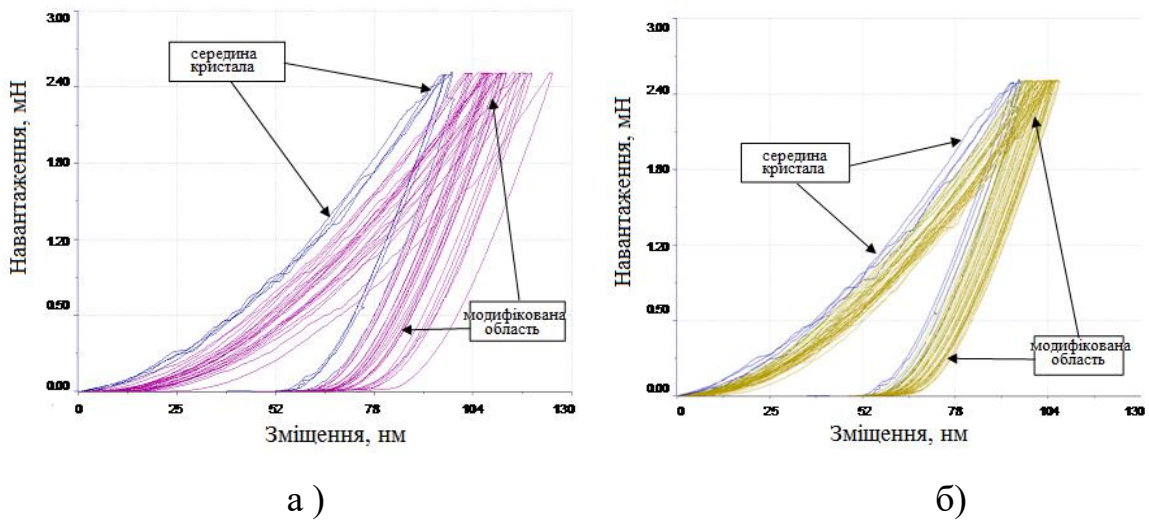


Рис. 3.15. Залежності заглиблення індентора від сили (Load-displacement curves) прикладеної до нього, у різних точках дифузійно-модифікованого шару кристала ніобату літію: а – під час сканування у напрямку X; б – під час сканування у напрямку Z

Отримані результати вимірювань залежностей заглиблення індентора від прикладеної сили дають можливість розрахувати величину твердості кристала у кожній точці вимірювань. Для наочної ілюстрації зв'язку змін твердості у різних областях дифузійно-модифікованого шару зі змінами оптичних властивостей на рис. 3.16 представлені розраховані значення твердості, віднесені до реального положення точок на мікроскопічному зображенні кристала ніобату літію з дифузійним шаром міді, отриманому у режимі фазового контрасту.

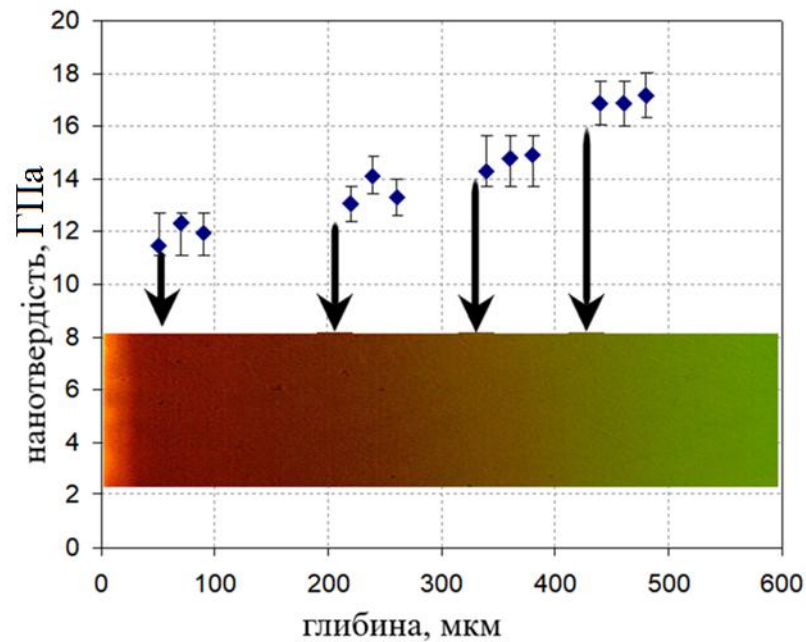


Рис. 3.16. Величини твердості дифузійно-модифікованого шару на різних відстанях від поверхні кристала у напрямку X та отримані методом фазового контрасту зображення поверхні пластини кристала ніобату літію з дифузійно-модифікованим шаром, на якій виконувались вимірювання нанотвердості

Детальні залежності змін нанотвердості з відстанню від поверхні кристала у напрямках X та Z, розраховані на основі експериментальних кривих, наведених на рис. 3.15, подані на рис. 3.17.

Отримані експериментальні залежності були апроксимовані сигмоїдною функцією Больцмана

$$y(x) = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp\left(\frac{x - x_0}{\Delta x}\right)}, \quad (3.4)$$

де  $A_1$  та  $A_2$  – параметри апроксимації,  $x_0$  – точка перегину, або інакшими словами координата точки (відстань від краю кристала), у який швидкість



приростання величини змін нанотвердості починає зменшуватись. Результати апроксимації залежностей змін нанотвердості з відстанню для випадків сканування у напрямках  $X$  та  $Z$  також подані на рис. 3.17, *а,б*. На цьому ж рисунку (рис. 3.17, *в,г*) наведені графіки похідних від апроксимованих залежностей зміни нанотвердості з глибиною у напрямках  $X$  та  $Z$ .

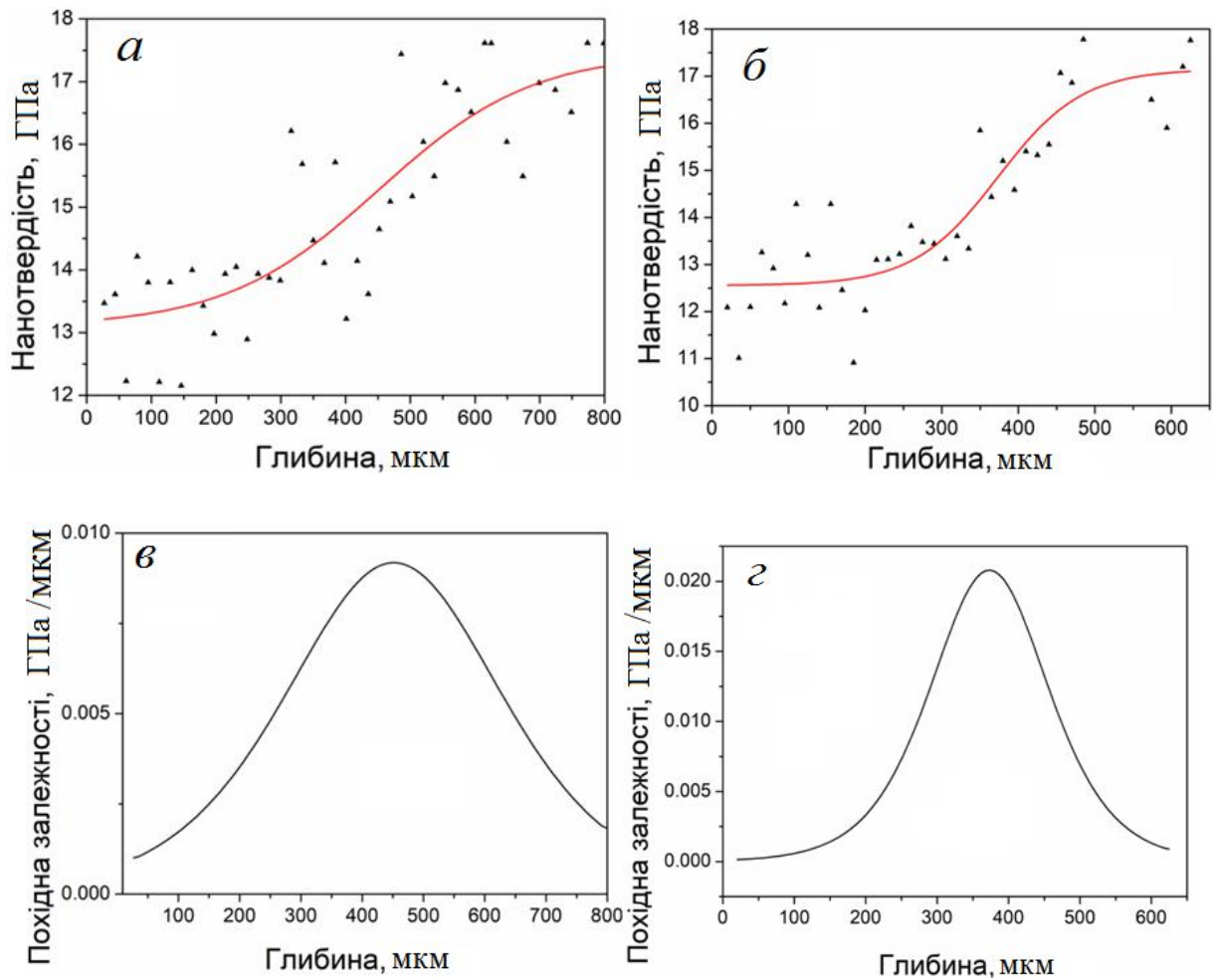


Рис. 3.17. Зміни нанотвердості з глибиною шару кристала ніобату літію, дифузійно легovanого іонами міді: *а* – кристалографічний напрямок  $X$ ; *б* – кристалографічний напрямок  $Z$  (точки – експеримент, лінія – результат апроксимації); *в* – похідна залежності (*а*); *г* – похідна залежності (*б*)

Порівняння цих залежностей (рис. 3.17, *в,г*) з кривими розподілу іонів міді, впроваджених до кристала дифузійно (рис. 3.3 та 3.4), вказує на їх

подібність. Максимуми на похідних залежностей нанотвердості знаходяться на відстанях від краю кристала, значення яких є близькими до значень відстаней, де розташовані концентраційні максимуми профілів розподілу домішок.

Певна відмінність у положеннях максимумів на кривих розподілу іонів міді та похідних профілів нанотвердості може бути зумовлена тим, що у випадку оптичних вимірювань визначається розподіл концентрації іону міді конкретної валентності (1+ або 2+), тоді як нанотвердість дає узагальнену зміну механічних властивостей, спричинену змінами концентрацій домішки у обох зарядових станах та точкових дефектів структури кристала ніобату літію, що супроводжують процес входження дифузанта. Однак подібність залежностей дозволяє стверджувати, що вони характеризують перебіг одних й тих самих процесів.

Виходячи з отриманих результатів, можна припустити, що за обраних режимів термообробки кристалів ніобату літію у присутності порошку оксиду міді процеси дифузії перебігають у дві стадії. На першій стадії відбувається інтенсивна взаємодія оксиду міді з поверхнею кристала, у результаті чого формується полікристалічний шар, у якому присутні частинки зі структурою та складом, відмінними від ніобату літію. Формування такого шару було підтверджено дослідженнями поверхонь кристалів методами рентгенівської дифракції у режимі відбивання (див. підрозділ 3.3). Зокрема за рентгенівськими дифрактограмами встановлено, що поверхневий шар після відпалів містить наночастинки, середній розмір яких (діаметр, у припущенні, що частинки мають сферичну форму) становить 1,3 нм на поверхні X та 1,1 нм на поверхні Z. Також на дифрактограмах спостерігались рефлекси від фаз з можливим складом  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$  та  $\text{CuNbO}_3$ . Подібні результати щодо фазового складу поверхневих шарів кристалів ніобату літію, які пройшли термообробку у присутності іонів міді, були отримані також у роботі [68].

Далі вже цей, ймовірно полікристалічний, збагачений міддю шар виступає джерелом дифузії іонів міді, які на відстані, що перевищує величину 50 мкм, розпочинають вбудовуватися у регулярні вузли ґратки кристала. Поява іонів міді в структурі ніобату літію відображається у оптичних спектрах, що збігається з результатами робіт, де досліджувалось поглинання цих монокристалів, легованих міддю під час їхнього вирощування [37, 38].

Зміни нанотвердості «відслідковують» процеси впровадження іонів міді у ніобат літію [129]. Величина нанотвердості є мінімальною у області, близькій до поверхні кристала, протяжність якої становить близько 100 мкм. Далі її величина зростає і досягає величини, притаманної невідпаленому ніобату літію, на відстані понад 600 мкм від краю кристала. Отримані результати досліджень змін механічних властивостей із глибиною дифузійно-модифікованого шару кристала ніобату літію корелюють із даними вимірювань спектрів поглинання іонів міді та даними оптичної мікроскопії.

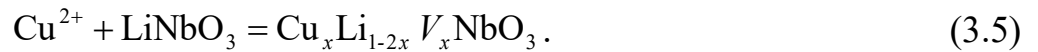
### **3.5. Математичний опис процесів забарвлення кристалів ніобату літію після високотемпературних відпалів у присутності іонів міді**

Параметри, що визначають коефіцієнт дифузії міді у НЛ, за даними [36], становлять  $D_0 = 8.5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$  та  $E = 1.77 \text{ еВ}$  (в інтервалі 971... 1062 °С), що для наших умов експерименту дає для коефіцієнта дифузії величину  $D = 4.1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$  та для дифузійної довжини –  $L = 110 \text{ мкм}$ . Остання величина за порядком відповідає глибині, на якій спостерігається суттєве забарвлення кристала в наших експериментах.

Математична модель, що описувала б процес впровадження іонів металу до НЛ або танталату літію у роботах [67, 68, 104] не була розроблена. Загалом, наявність максимуму у розподілі міді пояснюється виникненням у приповерхневому шарі блокуючих сил, які пов'язані із його структурною перебудовою. У [68] представлено основні процеси, що на думку авторів,

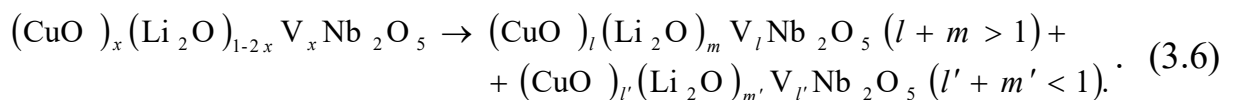
мають місце при іонному обміні. Зокрема, при впровадженні до кристала іонів міді  $\text{Cu}^{2+}$  ці процеси мають бути наступними.

1) Утворення у приповерхневому шарі сполуки із складом, що відрізняються від складу НЛ:

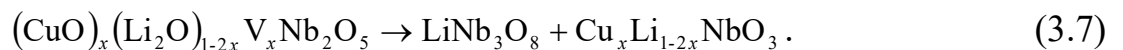


Додаткові літєві вакансії, що виникають відповідно до (3.5), здійснюють зарядову компенсацію іонів міді, які порівняно із іонами літію, мають додатковий позитивний заряд.

2) Заміна  $\text{Li}^+$  на  $\text{Cu}^{2+}$  у приповерхневому шарі ускладнює дифузію літію (зменшує його коефіцієнт дифузії) завдяки створенню бар'єрного шару. Це розділяє область дифузії на дві частини: одну збагачену  $\text{Li}_2\text{O} + \text{CuO}$  (твердий розчин на основі ніобату літію), іншу – збіднену обома учасниками іонного обміну:



3) В області, збідненій літєм, виникає моноклінна фаза  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ :



Саме цей процес впровадження до кристала іонів міді  $\text{Cu}^{2+}$  обумовлює появу гало на рентгенограмах, що спостерігалось в роботі [68], як і в наших експериментах.

Вочевидь, коефіцієнт дифузії при обмінному механізмі має зменшуватися із зменшенням концентрації учасників обміну (оскільки зменшується імовірність їх потрапляння на сусідні позиції у решітці). Таким чином, зменшення концентрації  $\text{Li}$  у приповерхневій області внаслідок його заміни на  $\text{Cu}$  та вакансії зупиняє процес впровадження міді до кристала через зменшення відповідного коефіцієнта дифузії. Імовірності процесу обміну  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$  починають залежати від напрямку – рух в напрямку від поверхні кристала стає більш імовірним ніж рух у протилежному напрямку. Це й

обумовлює появу на кривій розподілу концентрації  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалі характерного максимуму.

Поява залежності імовірності руху від напрямку є аналогічним до того, що виникає у випадку дифузії в присутності електричного поля.

Оскільки при зменшенні концентрації літію у приповерхневих шарах можливість впровадження міді з оточуючого середовища (порошку або плівки) до кристала практично унеможлиблюється, дифузію в цьому випадку можна розглядати як дифузію із скінченного джерела у напівобмежене тіло (оскільки дифузійна довжина  $L$ , що була розрахована для максимального часу відпалу, є набагато меншою за розміри кристала).

Математичний опис процесу впровадження  $\text{Cu}^{2+}$  представимо у відповідності до [105].

Отже, якщо імовірності перестрибування атомів дифузанта у протилежних напрямках є різними, у рівнянні дифузії з'являється дрейфова складова

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} - V \frac{\partial N}{\partial x}, \quad (3.8)$$

де  $N$  – концентрація дифузанта,  $V$  – швидкість дрейфу.

Рівняння дрейфу (3.8) зводиться до рівняння вільної дифузії (за рівноімовірних перестрибувань)

$$\frac{\partial \tilde{N}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \tilde{N}}{\partial x^2}, \quad (3.9)$$

за допомогою підстановки Смолуховського

$$N(x, t) = \tilde{N}(x, t) \exp\left(\frac{V}{2D}x - \frac{V^2 t}{4D}\right). \quad (3.10)$$

Для дифузії у нескінчене тіло розв'язок рівняння (3.9) є добре відомим:

$$\tilde{N}(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{N}(\xi, 0) \exp\left(-\frac{(\xi - x)^2}{4Dt}\right) d\xi, \quad (3.11)$$

де, з врахуванням (3.8),  $\tilde{N}(\xi, 0) = N(\xi, 0) \exp\left(-\frac{V}{2D} \xi\right)$ , отже

$$\tilde{N}(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} N(\xi, 0) \exp\left(-\frac{(\xi - x)^2}{4Dt} - \frac{V}{2D} \xi\right) d\xi. \quad (3.12)$$

Підставляючи (3.12) до (3.10), отримуємо загальний розв'язок задачі дифузії із дрейфом у нескінченному тілі:

$$N(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} N(\xi, 0) \exp\left(-\frac{(\xi - (x - Vt))^2}{4Dt}\right) d\xi. \quad (3.13)$$

Якщо початковий розподіл є таким, що  $N(x, t) = 0$  всюди, крім області  $-h \leq x \leq h$ , у якій  $N(x, t) = N_0$ , з (3.13) отримуємо

$$N(x, t) = \frac{N_0}{2} \left\{ \operatorname{erf}\left(\frac{h + (x - Vt)}{2\sqrt{Dt}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{h - (x - Vt)}{2\sqrt{Dt}}\right) \right\}, \quad (3.14)$$

де  $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-\xi^2) d\xi$  – функція похибок.

Спрямовуючи товщину шару  $h$  до нуля, та покладаючи  $2hN_0 = M$  – число частинок, що припадає на одиницю площі джерела, з (3.14) знаходимо розв'язок рівняння дифузії з нескінченно тонкого шару:

$$N(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - Vt)^2}{4Dt}\right). \quad (3.15)$$

Результат розв'язання рівняння дифузії у випадку напівнескінченного тіла з відбиваючою границею відрізняється від (3.15) лише множником «2» [36]:

$$N(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - Vt)^2}{4Dt}\right). \quad (3.16)$$

Використаємо вираз (3.16) для апроксимації залежності концентрації іонів  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Cu}^+$ , які впроваджуються до кристала НЛ внаслідок високотемпературного відпалу у присутності порошку  $\text{CuO}$ . Результати такої апроксимації наведено на рис. 3.18 – 3.19, для наочності дані представлені тільки для температур 600 та 800 °С. Оскільки форми кривих та характер змін

є досить схожим для досліджуваних температур, то суттєво відрізняється тільки величина концентрації.

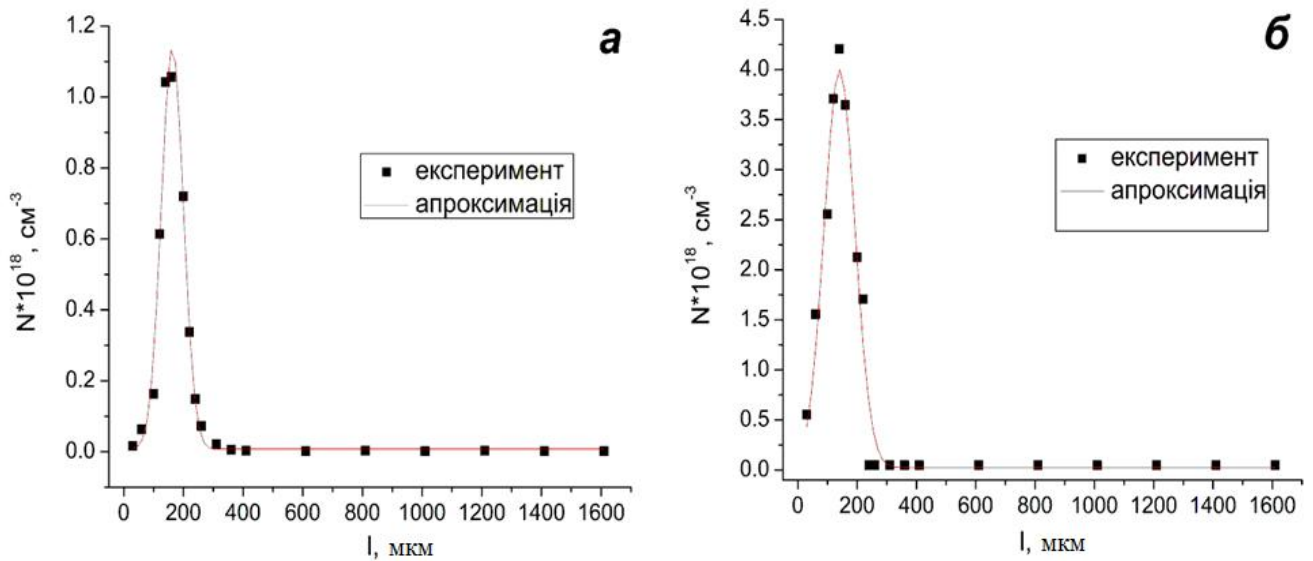


Рис. 3.18. Розподіли концентрації іонів  $\text{Cu}^+$  (а) та  $\text{Cu}^{2+}$  (б) при дифузії у напрямку Z за температури  $600\text{ }^\circ\text{C}$  та їх апроксимації виразом (3.15)

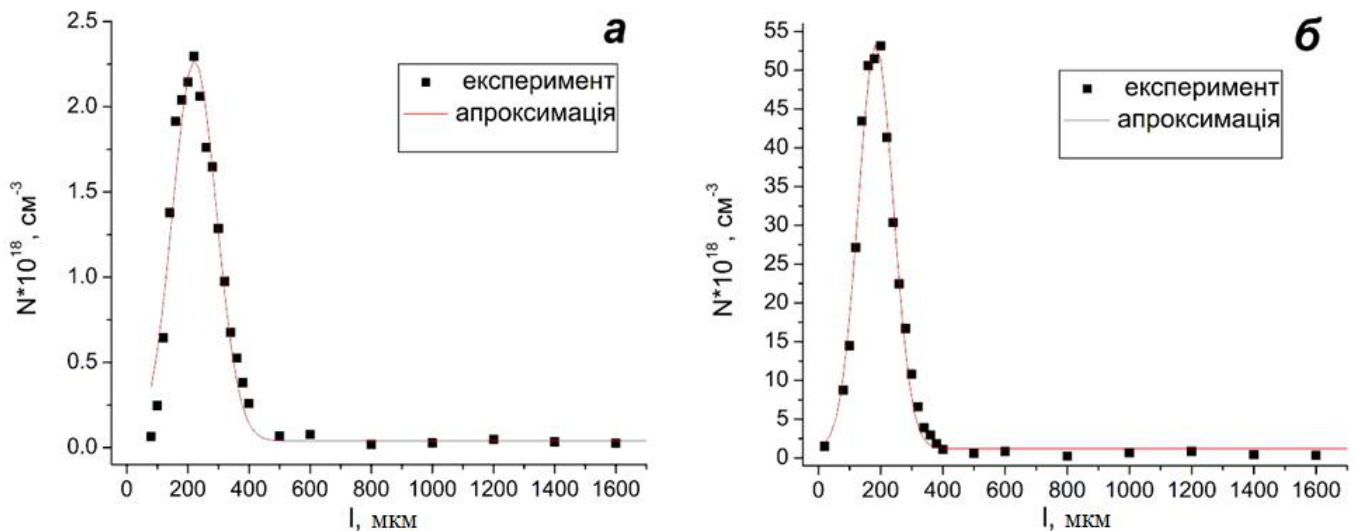


Рис. 3.19. Розподіли концентрації іонів  $\text{Cu}^+$  (а) та  $\text{Cu}^{2+}$  (б) при дифузії у напрямку Z за температури  $800\text{ }^\circ\text{C}$  та їх апроксимації виразом (3.15)

Як видно з рис. 3.18 – 3.19, гаусівська залежність (3.16) в цілому добре описує розподіли концентрації іонів міді у кристалі НЛ. Деяка

неузгодженість, пов'язана, у першу чергу, із не дуже значною точністю визначення концентрації домішки за формулою (3.1).

Отримані характеристики розподілів (положення максимуму  $x_{max}$ , коефіцієнт дифузії  $D$ , швидкість дрейфу  $V$ ) наведені у Таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Параметри апроксимації розподілів концентрацій гаусівською залежністю в напрямку Z (3.16)

Іони	$x_{max}$ , мкм	$D$ , $10^{-10}$ см <sup>2</sup> /с	$V$ , $10^{-7}$ см/с
<b>600 °C</b>			
<b>Cu<sup>+</sup></b>	163±1	3.2±0.2	7.54±0.06
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	140±3	6.2±0.7	6.5±0.1
<b>650 °C</b>			
<b>Cu<sup>+</sup></b>	182±4	8±1	8.4±0.2
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	157±2	8.0±0.5	7.26±0.07
<b>700 °C</b>			
<b>Cu<sup>+</sup></b>	158±3	3.6±0.6	7.3±0.1
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	144±1	5.1±0.3	6.65±0.05
<b>750 °C</b>			
<b>Cu<sup>+</sup></b>	142±2	3.7±0.3	6.55±0.08
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	127±1	4.6±0.3	5.86±0.05
<b>800 °C</b>			
<b>Cu<sup>+</sup></b>	222±3	1.2±0.1	1.0±0.1
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	185±1	7.3±0.4	8.54±0.06

Похибки визначення коефіцієнта дифузії та швидкості дрейфу, зазначені у Таблиці, є, вочевидь, заниженими, оскільки в них не враховано похибку визначення тривалості процесу відпалу.

Коефіцієнти дифузії, визначені з апроксимацій, становлять від  $1.2 \times 10^{-10}$  до  $8.4 \times 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с для іонів Cu<sup>+</sup> та від  $4.6 \times 10^{-10}$  до  $8.03 \times 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с для іонів Cu<sup>2+</sup> в залежності від температури відпалу, тобто за порядком величини вони відповідають наведеній вище оцінці  $D=4.1 \times 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с. Швидкості дрейфу становлять, відповідно, від  $1.03 \times 10^{-7}$  до  $\sim 8.4 \times 10^{-7}$  см/с для іонів Cu<sup>+</sup> та від



$5.8 \times 10^{-7}$  до  $8.5 \times 10^{-7}$  см/с для іонів  $\text{Cu}^{2+}$  в залежності від температури відпалу. З наведених даних помітним є вплив температури на процеси дифузії та дрейфу іонів міді до кристала НЛ.

Як видно з Таблиці 3.1, коефіцієнти дифузії  $\text{Cu}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$  є близькими; усереднена за температурами величина коефіцієнта дифузії становить  $4 \times 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с для  $\text{Cu}^+$  та  $6.2 \times 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с для  $\text{Cu}^{2+}$ . Цей результат узгоджується із тим, що іонний радіус  $\text{Cu}^+$  в октаедричному оточенні є більшим за іонний радіус  $\text{Cu}^{2+}$  (вони становлять 0.91 Å та 0.87 Å відповідно [70]), а отже дифузія  $\text{Cu}^+$  повинна відбуватися дещо повільніше.

### **3.6. Вплив дифузії іонів металів на піроелектричні властивості кристалів $\text{LiNbO}_3$**

В цьому підрозділі представлено результати досліджень впливу дифузії іонів металів на електрофізичні властивості кристалів НЛ. Як вже згадувалось вище, експеримент виконувався як на об'ємних зразках, так і на пластинах, вирізаних з них. За схожим принципом були виконані дослідження електрофізичних властивостей. Тобто зразки використовували як для знаходження величини піроелектричного коефіцієнта, так і для дослідження змін піроелектричних властивостей з глибиною зразка. Величину піроелектричного коефіцієнта знаходили для об'ємного зразка, а просторове розповсюдження реєстрували за методикою описаною в розділі 2.

Параметри досліджених зразків кристала  $\text{LiNbO}_3$  представлені в Таблиці 3.2. Також в цій таблиці наведено величини піроелектричних коефіцієнтів. Отримані значення піроелектричних коефіцієнтів добре узгоджуються з результатами роботи [106].

На рис. 3.20 наведено профіль зміни величини піроелектричного коефіцієнта з глибиною, отриманий за допомогою методу LІММ для бездомішкового ніобату літію.

На рис. 3.21 подані профілі розподілу іонів  $\text{Cu}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$  з глибиною у напрямку Z кристала НЛ, який пройшов термообробку у присутності

порошку оксиду міді за температури 800 °С протягом однієї години. На цьому ж рисунку для порівняння наведено профіль зміни величини піроелектричного коефіцієнта, отриманий за допомогою методу LІММ у тому самому зразку.

Таблиця 3.2.

Параметри досліджених зразків та їх піроелектричні коефіцієнти

Зразки	Середовище відпалу	Температура відпалу, °С	Тривалість відпалу, годин	Товщина зразка, мм	Піроелектричний коефіцієнт, мкКл/м <sup>2</sup> К
LiNbO <sub>3</sub>	-	-	-	1.79	41.6
LiNbO <sub>3</sub> :Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800	24+20+20 +20+20	1.78	63.3
LiNbO <sub>3</sub> :Cu	Cu <sup>1*)</sup>	800	1	1.82	36.9
LiNbO <sub>3</sub> :Cu	CuO <sup>*)</sup>	800	1	1.81	37.3
LiNbO <sub>3</sub> :Cu	CuO	800	1	1.79	57.9
LiNbO <sub>3</sub> :Cu	Cu <sup>1)</sup>	800	1	1.81	49.5
LiNbO <sub>3</sub> :Cu	CuO	800	3+6+12	1.78	38.5

1) Тонка плівка; \*) відпалені у вакуумі.

Як видно з рис. 3.21, значення піроелектричного коефіцієнта у області біля краю зразка, у якій відбулась дифузія іонів міді до кристала, є майже вдвічі більшим порівняно з величиною піроелектричного коефіцієнта, виміряною методом LІММ у бездомішковому ніобаті літію (рис. 3.20). У центральній частині зразка величина піроелектричного коефіцієнта є дещо більшою, але близькою до значень у кристалі, що не піддавався дифузійній обробці.

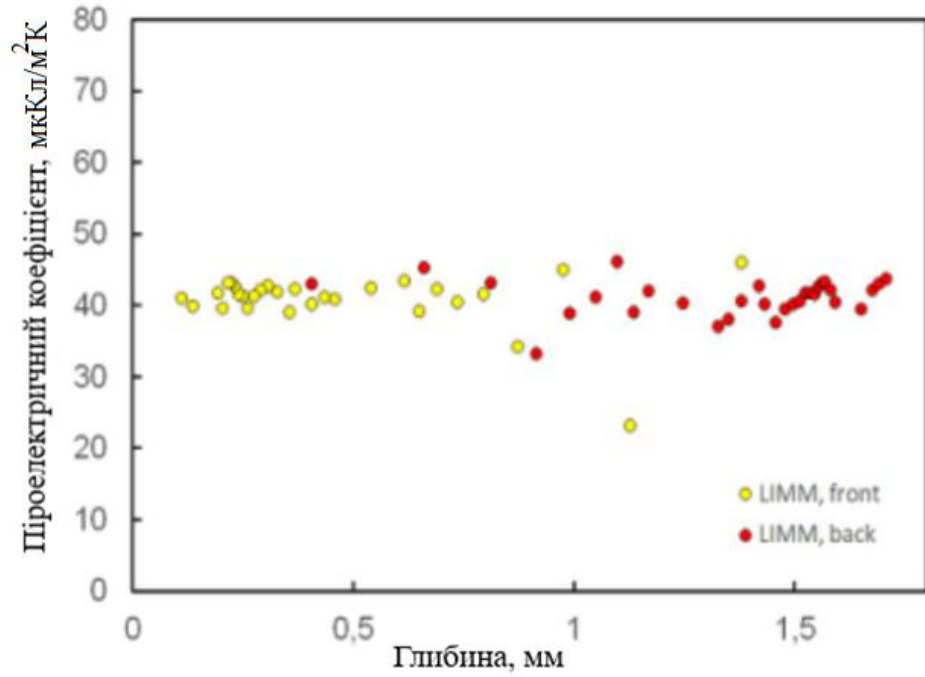


Рис. 3.20. Профіль зміни величини піроелектричного коефіцієнта для бездомішкового НЛ

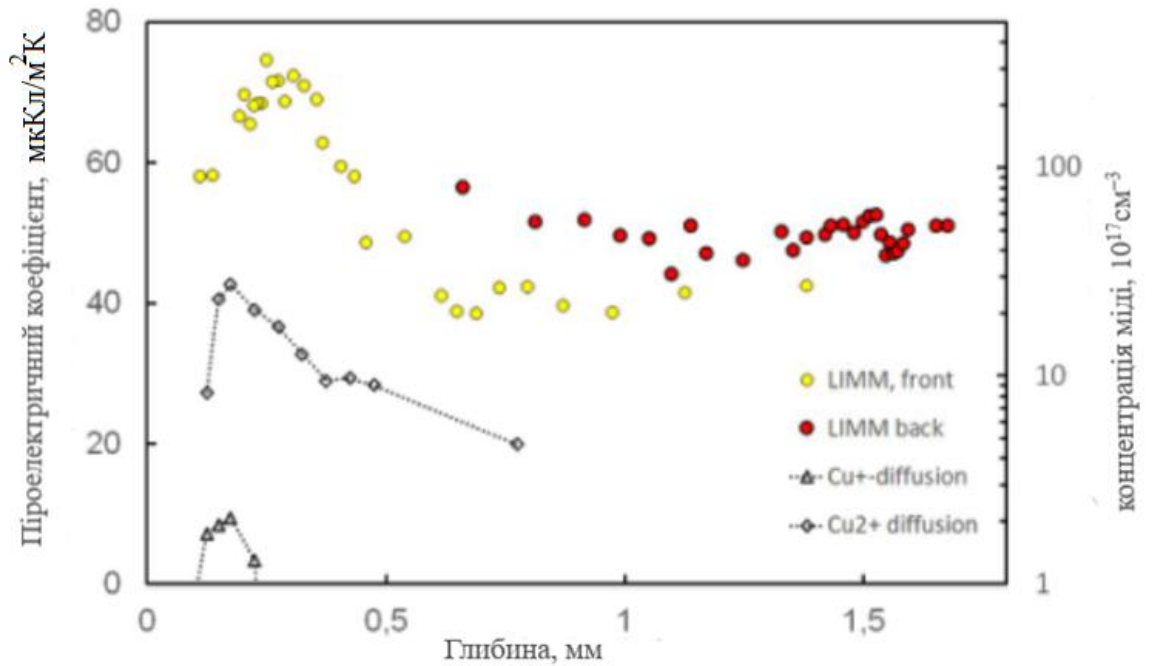


Рис. 3.21. Порівняння профілів дифузії домішки та піроелектричного коефіцієнта з глибиною для кристала  $\text{LiNbO}_3$ , після його відпалу у порошку  $\text{CuO}$  на повітрі за  $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 1 години

З метою порівняння ролі різних типів джерел дифузії іонів металів у

процесах формування модифікованих шарів у кристалах були виконані аналогічні дослідження оптичних та піроелектричних властивостей зразків ніобату літію, на поверхні яких перед відпалом наносились розпилюванням у вакуумі плівки металевої міді. Результати цих досліджень подані на рис. 3.22. Як видно з рисунку, концентрація іонів міді у обох зарядових станах у максимумах кривих розподілу зростає порівняно із випадком кристалів, які були відпалені у присутності порошку оксиду міді. У той же час величина піроелектричного коефіцієнту хоча й дещо збільшується порівняно з бездомішковим кристалом, але профіль змін пірокоефіцієнта не має вираженого зростання у області кристала, в яку дифундувала мідь, як це спостерігалось у кристалах, що були піддані термообробці у присутності  $\text{CuO}$  (рис. 3.21).

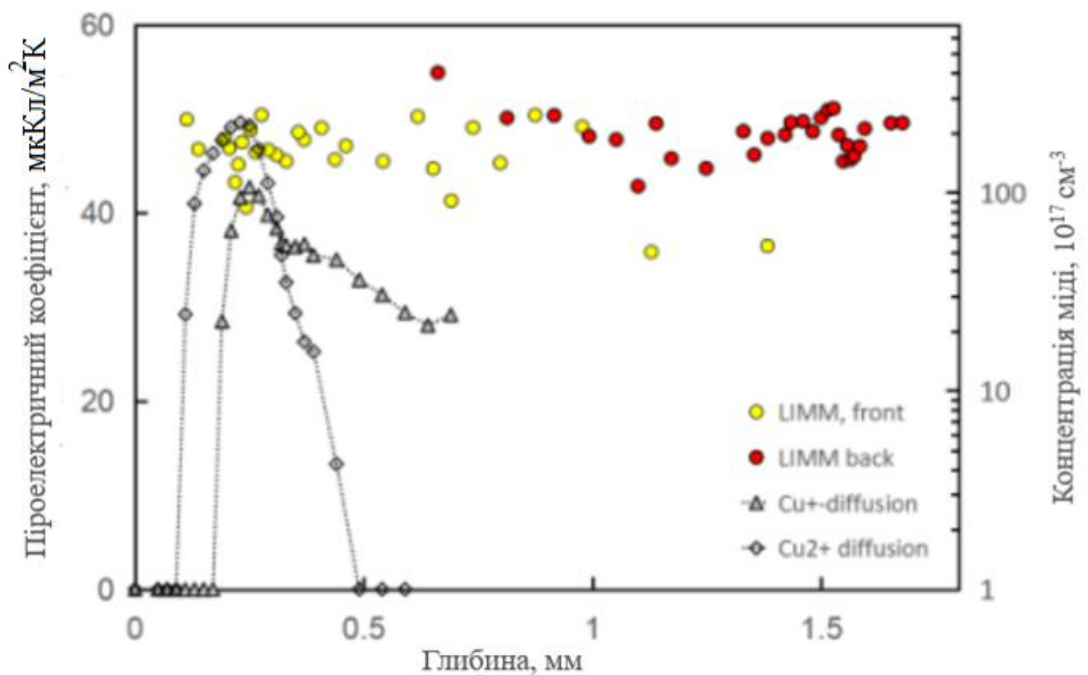


Рис. 3.22. Порівняння профілів дифузії домішки та піроелектричного коефіцієнта з глибиною для кристала  $\text{LiNbO}_3$  з мідною плівкою, нанесеною на поверхні, після його відпалу на повітрі за  $T = 800^\circ\text{C}$  протягом 1 години

Подібний результат був отриманий у експериментах з порівняння профілів дифузії та піроелектричного коефіцієнта з глибиною для кристалів

$\text{LiNbO}_3$ , що були відпалені у присутності порошку  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : величина пірокоефіцієнта збільшується порівняно із невідпаленим кристалом, але його профіль не відтворює форми профілю розподілу іонів заліза у дифузійно модифікованому шарі ніобату літію.

Порівняння піроелектричних і оптичних властивостей [107, 128] показує, що профілі розподілу домішкових іонів, визначені з оптичних досліджень, за формою є подібними до профілів розподілу піроелектричних коефіцієнтів, лише максимуми концентраційних кривих є розміщеними на більших відстанях від країв кристалів. Піроелектричні коефіцієнти кристалів після довготривалих відпалів збільшуються, але їхні профілі не відтворюють профілів розподілу іонів домішок. Для порівняння у Таблиці 3.3 наведені характеристики профілів розподілу домішок та поведінки піроелектричного коефіцієнта у зразках кристалів ніобату літію, відпалених за різних умов.

Таблиця 3.3

Характеристики профілів розподілу домішок та профілів піроелектричного коефіцієнта у зразках кристалів ніобату літію

Умови відпаду кристала ніобату літію	Положення максимуму (відстань від краю зразка) кривої розподілу іону $\text{Cu}^+$ та її концентрація у максимумі	Положення максимуму (відстань від краю зразка) кривої розподілу іону $\text{Cu}^{2+}$ та її концентрація у максимумі	Положення максимуму (відстань від краю зразка) кривої розподілу домішки $\text{Fe}^{3+}$ та її концентрація у максимумі	Поведінка піроелектричного коефіцієнта та його профілю
Порошок $\text{CuO}$ $T = 800^\circ\text{C}$ , тривалість 1 година	225 мкм / $2,1 \times 10^{17} \text{см}^{-3}$	175 мкм / $2,75 \times 10^{18} \text{см}^{-3}$	–	Зростає, відтворює профіль розподілу домішки
Порошок $\text{CuO}$ $T = 800^\circ\text{C}$ , тривалість 21 година (за даними робіт [10, 11])	440 мкм / $4,79 \times 10^{18} \text{см}^{-3}$	240 мкм / $32,2 \times 10^{18} \text{см}^{-3}$	–	Зростає, не відтворює профіль розподілу домішки
Плівка $\text{Cu}$ $T = 800^\circ\text{C}$ , тривалість 1 година	250 мкм / $7,51 \times 10^{18} \text{см}^{-3}$	230 мкм / $21,6 \times 10^{18} \text{см}^{-3}$	–	Зростає, не відтворює профіль розподілу домішки
Порошок $\text{Fe}_2\text{O}_3$ $T = 800^\circ\text{C}$ , тривалість 104 години (за даними робіт [8, 11])	–	–	280 мкм / $16,84 \times 10^{17} \text{см}^{-3}$	Зростає, не відтворює профіль розподілу домішки

### ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

Досліджено зміни оптичних властивостей кристала ніобату літію, спричинені високотемпературними відпалами у присутності іонів металів, зокрема, іонів міді. Відпал  $\text{LiNbO}_3$  на повітрі у присутності  $\text{CuO}$  або з плівкою  $\text{Cu}$  на поверхні кристала призводить до впровадження іонів міді до кристала. У спектрах додаткового поглинання, викликаного відпалом, спостерігаються дві смуги з максимумами в областях 400 та 1000 нм, перша з яких зумовлена інтервалентним переходом  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Nb}^{5+}$ , друга – внутрішньоцентровим переходом  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$  в іоні  $\text{Cu}^{2+}$ .

За допомогою формули Смакули – Декстера розраховано зміну концентрації іонів міді з глибиною. Концентрація іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у максимумах після високотемпературного відпалу за досліджуваних температур становить величину порядку  $(0.5 \dots 5.5) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , а для  $\text{Cu}^+ \sim (1.1 \dots 2.5) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . За тим же принципом було розраховано концентрацію іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у максимумах після високотемпературного відпалу за досліджуваних температур, що становило величину порядку  $(0,5 \dots 16,8) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Показано, що структура просторового розподілу іонів міді, що впроваджуються до кристала ніобату літію під час відпалу в порошок  $\text{CuO}$ , обумовлена складним процесом іонного обміну за участі іонів міді та літію. При цьому шар кристала, який прилягає до поверхні, збіднюється іонами літію та збагачується іонами міді, що зменшує коефіцієнт обмінної дифузії у цьому шарі. Це призводить до різниці у імовірностях перестрибування іонів міді у протилежних напрямках, і, як наслідок, переважаючим стає рух іонів  $\text{Cu}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$  до середини кристала. З точки зору процесу перенесення це є еквівалентним появі дрейфової складової у рівнянні дифузії. Розв'язок цього рівняння передбачає існування максимуму на залежності концентрації іонів дифузанта від глибини, подібного до тих, що спостерігалися в наших експериментах. Отримані експериментально просторові розподіли концентрацій іонів  $\text{Cu}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$  в різних кристалофізичних напрямках добре

апроксимуються теоретичними кривими, розрахованими у рамках вказаної математичної моделі дифузії.

Дослідження поглинання ОН-груп у кристалах, дифузійно легованих міддю, показали, що форма та інтегральне поглинання у смузї гідроксильних груп змінюються із глибиною дифузійного шару. Залежність інтегрального поглинання ОН-груп від глибини має максимум на відстані  $\sim 270$  мкм від краю зразка, яка є близькою до положення максимумів концентрацій іонів міді. Залежність інтегрального поглинання ОН-груп від концентрації іонів Cu близька до лінійної (коефіцієнт кореляції Пірсона дорівнює 0.9), що вказує на істотну кореляцію між просторовим розподілами міді та поглинанням ОН-груп.

Порівняльні дослідження рентгенівської дифракції у режимі відбивання від поверхонь кристала ніобату літію, які у процесі термообробки безпосередньо контактували з оточуючим середовищем, яке містило іони міді, та від поверхонь «чистого» кристала, показали, що для зовнішніх поверхонь спостерігаються додаткові рефлекси, які можуть належати сполукам  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CuNbO}_3$  та  $\text{CuO}$ . На дифрактограмах зовнішніх поверхонь рефлекси від кристалографічних площин X, Y, Z спостерігаються на тлі гало. Форма та розташування гало дозволили розрахувати розміри наночастинок, які спричиняють його виникнення: 1.3(X), 0.6 (Y) та 1.1(Z) нм. Спираючись на отримані результати, можна припустити, що під час нагрівання ніобату літію у присутності  $\text{CuO}$  в області близький до поверхні зразка мідь частково зберігається у вигляді наночастинок сполуки  $\text{CuO}$ , що спричиняють появу гало на дифрактограмах. Із збільшенням глибини дифузії спочатку утворюється сполука  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$ , а далі з ходом дифузії виникає сполука  $\text{CuNbO}_3$ .

Уперше виконані порівняльні дослідження змін механічних та оптичних властивостей з глибиною дифузійного шару, сформованого у кристалах ніобату літію конгруентного складу шляхом високотемпературного відпалу протягом 21 години за температури  $800^\circ\text{C}$  у присутності порошку оксиду

міді. Показано, що зміни механічних властивостей (нанотвердість) у дифузійно-модифікованому шарі ніобату літію корелюють із розподілом домішкових іонів міді. Величина твердості є мінімальною у поверхневому полікристалічному шарі і зростає з глибиною, досягаючи значень, притаманних нелегованому кристалу на відстанях порядку 600 мкм.

Встановлено, що величини піроелектричних коефіцієнтів у кристалах, підданих термообробці у присутності іонів міді та заліза, збільшуються (наприклад,  $\rho = 41.6$  мкКл/см<sup>2</sup>·К – у нелегованому кристалі НЛ, 57.9 мкКл/см<sup>2</sup>·К у НЛ, відпаленому у присутності порошку CuO протягом 1 год. та 63.3 мкКл/см<sup>2</sup>·К у НЛ, відпаленому у присутності порошку Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> протягом 104 год.), що є важливим практичним результатом, який відкриває шлях до позитивної модифікації піроелектричних властивостей кристалів ніобату літію. Однак лише у випадку, коли кристал ніобату літію відпалювався у присутності оксиду міді за  $T = 800$  °C протягом 1 години, профіль змін піроелектричного коефіцієнту є подібним до профілю розподілу іонів домішок. Таким чином не виявлено прямої кореляції між профілями розподілу іонів домішок, впроваджених до кристала ніобату літію шляхом дифузії, та профілем змін їхніх піроелектричних коефіцієнтів. Отримані результати дозволяють зробити припущення, що існують умови термообробки (джерело дифузії, тривалість та температура відпалу), за яких профілі розподілів домішок та змін піроелектричних коефіцієнтів можуть корелювати.



## РОЗДІЛ 4

### МОДЕЛЮВАННЯ, ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ВИПРОБУВАННЯ АКТЮАТОРА ТОЧНОГО ПОЗИЦЮВАННЯ НА ОСНОВІ БІДОМЕННОГО КРИСТАЛА НІОБАТУ ЛІТІЮ

#### 4.1. Дослідження межі між пластинами з монокристалів ніобату літію, з'єднаними шляхом дифузії іонів міді

Як зазначалось у розділі 2, нами були виконані експерименти зі з'єднування шляхом дифузії іонів міді пластин монокристалів ніобату літію, поверхні яких мали однаковий електричний заряд.

Дослідження межі між з'єднаними пластинами, на поверхні яких були нанесені плівки міді різної товщини, показали, що найкращих результатів можна досягнути у випадку з'єднування негативно зарядженої поверхні з нанесеною плівкою міді товщиною 350 нм та вільної від плівки негативно зарядженої поверхні.

На рис. 4.1 наведено фотографію з'єднаної пари пластин “негативно заряджена поверхня з нанесеною плівкою міді товщиною 350 нм” та “чиста негативно заряджена поверхня” (площини їхнього з'єднання), отриману у режимі фазового контрасту відповідно до методики, описаної у розділі 2. Спостереження виконувалось у напрямку, перпендикулярному до межі з'єднання, крізь зовнішню поліровану поверхню однієї з пластин.

Як видно з рисунку, зображення межі з'єднання пластин у границях спостережуваної області є однорідним та не містить очевидних дефектів.

Для порівняння на рис. 4.2 подано зображення з'єднаної пари пластин “негативно заряджена поверхня з нанесеною плівкою міді товщиною 650 нм” кожна. Як і раніше, спостереження виконувалось у напрямку, перпендикулярному до межі з'єднання, крізь зовнішню поліровану поверхню однієї з пластин.

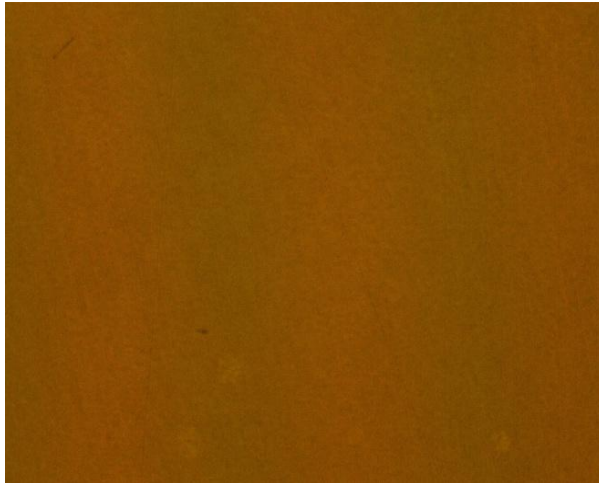


Рис. 4.1. Фотографія з'єднаної пари пластин “негативно заряджена поверхня з нанесеною плівкою міді товщиною 350 нм” та “чиста негативно заряджена поверхня”

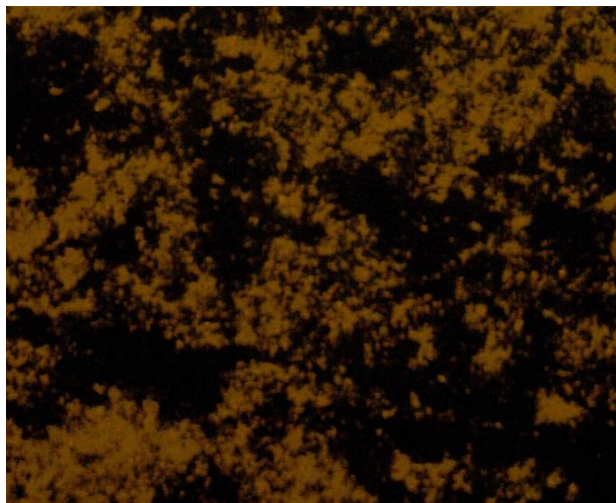


Рис. 4.2. Фотографія з'єднаної пари пластин “негативно заряджена поверхня з нанесеною плівкою міді товщиною 650 нм” та “негативно заряджена поверхня з нанесеною плівкою міді товщиною 650 нм”

З рисунку видно, що у площині з'єднання пластин спостерігаються неоднорідності. Вони можуть бути обумовлені тим, що за використаних

режимів термообробки (температура відпалу 800 °С, час відпалу 24 години) перебіг процесу входження міді з джерел дифузії, якими є плівки Cu товщиною 650 нм, нанесені на поверхні кожної пластини (сумарна товщина шару металу відповідно становила 1300 нм), відрізняється від такого, коли товщина плівки є суттєво меншою (350 нм).

На рис. 4.3 наведено вигляд межі між з'єднаними пластинами пари “негативно заряджена поверхня з нанесеною плівкою міді товщиною 350 нм” та “чиста негативно заряджена поверхня”.



Рисунок 4.3. Фотографія межі з'єднання двох пластин ніобату літію шляхом дифузії міді

Як вже було показано вище (розділ 3) процес дифузії іонів металів до ніобату літію за підвищених температур є складним і перебігає за участі власних дефектів кристала, притаманних структурі  $\text{LiNbO}_3$ . Окрім того було показано, що відпал у присутності міді може призводити до появи інших структурних фаз у шарах кристала, що прилягають безпосередньо до середовища, яке містить іони Cu (порошок  $\text{CuO}$ ). Тому важливим було дослідити чи відбуваються структурні зміни у області межі між пластинами, що були дифузійно з'єднані у присутності плівки міді на одній з поверхонь.

З цією метою були виконані експерименти з вивчення змін спектрів мікро-раманівського розсіювання відповідно до методики, описаної у розділі

2. Збудження раманівського розсіювання відбувалось неперервним лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 532 нм та потужністю 5,4 мВ. Промінь лазера фокусувався на поверхні досліджуваного зразка у пляму діаметром 1 мкм. Сканування виконувалось вздовж лінії, перпендикулярної до межі з'єднання, починаючи від краю однієї з пластин і перетинаючи межу.

Спектри комбінаційного розсіювання, отримані послідовно на різних відстанях від краю пластини, наведені на рис. 4.4.

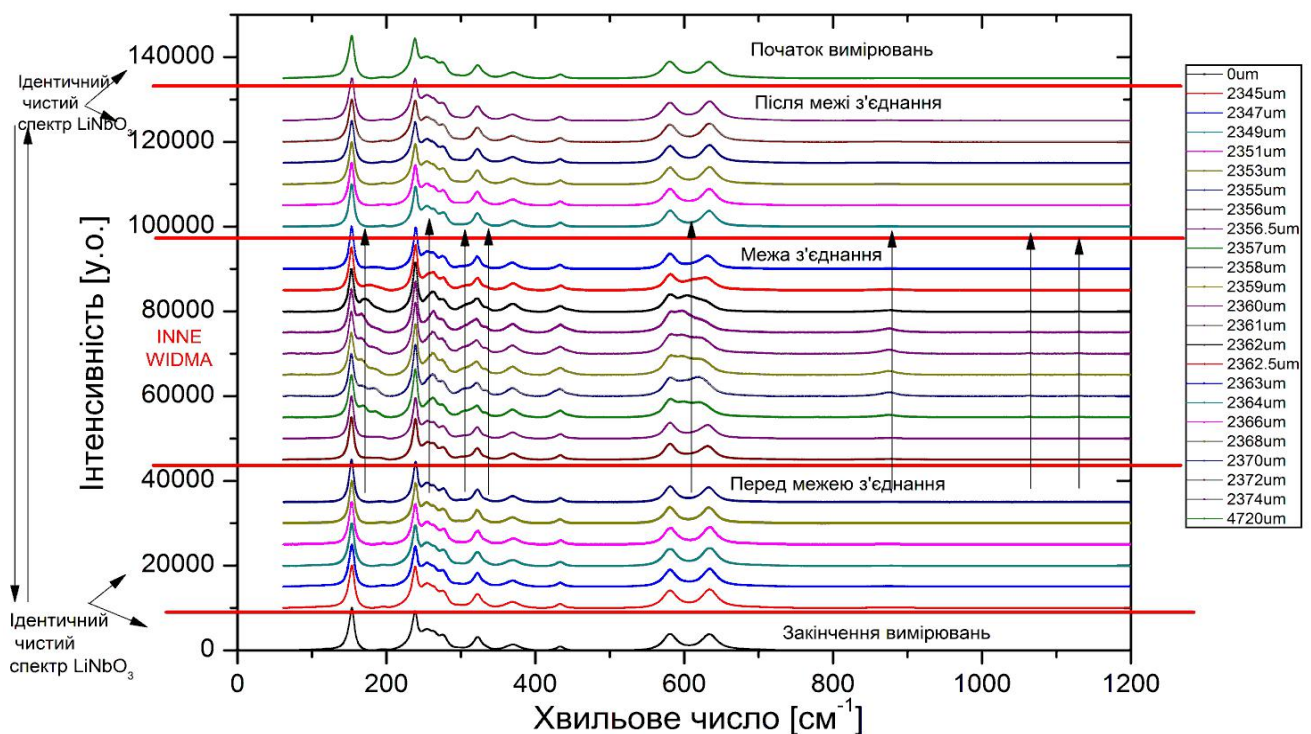


Рис. 4.4. Спектри комбінаційного розсіювання, зареєстровані на різних відстанях від краю структури з двох з'єднаних за допомогою дифузії міді пластин монокристала ніобату літію. Верхня червона лінія, паралельна осі абсцис, – початок вимірювань, наступні дві червоні лінії визначають відстані між якими відбуваються зміни у спектрах; нижня червона лінія – закінчення вимірювань. Вертикальні стрілки зазначають області хвильових чисел, де відбуваються зміни у спектрах

Як видно з рисунку, спектри комбінаційного розсіювання у інтервалі відстаней від краю пластини (0 мкм) до 2357 мкм залишаються незмінними і характерними для «чистого» конгруентного кристала ніобату літію.

У інтервалі відстаней 2357...2370 мкм знаходиться область структури (у сенсі двох окремих з'єднаних дифузією кристалічних пластин), в якій спектри комбінаційного розсіювання змінюються. Очевидно, що саме ця область структури містить межу з'єднання двох кристалічних пластин. Найбільш помітні зміни відбуваються у діапазоні хвильових чисел 500...700  $\text{см}^{-1}$ . Крім того поблизу хвильових чисел 870, 1070 та 1130  $\text{см}^{-1}$  спостерігається поява нових слабких ліній у спектрі. Незначні зміни помітні також у діапазоні 240...320  $\text{см}^{-1}$ . Далі, на відстанях, більших за 2370 мкм, і аж до протилежного краю структури (краю другої пластини) спектр знову набуває вигляду характерного для «чистого» кристала ніобату літію.

Відмінності, що спостерігаються в спектрах у виділеній області протяжністю близько 14 мкм, найбільш імовірно спричинені входженням міді до структури ніобату літію. Для прикладу на рис. 4.5 наведено фотографію поверхні зразка із межею з'єднання та зображенням плями лазерного випромінювання під час вимірювань спектрів комбінаційного розсіювання.

У той же час з точки зору кінцевих прикладних завдань наших експериментів дуже важливим є не стільки той факт, що ми спостерігаємо зміни у спектрах, спричинені входженням міді до кристала, а те, що у загальному спектри комбінаційного розсіювання залишаються характерними для ніобату літію на будь якій відстані від країв пластин, тобто результати сканування перпендикулярно до межі між пластинами вказують на монолітність структури, отриманої шляхом дифузійного з'єднання.

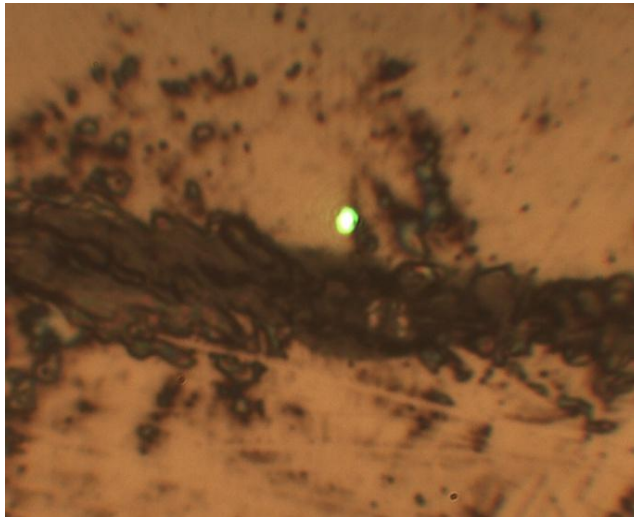


Рис. 4.5. Фотографія межі з'єднання, отримана в ході експериментів з досліджень спектрів мікро-раманівського розсіювання. Лазерна пляма розташована на відстані, де розпочинаються зміни у спектрах

Також отримані результати вказують на те, що спостереження за змінами у спектрах комбінаційного розсіювання є менш чутливим способом ідентифікації входження іонів міді у кристалічну структуру  $\text{LiNbO}_3$  порівняно із спектрофотометрією  $\text{Cu}$ , яка дозволяє побачити присутність іонів міді (і інших оптично активних іонів металів) різної валентності, впроваджених дифузією за однакових умов термообробки, на глибинах у декілька сотень мкм.

Крім того, що необхідним було переконатись у механічній монолітності структури, отриманої шляхом дифузійного з'єднання, потрібно було довести, що отримана структура є однорідною у прикладеному електричному полі.

Для цього методом імпедансної спектроскопії відповідно до методики, описаної у розділі 2, були виконані дослідження температурних залежностей електропровідності структури з пластин, з'єднаних за допомогою дифузії, а також для порівняння зразків окремих пластин кристала ніобату літію після дифузії у них іонів міді з плівок нанесених на позитивно заряджену

поверхню, негативно заряджену поверхню та зразка, який не піддавався дифузійній обробці. Відповідні залежності подані на рис. 4.6.

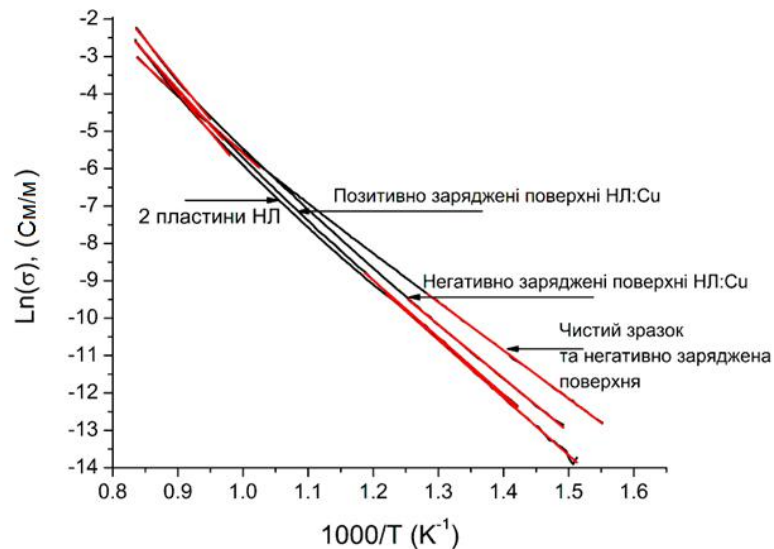


Рис. 4.6. Температурні залежності електропровідності зразків ніобату літію у координатах Ареніуса

Як видно з рисунку, всі залежності мають подібний характер. Цей факт дозволяє стверджувати, що з точки зору електропровідності структура з двох дифузійно з'єднаних пластин ніобату літію поводить себе як монолітний зразок.

## 4.2. Моделювання актюатора точного позиціонування на основі бідоменного кристала ніобату літію

Актюатори точного позиціонування, використовують у мікроскопах, мікромоторах для хірургії, пристроях юстування лазерів, мікродиспенсерах, скануючих дзеркалах, скануючих мікроскопах або якщо описувати загальніше, то в мікроелектромеханічних системах (МЕМС) [108–110]. Актюатори широко застосовуються у скануючій мікроскопії, де на нанорозмірному рівні є можливість маніпулювати об'єктами, що в свою



чергу дозволяє досліджувати поверхню наноструктур, а також отримувати їх зображення з високим розділенням.

П'єзокераміку, а саме цирконат-титанат свинцю (ЦТС) у більшості випадків застосовують для створення таких актюаторів. Такій інтерес до п'єзокераміки пояснюється тим, що ці матеріали володіють великими значеннями поздовжніх і поперечних п'єзоелектричних модулів, що у свою чергу дозволяє проводити позиціювання за низьких керуючих напруг. Однак незважаючи та таку перевагу, п'єзокераміка має ряд суттєвих недоліків. Якщо бути більш конкретними, то п'єзокераміка має невисоку температуру Кюрі (250 ... 300 °C), виявляє ефект старіння, має значний гістерезис (~20%), та залежність величини п'єзоелектричних модулів від температури [111]. Не менш важливий фактор є те, що у Європейському Союзі заборонено використання сполук свинцю у техніці, тому було ухвалено рішення щодо вилучення його [112].

Однак, монокристал ніобату літію, що досліджується у цій роботі, можна розглядати як альтернативу. Ніобат літію є повністю безпечним для людини і оточуючого середовища, має високу температуру Кюрі (~ 1160 °C), не виявляє повзучості і гістерезису, але володіє меншими величинами п'єзоелектричних модулів. Вирішенням даного недоліку є створення бідоменної структури на основі  $\text{LiNbO}_3$ . Будова даної структури дозволить збільшити величинами п'єзоелектричних модулів. Для розробки актюатора потрібно провести моделювання його роботи та оцінити можливі величини зміщень, які забезпечуються за різних геометричних розмірів бідоменної структури та різних прикладених напруг. Основною метою цієї частини роботи і є проведення такого аналізу.

#### **4.2.1. Створення бідоменної структури на основі кристала $\text{LiNbO}_3$**

Відомо, що бідоменну структуру на основі кристала ніобату літію можна отримати в різних способами. У роботах [113–115] пластини  $\text{LiNbO}_3$  витримували за температури, що є мінімально нижча за температуру Кюрі



(~1160 °C), в потоці Ar або у повітрі і таким чином забезпечували інверсію вектора поляризації в частині пластини  $\text{LiNbO}_3$ . А зміну напрямку вектора поляризації було пояснено тим, що присутня втрата  $\text{Li}_2\text{O}$  з однієї із поверхонь пластини під час відпалу [115].

У роботах [116, 117] використовували інший метод відпалу, а саме пластини ніобату літію нагрівали світлом. У цьому випадку доменна структура буде виникати внаслідок прикладання періодично змінного електричного поля до кристала  $\text{LiNbO}_3$  під час його руху крізь теплову зону [111]. Також авторами [111] досліджено ще один метод з'єднання пластин  $\text{LiNbO}_3$  з різною орієнтацією векторів поляризації у них шляхом високотемпературного відпалу пластин. Однак, з'єднання шляхом склеювання вважається неефективним за рахунок того, що в'язкість клейового шару між пластинами негативно впливає на властивості отримуваної структури [111].

Спираючись на проаналізовану літературу та отримані нами результати, що описані в розділі 3, було запропоновано створення бідоменної структури з двох окремих пластин  $\text{LiNbO}_3$  шляхом їх дифузійного з'єднання без використання клейового шару. Задля заміни клейового шару було використано дифузію міді з тонкої плівки, що була розташована між двома пластинами ніобату літію. Детально методику дифузійного з'єднання пластин кристалів ніобату літію описано у розділі 2

Фотографію межі з'єднання пластин, отриманої методом дифузійного з'єднання, наведено на рис. 4.7. Така структура відрізняється більшою механічною міцністю, якщо порівнювати її із структурою, отриманою шляхом температурного з'єднання пластин. Також варто відзначити, що отримана нами структура позбавлена недоліків, що присутні у структурах, з'єднаних з використанням клейового шару.

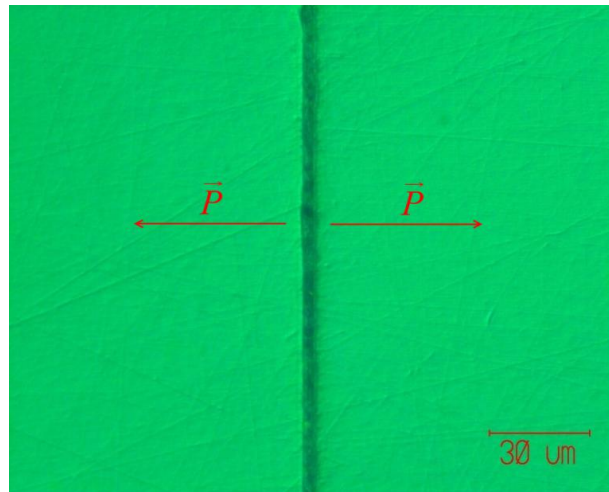


Рис. 4.7. Зображення межі отриманих з'єднаних пластин ніобату літію

Для того, щоб створити актюатор на основі подібної структури потрібно провести моделювання роботи пристрою, при цьому використати широкий набір параметрів таких, як величини робочої електричної напруги та його геометричні розміри. Подібне моделювання дуже важливо реалізувати і для випадку, коли між пластинами актюатора знаходиться плівка міді товщиною порядку 0.1 мм.

#### ***4.2.2. Модель актюатора: побудова та верифікація***

Для розрахунку можливих зміщень актюатора точного позиціонування було використано метод скінчених елементів у програмному пакеті COMSOL Multiphysics. Основні характеристики кристала ніобату літію, що були використані в розрахунках, наведено у Таблиці 4.1 (за даними [118]). Побудована модель проходила верифікацію на основі характеристик актюатора, представлених у [119]. Актюатор був реалізований на основі пластини  $Y + 127^\circ$  зрізу, а також вектори поляризації в обох пластинах є антипаралельними один по відношенню до іншого.

Геометричні розміри актюатора для розрахунку були - ширина 15 мм, довжина 70 мм, товщина 1.6 мм. Тоді як бідоменна структура формувалася за методом світлового відпалу. Реальна робоча довжина актюатора становила 65 мм, додаткових 5 мм припадало на кріплення. Різниця потенціалів

становила від  $-300$  до  $300$  В та прикладалася між поверхнями актюатора (див. рис. 4.8). Одна із бічних сторін актюатора жорстко закріплювалася (рис. 4.8).

Таблиця 4.1.

Основні параметри кристала ніобату літію, що використовувалися для розрахунку

Параметр	Величина
Густина, $\text{кг/м}^3$	4700
Діелектрична проникність	$\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 43.6; \epsilon_{33} = 29.16$
Коефіцієнти пружності, $10^{10}$ Па	$C_{11} = C_{22} = 20.3; C_{33} = 24.3; C_{44} = C_{55} = 6.0; C_{66} = 7.5; C_{12} = 5.3; C_{13} = C_{23} = 7.5; C_{14} = -C_{24} = C_{56} = 0.9$
П'єзоелектричні постійні, $\text{Кл/м}^2$	$e_{15} = e_{24} = 3.7; e_{22} = -e_{16} = -e_{21} = 2.5; e_{31} = e_{32} = 0.2; e_{33} = 1.3$

Отримані нами результати моделювання добре узгоджуються з експериментальними даними роботи [119], при чому у всьому діапазоні зміни напруги. Зокрема, відповідно до проекції зміщення на вісь  $Z$  зміщення актюатора становить близько  $17$  мкм за прикладеної напруги у  $300$  В. Тоді як величина зміщення, що була розрахована за методом скінчених елементів, використовуючи ті самі параметри, становить  $17.8$  мкм, що є дуже близьким до експериментального значення.

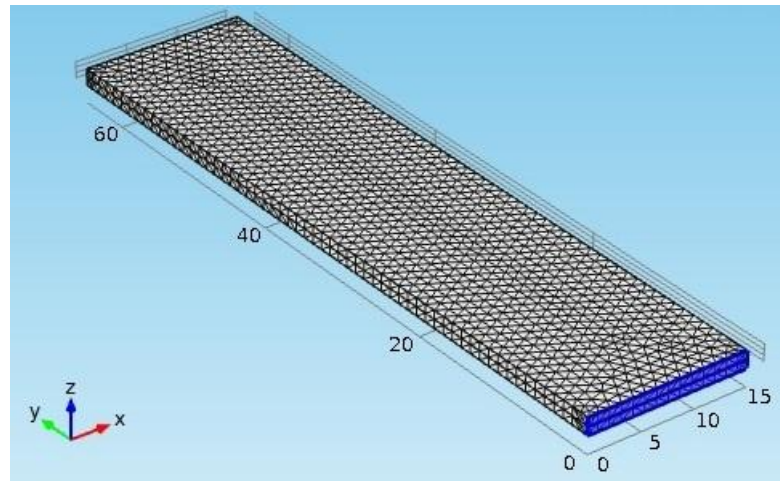


Рис. 4.8. Модель актюатора з побудованою сіткою скінчених елементів.

Актюатор жорстко закріплено з бічної сторони, що розташована на передньому плані рисунку і виділено синім кольором.

#### ***4.2.3. Результати моделювання актюатора точного позиціювання***

Загальний характер деформації актюатора за прикладеної напруги у 300 В представлено на рис. 4.9. У отриманій нами структурі (рис. 4.7) вектори поляризації були антипаралельними та утворювали прямий кут з поверхнями, що з'єднувались, на відміну від векторів, які мали місце у [119]. Якщо розглядати це з точки зору наших розрахунків, то це обумовлює рівність діелектричної проникності та коефіцієнтів пружності в обох доменах, а також цілковиту протилежність за знаком тензорів п'єзоелектричних постійних.

Прикладена напруга змінювалася у діапазоні від  $-300$  до  $300$  В, так само як і у роботі [119]. Також вар'ювалися параметри конструкції, а саме: довжина конструкції була від 10 до 80 мм, тоді як товщина - від 0.4 до 2.4 мм. Як і можна було очікувати, результати числових експериментів показали, що зміна ширини конструкції не призводить до зміни величини зміщення за постійної різниці потенціалів між поверхнями структури.

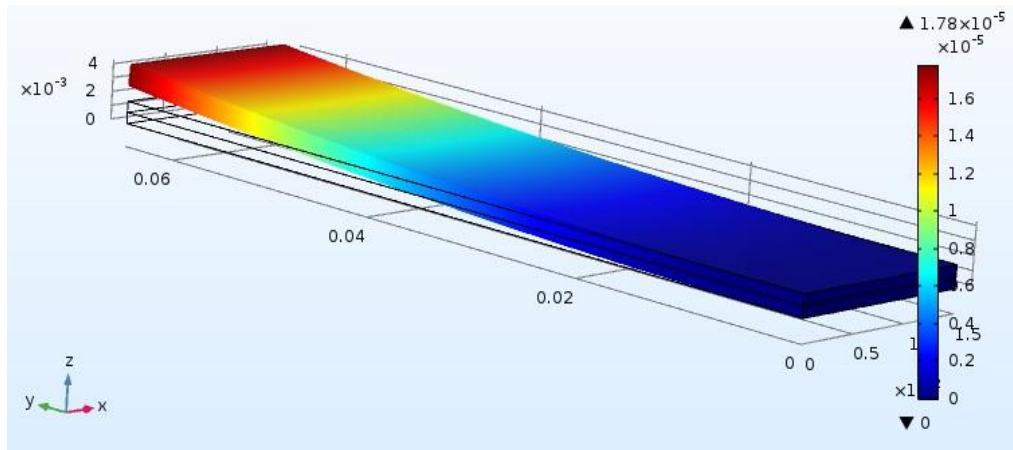


Рис. 4.9. Деформація актюатора за прикладеної напруги 300 В

На рис. 4.10. представлено залежність зміщення актюатора для різних довжин конструкції. Як видно із рисунку, збільшенням довжини  $L$  актюатора призводить до збільшення величини зміщення, яке виникає внаслідок прикладання заданої напруги. Для прикладу, за прикладеної напруги 300 В і довжині актюатора у 10 мм зміщення буде становить близько 15 нм, тоді як вже за довжини 80 мм – 1.1 мкм.

Спираючись на отримані результати, що електрична напруженість всередині пластин є однаковою за однакових прикладеної напруги та товщини актюаторів, можна прийти до висновку, що зміщення в точках з певною координатою  $y$  не залежатиме від довжини актюатора (якщо відраховується вздовж найбільшої сторони конструкції). Це твердження підтвердилося нашими розрахунками, зміщення у 15 нм, що спостерігається для актюатора довжиною 10 мм, теж присутнє для актюаторів більшої довжини, але на віддалі у 10 мм від області кріплення.

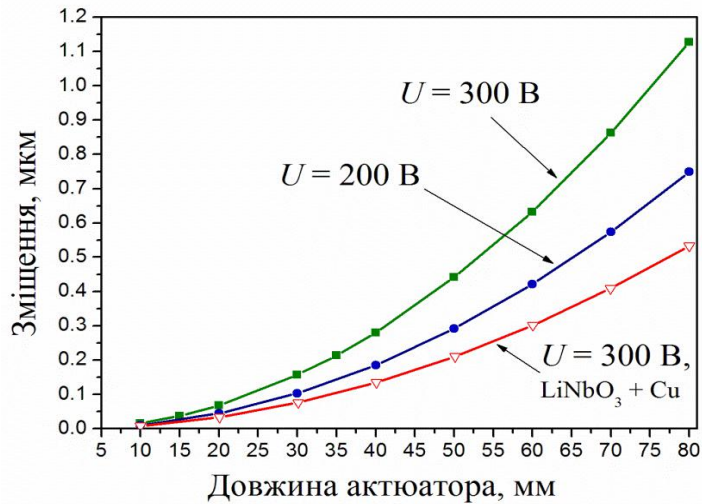


Рис. 4.10. Залежність зміщення актюатора від його довжини за товщини 1.6 мм і прикладеної напруги 200 та 300 В, а також актюатора товщиною 1.7 мм з мідною плівкою товщиною 0.1 мм між пластинами за напруги 300 В

Моделювання проводилося також для тих випадків, коли між пластинами бідоменної структури присутня плівка міді товщиною 0.1 мм. На рис. 4.10. представлено результати розрахунків можливих зміщень для такої структури залежно від довжини конструкції. Як видно із рисунку та впливає із наших розрахунків, саме наявність мідного прошарку зменшує можливі зміщення актюатора, що обумовлено як деяким збільшенням його загальної товщини (приблизно на 6 %) так і відсутністю п'єзоелектричного ефекту у міді.

Залежність зміщення актюатора від його товщини має виразно нелінійний характер, а також демонструє сильне зростання зміщень зі зменшенням товщини (рис. 4.11.). Як видно із рисунку, зміщення актюатора зростає від 0.3 до 12 мкм за різниці потенціалів у 300 В зі зменшенням товщини актюатора від 2.4 до 0.4 мм. Тоді як за прикладеної напруги 200 В можливе зміщення актюатора зростає від 0.2 до 8 мкм. Також наші розрахунки показали, що за однакових геометричних характеристик та

прикладеної напруги, структура із Cu прошарком володіє меншими зміщеннями актюатора, якщо порівнювати із даними структур без прошарку.

На рис. 4.12. представлено залежності зміщення від прикладеної напруги для різних геометричних розмірів бідоменних пластин. Як видно із рисунку, дані залежності є лінійними у досліджених межах зміни напруги. Це слугує підтвердженням того, що у досліджених нами бідоменних пластинах відсутній гістерезис, що є перевагою актюаторів такого типу порівняно із актюаторами на цирконаті-титанаті свинцю.

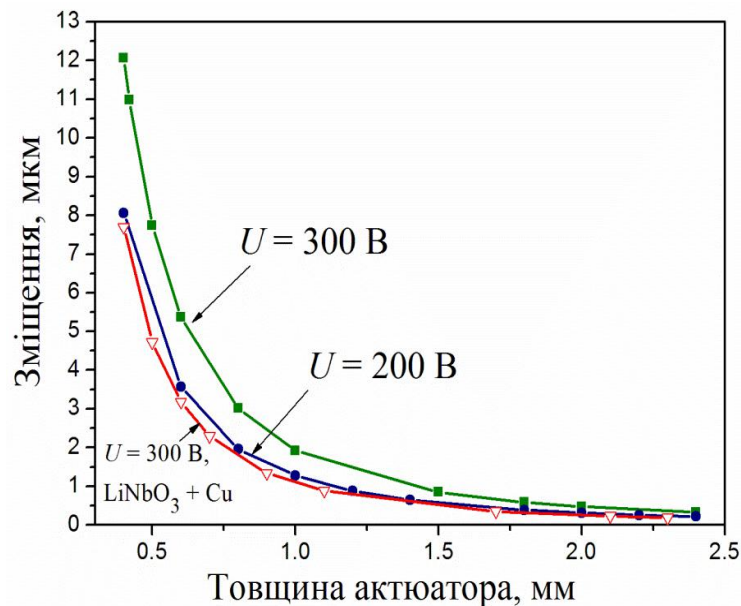


Рис. 4.11. Залежність зміщення актюатора від його товщини за довжини 65 мм та прикладених напруг 200 та 300 В

Однак, отримані нами дані, що представлені на рис. 4.10 – 4.12, вказують на необхідність оптимізації такої бідоменної структури щодо можливих орієнтацій пластин кристала ніобату літію. Одним із шляхом такої оптимізації може бути створення актюатора на основі бідоменного кристала ніобату літію, що містить природну двійникову границю [120, 121, 126]. Така практично ідеальна площинність межі матиме незначущість похибок у величині зміщень, що вносяться внаслідок неідеальності границі між

доменами. Однак, як показав проведений аналіз, розташування векторів поляризації у доменах такої структури є таким, що робить неможливим її функціонування за біморфним принципом. Тому все ще існує необхідність оптимізації бідоменної структури щодо можливих орієнтацій пластин кристала ніобату літію. І саме пошук оптимальних кристалографічних орієнтації пластин  $\text{LiNbO}_3$  для біморфних актюаторів буде представлено нижче у даному розділі.

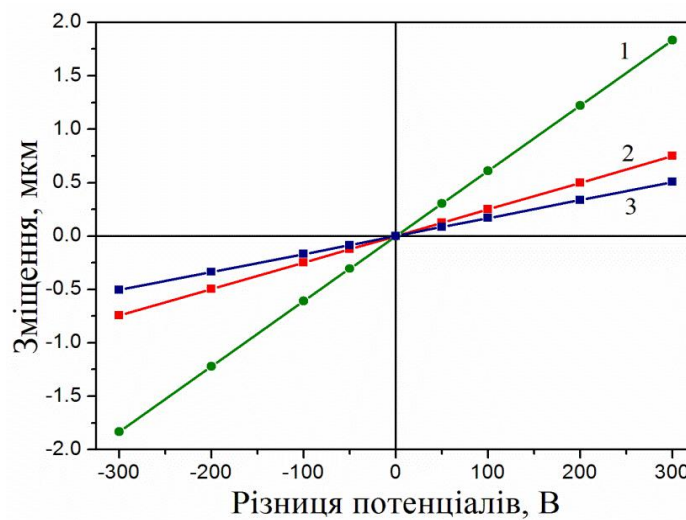


Рис. 4.12. Залежність зміщення актюатора від прикладеної напруги при  $L = 50$  мм,  $t = 0.8$  мм (1),  $L = 65$  мм,  $t = 1.6$  мм (2),  $L = 80$  мм,  $t = 2.4$  мм (3)

### 4.3. Тестування актюатора точного позиціонування

Для проведення тестування було виготовлено активний елемент актюатора. Він утворювався двома пластинами НЛ, вісі  $Z$  яких були протилежними за напрямками. Золоті електроди було нанесено на поверхні активного елемента (площею  $5 \times 30$  мм<sup>2</sup>). Один кінець актюатора було жорстко зафіксовано у спеціальному тримачі між двома мідними електродами, через які підводилася напруга (рис. 4.13). Вимірювання зміщень актюатора при прикладанні напруги здійснювалися за допомогою лазерного доплерівського інтерферометра Polytec OFV 505. Конструкція



інтерферометра дозволяла змінювати прикладну напругу в інтервалі 1...10 В. Це дослідження виявило, що прикладання напруги у 1 В веде до зміщення актюатора на величину 9 нм за довжини актюатора 23 мм (відстань від тримача до центра світлової плями). При прикладній напрузі у 3 В зміщення становить 26.5 нм.



Рис. 4.13. Актюатор точного позиціювання на основі біморфної структури ніобату літію, створеної за допомогою дифузійного з'єднання

#### 4.4. Оптимальні кристалографічні орієнтації пластин $\text{LiNbO}_3$ для біморфних актюаторів, визначені за методом екстремальних поверхонь

##### 4.4.1. Процедура оптимізації

Конструкцію актюатора, що розглядалася, наведено на рис. 4.14. Одиничний вектор  $\vec{m}$  є паралельним до найдовших ребер біморфа (і перпендикулярним до площини, за якою біморф зафіксовано). Електричну напруженість  $\vec{E}$  прикладено вздовж найкоротших ребер біморфа,

$\vec{E} = E\vec{n} \perp \vec{m}$ , де  $E = |\vec{E}|$ ,  $\vec{n}$  – одиничний вектор, колінеарний до вектора електричної напруженості.

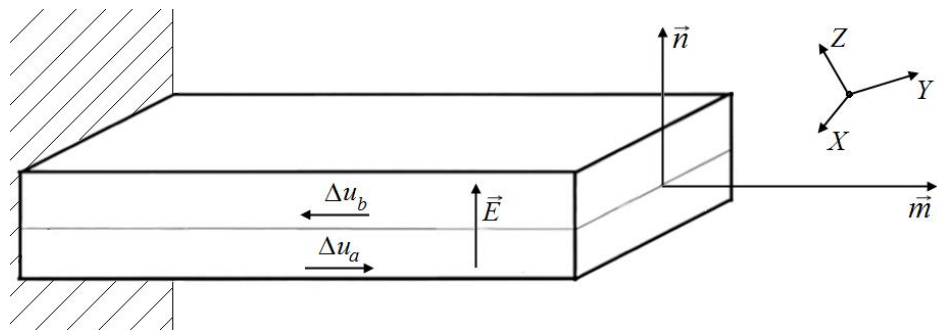


Рис. 4.14. Біморфний актуатор, вектори, що визначають його просторову орієнтацію, напрямки видовження/скорочення пластин та напрямок електричної напруженості

Розглянемо одну з пластин біморфа. Її деформація під дією електричного поля описується тензором

$$\tilde{\epsilon} = \vec{E}\tilde{d} = E\vec{n}\tilde{d}, \quad (4.1)$$

де  $\tilde{d}$  – тензор п'єзоелектричних модулів. Відносно видовження пластини вздовж вектора  $\vec{m}$  при цьому становить:

$$\delta l = E^{-1}|\vec{m}\tilde{\epsilon}\vec{m}| = |\vec{m}\vec{n}\tilde{d}\vec{m}|, \quad (4.2)$$

та, як видно з (4.2), залежить від напрямків  $\vec{m}$  та  $\vec{n}$ . Отже, оптимізація полягає у визначенні таких напрямків цих векторів, які максимізують величину відносного видовження  $\delta l$ . Хоча кристали ніобату літію є достатньо високосиметричними (тригональними), задача оптимізації розв'язувалася нами у найбільш загальній постановці, оскільки той самий підхід може бути використаний у подальшому для випадку низькосиметричних кристалів.

Оптимізація здійснювалася у відповідності до підходу, розробленого для аналізу індукованих та нелінійних оптичних ефектів (див., наприклад, [122] та роботи, цитовані у [123]). Він базується на побудові та аналізі спеціального типу поверхонь (екстремальних), які представляють всі

можливі максимуми досліджуваного ефекту, які забезпечуються завдяки визначенню оптимальних орієнтацій керуючого фактору (напруженості електричного поля)  $\vec{n}$  для всіх можливих напрямків орієнтації кристала, що задаються вектором  $\vec{m}$ . Екстремальна поверхня отримується, коли кути  $\theta$ ,  $\varphi$  сферичної системи координат, які задають напрямки радіус-векторів поверхні, співпадають з кутами  $\theta_m$ ,  $\varphi_m$ , що визначають напрямок  $\vec{m}$ . Параметрами оптимізації є кути  $\theta_n$ ,  $\varphi_n$ , що визначають напрямок електричної напруженості. Для кожного  $\vec{m}$  визначаються відповідні оптимальні кути  $\theta_n$ ,  $\varphi_n$  та максимально досягне відносне видовження  $\delta l_{\max}$ . Величина  $\delta l_{\max}$  визначає довжину радіус-вектора екстремальної поверхні для заданого напрямку  $\vec{m}$ . При цьому умова  $\vec{n} \perp \vec{m}$  повинна виконуватися для кожного напрямку  $\vec{m}$ , тобто в процесі оптимізації вектор  $\vec{n}$  обертається у площині, перпендикулярній до  $\vec{m}$ . Отже, п'єзоелектрична екстремальна поверхня представляє залежність

$$\delta l_{\max}(\theta, \varphi) = E^{-1} |\vec{m} \vec{n}_{\max} \tilde{d} \vec{m}|, \quad (4.3)$$

де  $\vec{n}_{\max}$  – вектор з множини векторів  $\vec{n} \perp \vec{m}$ , який максимізує величину  $\delta l$  для заданого напрямку  $\vec{m}$ . Величини п'єзоелектричних модулів, використані в розрахунках, зазначено у Таблиці 4.2. Екстремальні поверхні для кристалів НЛ, а також, з метою порівняння, для кристалів танталату літію, наведено на рис. 4.15. Глобальні максимуми відносного видовження відповідають точкам поверхонь, найбільш віддаленим від початку координат. Оптимальні напрямки  $\vec{m}$  та  $\vec{n}$ , а також відповідні їм величини  $\delta l_{\max}$  зазначено у Таблиці 4.2. Слід відзначити, що оптимізацію також можна здійснити альтернативним чином, коли кути  $\theta$ ,  $\varphi$  співпадають з  $\theta_n$ ,  $\varphi_n$ , а кути  $\theta_m$ ,  $\varphi_m$  є параметрами оптимізації. Оскільки отримувані результати оптимізації в обох її варіантах співпадають, тут ми не наводимо екстремальних поверхонь для останнього випадку.

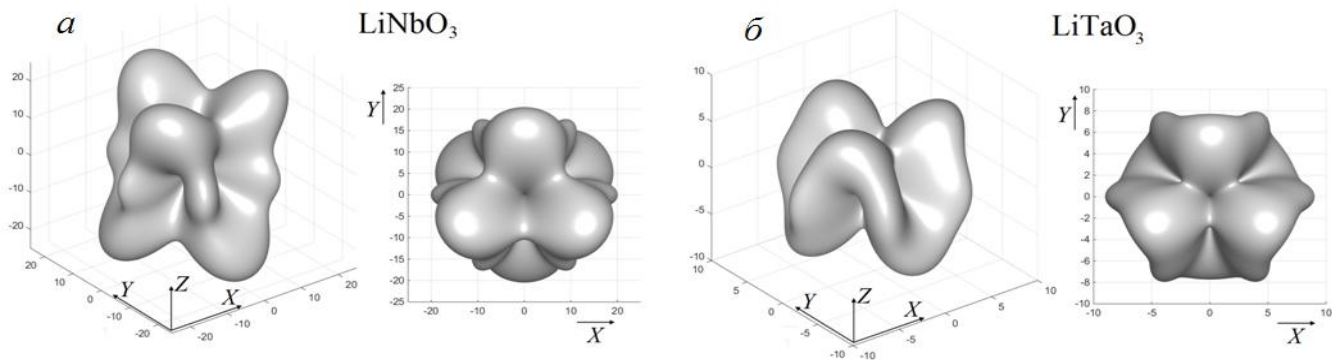


Рис. 4.15. Екстремальні поверхні для кристалів  $\text{LiNbO}_3$  (а) та  $\text{LiTaO}_3$  (б) (ізометрична проекція та вигляд згори). Всі величини за всіма – у пКл/Н

Таблиця 4.2.

Положення та величини глобальних максимумів відносного видовження  $\delta l_{\max}$  для кристалів  $\text{LiNbO}_3$  та  $\text{LiTaO}_3$ .

Кристал	П'єзоелектричні модулі $d_{ij}$ , пКл/Н [10]	Напрямок $\vec{m}$		Напрямок $\vec{n}$		$\delta l_{\max}$ , пКл/Н
		$\theta_m$ , град.	$\varphi_m$ , град.	$\theta_n$ , град.	$\varphi_n$ , град.	
$\text{LiNbO}_3$	$d_{15} = d_{24} = 66.6$ ; $d_{22} = -0.5d_{16} = -d_{21} = 20.1$ ; $d_{31} = d_{32} = -0.57$ ; $d_{33} = 6.9$	40	90	130	90	29.0
$\text{LiTaO}_3$	$d_{15} = d_{24} = 26$ ; $d_{22} = -0.5d_{16} = -d_{21} = 8.5$ ; $d_{31} = d_{32} = -3.0$ ; $d_{33} = 9.2$	43	90	133	90	9.6

Оскільки максимальне зміщення актюатора має місце, коли одна з пластин максимально видовжується, а інша максимально скорочується, для реалізації його оптимальної конфігурації пластини мають бути розвернутими

одна по відношенню до іншої на  $180^\circ$  у площині YOZ. Це є еквівалентним до прикладання до пластин електричної напруженості протилежної полярності, що веде до їх видовження, однакового за абсолютною величиною, проте протилежного за знаком (тобто одна з пластин скорочуватиметься). Такі оптимальні конфігурації актюаторів показано на рис. 4.16. Як видно з рисунку, вони для  $\text{LiNbO}_3$  та  $\text{LiTaO}_3$  є подібними єдина різниця полягає у дещо інших (на 3 градуси) кутах повороту площин навколо осей X.

Для кожного кристала зазначено лише один набір кутів. Інші можливі кути можуть бути отримані шляхом застосування елементів симетрії точкової групи  $\bar{3}m$  (точкова група кристалів  $\text{LiNbO}_3$  та  $\text{LiTaO}_3$  ( $3m$ ) + центр симетрії).

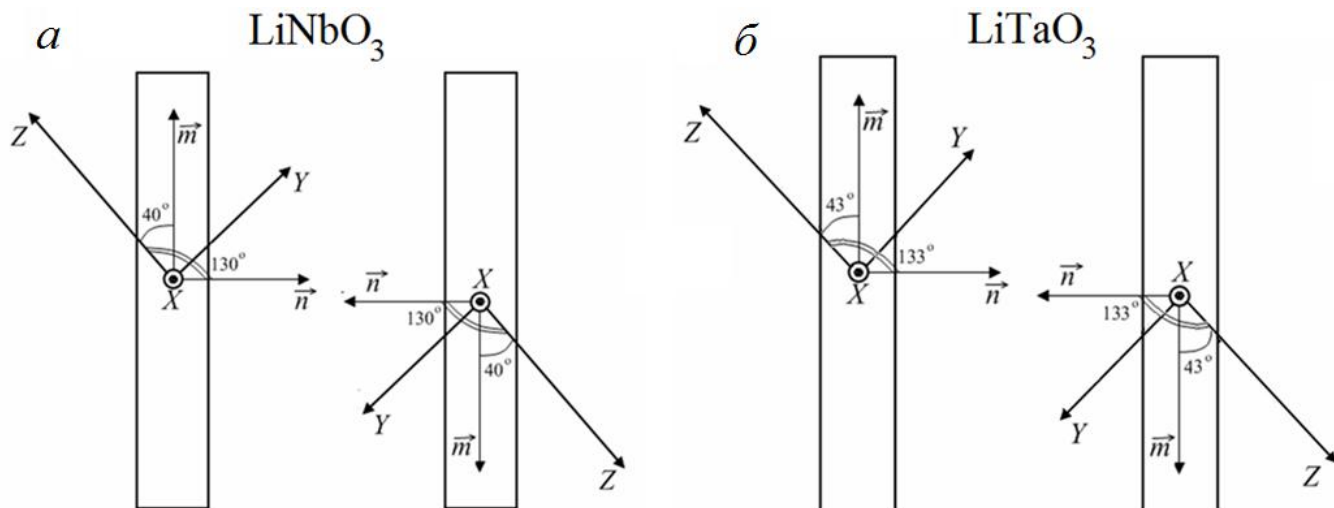


Рис. 4.16. Оптимальні орієнтації пластин біморфа на основі пластин  $\text{LiNbO}_3$  (а) та  $\text{LiTaO}_3$  (б); X, Y, Z – вісі кристалофізичної системи координат

#### 4.4.2. Результати моделювання біморфних актюаторів

Для визначення можливих зміщень актюаторів проводилося їх моделювання за методом скінчених елементів. Геометричні розміри актюаторів вважалися тими самими, що були прийняті в розрахунках роботи [124]: їх довжина становила 65 мм, ширина – 15 мм, товщина кожної з пластин – 0.75 мм (докладний аналіз залежностей зміщення актюатора від його геометричних розмірів наведено у [117] та у п. 4.2.3). Величини прикладених напруг знаходилися в інтервалі від  $-300$  до  $300$  В. Нами розглянуто наступні три випадки: (1) «початкові» орієнтації пластин (використані у виготовленому актюаторі) – кристалографічні вісі  $Z$  пластин є перпендикулярними до поверхонь їх з'єднання; (2) оптимальні орієнтації пластин, зазначені у Таблиці 4.2; (3) «комерційні» орієнтації, які відповідають таким у пластинах, що виготовляються промислово  $-Y+127^\circ$  для ніобату літію та  $Y+36^\circ$  для танталату. Результати моделювання наведено на рис. 4.17, 4.18 та зазначено у Таблиці 4.3.

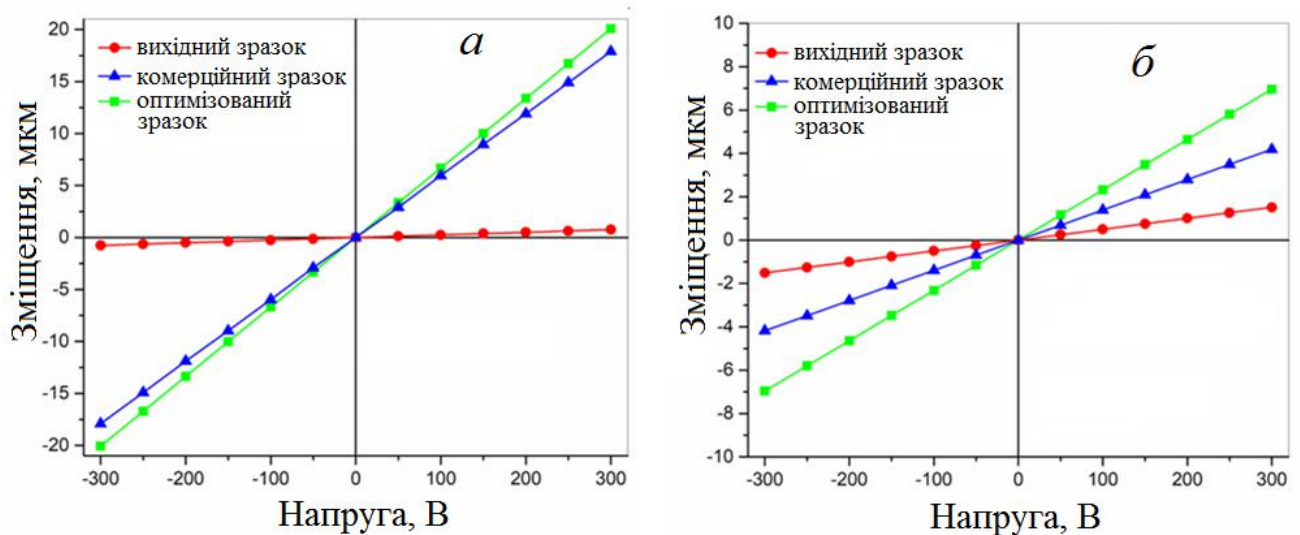


Рис. 4.17. Залежності зміщення від прикладеної напруги для оптимізованих актюаторів на LiNbO<sub>3</sub> (а) and LiTaO<sub>3</sub> (б)

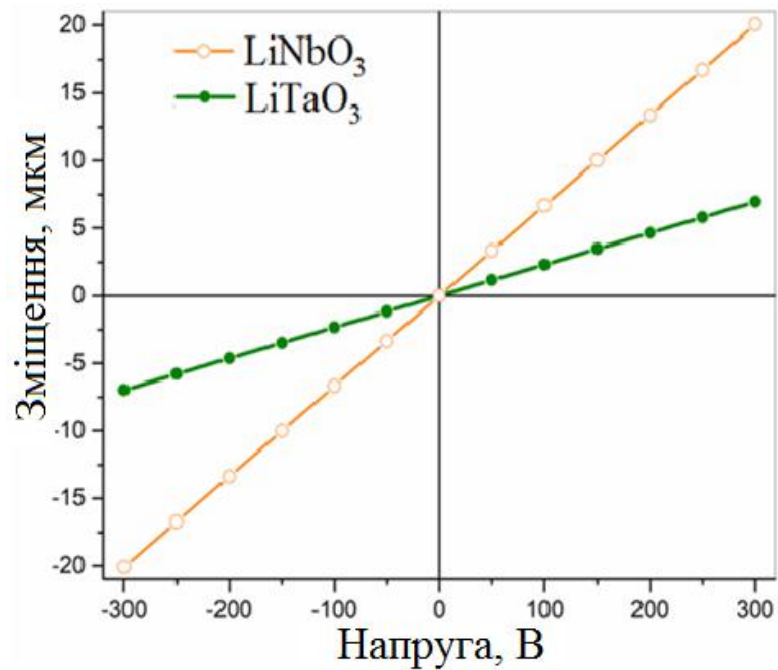


Рис. 4.18. Залежності зміщення від прикладеної напруги для оптимізованих актюаторів на LiNbO<sub>3</sub> та LiTaO<sub>3</sub>

Таблиця 4.3.

Зміщення актюаторів (мкм) за прикладеної напруги у 300 В.

Кристал	Орієнтація			Збільшення	
	Початкова	Комерційна	Оптимальна	Оптимальна/ Початкова	Оптимальна/ Комерційна
LiNbO <sub>3</sub>	0.76	18.12	20.07	26 разів	11 %
LiTaO <sub>3</sub>	1.50	4.18	6.96	4.6 разів	67 %

Аналогічно до результатів роботи [124, 132], залежності зміщення актюатора від прикладеної напруги є лінійними у всьому дослідженому діапазоні напруг. Показано, що використання оптимальної конфігурації пластин актюатора дозволяє суттєво збільшити величину його зміщення (за фіксованих геометричних розмірів та величини прикладної напруги) у порівнянні із раніше реалізованою (див. [124] та підрозділ 4.3) конструкцією актюатора, у якій вісі Z пластин були перпендикулярними до поверхні з'єднання: у 26 разів для LiNbO<sub>3</sub> та у 4.6 разів для LiTaO<sub>3</sub>. У порівнянні із

актюатором, реалізованим на пластинах, які виготовляються комерційно, це збільшення не є таким значним і становить приблизно 11 % для  $\text{LiNbO}_3$  та 67 % для  $\text{LiTaO}_3$ . Однак, для конструкції, у якій вісі  $Z$  пластин є перпендикулярними до поверхні їх з'єднання, зміщення актюатора на  $\text{LiTaO}_3$  є, навпаки, вдвічі більшим за зміщення актюатора на  $\text{LiNbO}_3$ . Таким чином, якщо така орієнтація пластин є зручною з технологічних міркувань, використання танталату літію є більш перспективним у порівнянні із використанням ніобату.



## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

З'єднування за допомогою дифузії міді двох однойменно заряджених площин пластин ніобату літію дає найкращий результат, коли одна з поверхонь покрита плівкою міді товщиною 350 нм, а друга є вільною.

Дослідження спектрів мікро-раманівського розсіювання вздовж лінії, перпендикулярної до межі з'єднання двох пластин, показали, що на цій межі спектри, характерні для ніобату літію, зберігаються. Відмінності у спектрах, пов'язані із дифузією іонів міді до кристала, спостерігаються на ділянці шириною 14 мкм, яка власне містить межу з'єднання.

Порівняльні вимірювання температурної залежності електропровідності як окремих пластин ніобату літію з дифузійними шарами міді, так і з'єднаних дифузією пластин, показали подібність цих залежностей, що дозволяє припустити однорідність отриманих структур.

Проведено моделювання роботи актюатора на основі бідоменного кристала ніобату літію. Було встановлено, що залежності величин зміщень актюатора від прикладеної напруги та геометричних розмірів конструкції. Залежність величини зміщення від прикладеної різниці потенціалів є лінійною. Це у свою чергу вказує на перспективність застосування актюаторів на основі бідоменного кристала ніобату літію в МЕМС. Також, результати дослідження показують, що наявність мідного прошарку призводить до зменшення зміщення актюатора

Базуючись на результатах моделювання, було виготовлено актюатор точного позиціювання на основі двох протилежно орієнтованих пластин конгруентного  $\text{LiNbO}_3$ , дифузійно з'єднаних за допомогою мідної плівки, нанесеної між пластинами. Показано, що зміщення такого актюатора становить 9 нм при прикладній напрузі у 1 В та 26.5 нм при напрузі у 3 В (за довжини актюатора 23 мм).

Розглянуто актюатор точного позиціювання на основі біморфної структури  $\text{LiNbO}_3$ , а також, з метою порівняння, на  $\text{LiTaO}_3$ . Визначено оптимальні кристалографічні орієнтації пластин актюатора, за яких

забезпечується його найбільше зміщення. Можливі абсолютні зміщення актюатора визначено за допомогою моделювання за методом скінчених елементів.

Показано, що використання оптимальної конфігурації пластин актюатора дозволяє суттєво збільшити величину його зміщення (за фіксованих геометричних розмірів та величини прикладної напруги) у порівнянні із реалізованою конструкцією актюатора, у якій вісі  $Z$  пластин були перпендикулярними до поверхні з'єднання: у 26 разів для  $\text{LiNbO}_3$  та у 4.6 разів для  $\text{LiTaO}_3$ . У порівняннях із актюатором, реалізованим на пластинах, які виготовляються комерційно, це збільшення не є таким значним і становить приблизно 11 % для  $\text{LiNbO}_3$  та 67 % для  $\text{LiTaO}_3$ . Для оптимізованих конструкцій зміщення актюатора є суттєво більшим для випадку використання кристалічних пластин  $\text{LiNbO}_3$  – приблизно у 3 рази в порівнянні із актюатором на  $\text{LiTaO}_3$ . Однак, для конструкції, у якій вісі  $Z$  пластин є перпендикулярними до поверхні їх з'єднання, зміщення актюатора на  $\text{LiTaO}_3$  є, навпаки, вдвічі більшим за зміщення актюатора на  $\text{LiNbO}_3$ .

## ВИСНОВКИ

Уперше для досліджень змін властивостей  $\text{LiNbO}_3$ , спричинених дифузією металів за підвищених температур, використано широкий спектр методик – спектрофотометрію, визначення піроелектричних коефіцієнтів, оптичну металографію, рентгенівську дифракцію, вимірювання нанотвердості. Відмінною рисою використання вказаних методик є те, що у процесах вимірювань локального оптичного поглинання та нанотвердості фізичні зонди діяли на зразок у напрямку, перпендикулярному до напрямку дифузії, а його переміщення відбувалось вздовж напрямку дифузії. Такий підхід дозволив встановити, як змінюються властивості з глибиною дифузії та зіставити профілі змін різних властивостей кристалів ніобату літію.

Методом рентгенівської дифракції встановлено, що на поверхнях кристала  $\text{LiNbO}_3$ , які у процесі термообробки безпосередньо контактували з оточуючим середовищем, що містило іони  $\text{Cu}$ , утворюється шар, сформований сполуками  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$  та  $\text{CuNbO}_3$ . На дифрактограмах поверхонь рефлекси від кристалографічних площин X, Y, Z спостерігаються на тлі гало. Форма та розташування гало дозволили розрахувати розміри наночастинок, які спричиняють його виникнення (1.3(X), 0.6 (Y) та 1.1(Z) нм).

У випадку дифузії іонів міді до кристалів ніобату літію методами спектрофотометрії індукваного поглинання показано, що у спектрах додаткового поглинання, викликаного відпалом, спостерігаються дві смуги з максимумами в областях 400 та 1000 нм, перша з яких зумовлена інтервалентним переходом  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Nb}^{5+}$ , друга – внутрішньоцентровим переходом  ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$  в іоні  $\text{Cu}^{2+}$ . За результатами вимірювань локального оптичного поглинання з використанням формули Смакули – Декстера розраховано та побудовано концентраційні профілі входження до кристалів  $\text{LiNbO}_3$  іонів  $\text{Cu}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$  залежно від умов термообробки. Показано, що процес інкорпорації іонів  $\text{Cu}$  є анізотропним, глибина проникнення міді є найбільшою у кристалографічному напрямку Z, найменшою – у напрямку X.

Наприклад для  $\text{LiNbO}_3$ , після відпалів з  $\text{CuO}$  за температури  $800\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 21 год, для іонів  $\text{Cu}^{2+}$  положення максимуму знаходиться приблизно на відстані: для  $X - 300\text{ мкм}$ ,  $Y - 250\text{ мкм}$ ,  $Z - 340\text{ мкм}$ , тоді як для іонів  $\text{Cu}^+$ :  $X - 400\text{ мкм}$ ,  $Y - 500\text{ мкм}$  та  $Z - 600\text{ мкм}$ .

Показано, що структура просторового розподілу іонів міді, що впроваджуються до кристала ніобату літію під час відпалу в присутності іонів  $\text{Cu}$ , обумовлена складним процесом іонного обміну за участі іонів міді та літію. Отримані експериментально просторові розподіли концентрацій іонів  $\text{Cu}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$  в різних кристалофізичних напрямках добре апроксимуються теоретичними кривими, розрахованими у рамках математичної моделі, що враховує дифузію та дрейф іонів. Коефіцієнти дифузії, визначені з апроксимацій, становлять від  $1.2 \times 10^{-10}$  до  $8.4 \times 10^{-10}\text{ см}^2/\text{с}$  для іонів  $\text{Cu}^+$  та від  $4.6 \times 10^{-10}$  до  $8.03 \times 10^{-10}\text{ см}^2/\text{с}$  для іонів  $\text{Cu}^{2+}$  в залежності від температури відпалу.

Виявлено, що зміни механічних властивостей (нанотвердість) у дифузійно-модифікованому шарі ніобату літію корелюють із розподілом домішкових іонів міді. Величина твердості є мінімальною у поверхневому полікристалічному шарі і зростає з глибиною, досягаючи значень, притаманних нелегованому кристалу на відстанях близько  $600\text{ мкм}$ .

Величини піроелектричних коефіцієнтів у дифузійних шарах кристалів  $\text{LiNbO}_3$ , підданих термообробці у присутності іонів міді та заліза, збільшуються (наприклад,  $p = 41.6\text{ мкКл}/\text{см}^2 \cdot \text{К}$  – у нелегованому кристалі НЛ,  $57.9\text{ мкКл}/\text{см}^2 \cdot \text{К}$  у НЛ, відпаленому у присутності порошку  $\text{CuO}$  протягом 1 год. та  $63.3\text{ мкКл}/\text{см}^2 \cdot \text{К}$  у НЛ, відпаленому у присутності порошку  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  протягом 104 год.), що є важливим практичним результатом, який відкриває шлях до позитивної модифікації піроелектричних властивостей кристалів ніобату літію.

На основі експериментальних досліджень процесів дифузії металів та математичного моделювання створено діючий макет актюатора точного позиціювання на основі бідоменного активного елемента, виготовленого шляхом з'єднання дифузією міді двох кристалічних пластин ніобату літію з антиколінеарними векторами поляризації.

За допомогою підходу, що базується на аналізі екстремальних поверхонь п'єзоелектричного ефекту, теоретично встановлено оптимальні кристалофізичні орієнтації з'єднаних пластин ніобату літію для створення активного елемента актюатора точного позиціювання, який забезпечуватиме максимальне переміщення за визначеної електричної напруги.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Recent Progress in Lithium Niobate: Optical Damage, Defect Simulation, and On-Chip Devices / [Y. Kong, F. Bo, W. Wang та ін.]. // *Adv. Mater.*. – 2019. – №32(3). – С. 1806452(1)–1806452(14).
2. Optical cleaning of congruent lithium niobate crystals / [M. Kösters, B. Sturman, P. Werheit та ін.]. // *Nature Photonics*. – 2009. – №3(9). – С. 510–513.
3. Nonlinear Optics and Crystalline Whispering Gallery Mode Cavities / V. Ilchenko, A. Savchenkov, A. Matsko, L. Maleki. // *Phys. Rev. Lett.*. – 2004. – №92. – С. 043903(1)–043903(4).
4. Electro-optically tunable microring resonators in lithium niobate / [A. Guarino, G. Poberaj, D. Rezzonico та ін.]. // *Nat. Photonics*. – 2007. – №1. – С. 407–410.
5. Dunn M. Parametric generation of tunable light from continuous-wave to femtosecond pulses / M. Dunn, M. Ebrahimzadeh. // *Science*. – 1999. – №286. – С. 1513–1517.
6. Canalias C. Mirrorless optical parametric oscillator / C. Canalias, V. Pasiskevicius. // *Nature Photonics*. – 2007. – №1. – С. 459–462.
7. Yang W. Non-reciprocal ultrafast laser writing / W. Yang, P. Kazansky, Y. Svirko. // *Nature Photonics*. – 2008. – №2. – С. 99–104.
8. Experimental demonstration of a three-dimensional lithium niobate nonlinear photonic crystal / [D. Wei, C. Wang, H. Wang та ін.]. // *Nature Photonics*. – 2018. – №12. – С. 596–600.
9. Rare-Earth Spontaneous Emission Control in Three-Dimensional Lithium Niobate Photonic Crystals / A. Ródenas, G. Zhou, D. Jaque, M. Gu. // *Adv. Mater.*. – 2009. – №21(34). – С. 3526–3530.
10. Hexagonally Poled Lithium Niobate: A Two-Dimensional Nonlinear Photonic Crystal / [N. Broderick, G. Ross, H. Offerhaus та ін.]. // *Phys. Rev. Lett.*. – 2000. – №84. – С. 4345–4348.

11. Broadband Waveguide Quantum Memory for Entangled Photons / [E. Saglamyurek, N. Sinclair, J. Jin та ін.]. // *Nature*. – 2011. – №469. – С. 512-515.
12. Buse K. Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals / K. Buse, A. Adibi, D. Psaltis. // *Nature*. – 1998. – №393. – С. 665–668.
13. Anisotropic leaky-mode modulator for holographic video displays / [D. Smalley, Q. Smithwick, V. Bove та ін.]. // *Nature*. – 2013. – №498. – С. 313 -317.
14. Ferroelectrics as Smart Mechanical Materials / [K. Cordero-Edwards, N. Domingo, A. Abdollahi та ін.]. // *Adv. Mater.* – 2017. – №29. – С. 1702210(1) -1702210(6).
15. Zachariasen W. Untersuchungen uber die Kristallstruktur von Sesquioxigen und Verbindungen  $ABO_3$  / W. Zachariasen. // *Geochem. Vert. d. Elem.*. – 1926. – №7. – С. 97–105.
16. Кузьминов Ю. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития / Ю. Кузьминов., 1987. – 264 с. – (М.: Наука).
17. Shiozaki J. Powder neutron diffraction study of  $LiNbO_3$  / J. Shiozaki, T. Mitsui. // *J. Phys. Chem. Sol.*. – 1963. – №24. – С. 1057–1061.
18. Volk T. Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching / T. Volk, M. W. W. Wholecke., 2009. – 250 с. – (Springer series in Material Science. Springer.).
19. Wilkinson A. The defect structure of congruently melting lithium niobate / A. Wilkinson, A. Cheetham, R. Jarman. // *J. Appl. Phys.*. – 1993. – №74. – С. 3080–3083.
20. Compositional uniformity in growth and poling of large-diameter lithium niobate crystals / P. Bordui, R. Norwood, C. Bird, G. Calvert // *J. Cryst. Growth*. – 1991. – №113. – С. 61-68.
21. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions / [N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi та ін.] // *J. Solid State Chem.* – 1992. – №101. – С. 340-352.

22. Abrahams S. Ferroelectric lithium niobate. Polycrystal X-ray diffraction study between 24° and 1200°C / S. Abrahams, H. Levinstein, J. Reddy // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1966. – №27. – C. 1019-1026.
23. Sanna S. and Schmidt W. LiNbO<sub>3</sub> surfaces from a microscopic perspective / S. Sanna, W. Schmidt. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2017. – №29. – C. 413001(1)– 413001(48).
24. Nassau K. Ferroelectric lithium niobate. 1.Growth, domain structure, dislocations and etching / K. Nassau, H. Levinstein, G. Loiacono // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1966. – №27. – C. 983–988.
25. Brandle C. Czochralski growth of oxides / C. Brandle // *J. Cryst. Growth.* –2004. – №264. – C. 593–604.
26. Investigation of correlated defects in non-stoichiometric lithium niobate by high resolution electron microscopy / [Ch. Leroux, G. Nihoul, G. Malovichko та ін.] // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1998. – №59(3). – C. 311-319.
27. Smyth D. Defects and transport in LiNbO<sub>3</sub> / D. Smyth // *Ferroelectrics.* – 1983. – №50. – C. 419-428.
28. Peterson G. <sup>93</sup>Nb NMR linewidths in nonstoichiometric lithium niobate / G. Peterson, A. Carnevale // *J. Chem. Phys.* – 1972. – №56(10). – C. 4848-4851.
29. Abrahams S. Defect structure dependence on composition in lithium niobate / S. Abrahams, P. Marsh // *Acta Crystallogr. (B).* – 1986. – №42. – C. 61-68.
30. Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure LiNbO<sub>3</sub> and its relationship to optical properties/ F. Abdi, M. D. Fontana, M. Aillerie, P. Bourson. // *Appl. Phys. A.* – 2006. – №83. – C. 427-434.
31. Dutt D. Optical absorption and electron paramagnetic resonance studies of chemically reduced congruent lithium niobate / D. Dutt, G. DeLeo // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1990. – №51(5). – C. 407-415.



32. Shirmer O. Defects in  $\text{LiNbO}_3$  – experimental aspects / O. Shirmer, O. Trumann, M. Woehlecke // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1991. – №5. – C. 185-200.
33. Shirmer O. Light-induced charge transfers between defects in photorefractive materials / O. Shirmer // *Radiation Effects & Defects in Solids.* – 1998. – №149. – C. 1-11.
34. Electron small polarons and bipolarons in  $\text{LiNbO}_3$  / O.F. Schirmer, M. Imlau, C. Merschjann, B. Schoke // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – №21. – C. 123201(1)- 123201(29).
35. Cation substitution models of congruent  $\text{LiNbO}_3$  investigated by X-ray and neutron powder diffraction / [N. Zotov, H. Boysen, F. Frey та ін.] // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1994. – №55(2). – C. 145-152.
36. Birnie D.P. III Analysis of diffusion in lithium niobate // Review. *J. Mat. Sc.* – 1993. – V. 28. – P. 302–315.
37. Arizmendi L. Defects induced in pure and doped  $\text{LiNbO}_3$  by irradiation and thermal reduction / L. Arizmendi, J. Cabrera, F. Agullo-Lopez // In: *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1984. – №17. – C.515–529
38. Growth and characterization of  $\text{LiNbO}_3$  single crystals doped with Cu and Fe ions / [I. Pracka, A. Bajor, S. Kaczmarek та ін.] // *Cryst. Res. Technol.* – 1999. – №34. – C. 627–634
39. Pyroelectric properties of pure and doped lithium niobate crystals for infrared sensors / [T. Gebre, A. Batra, P. Guggilla та ін.] // *Ferroelectrics Letters.* – 2004. – №31(5). – C. 131–139
40. Optical Waveguides Fabricated by Ion Implantation/Irradiation: A Review Optical Waveguides Fabricated by Ion Implantation / [O. Peña-Rodríguez, J. Olivares, M. Carrascosa та ін.], 2012. – 436 с. – (InTech).
41. Volk T. Optical-damageresistant  $\text{LiNbO}_3$ : Zn crystal / T. Volk, V. Pryalkin, N. Rubinina // *Opt Lett.* – 1990. – №15. – C.996–998.

42. Crystal growth of Sc-doped near-stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  and its characteristics / M. Nakamura, S. Takekawa, Y. Liu, K. Kitamura // *J Crystal Growth*. – 2005. – №281. – C.549–555.
43. Non-photorefractive CW Tm-indiffused Ti :  $\text{LiNbO}_3$  waveguide laser operating at room temperature / [J. de Sandro, J. Jones, D. Shepherd та ін.] // *IEEE Photon Technol Lett*. – 1996. – №8. – C.209–211.
44. Influence of Zn/In codoping on the optical properties of lithium niobate / [K. Kasemir, K. Betzler, B. Matzas та ін.] // *J Appl Phys*. – 1998. – №84. – C.5191–5193.
45. Photorefractivity of hafnium-doped congruent lithium– niobate crystals / [L. Razzari, P. Minzioni, I. Cristiani та ін.] // *Appl Phys Lett*. – 2005. – №86. –C.131914.
46. Highly optical damage resistant crystal: zirconium-oxide-doped lithium niobate / [Y. Kong, S. Liu, Y. Zhao та ін.] // *Appl Phys Lett*. – 2007. – №91. –C.081908(1)-081908(3)
47. Increased optical-damage resistance in tin-doped lithium niobate / [ L. Wang, S Liu., Y. Kong та ін.] // *Opt Lett*. – 2010. – №35. –C.883–885.
48. Chromium diffusion in lithium niobate for active optical waveguides / [J. Almeida, G. Boyle, A. Leite та ін.] // *J. Appl. Phys*. – 1995. – №78(4). – C.2193-2197.
49. Compositional and structural analysis of iron doped X-cut lithium niobate crystals / [C. Sada, M. Bazzan, E. Cattaruzza та ін.] // *Materials Science and Engineering B*. – 2005. – №118. – C.155–159.
50. Hempstead M. Determination of diffusion profiles of neodymium in lithium niobate by means of spatially resolved fluorescence measurements / M. Hempstead // *Journal of Applied Physics*. – 1993. – №74. – C.5483-5492.

51. Huang W. Gallium In-Diffusion for the Fabrication of Lithium Niobate Optical Waveguides / W. Huang, W. Wang // IEEE Photonics Technology Letters. – 2007. – №19(20). – C.1679-1681.
52. Glass A. Optical spectra of Cr<sup>3+</sup> impurity ions in ferroelectric LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> / A. Glass // J. Chem. Phys. – 1969. – №50. – C.1501 -1510 .
53. MgO codoping-induced change in the site distribution of Cr<sup>3+</sup> ions in LiNbO<sub>3</sub> / [J. Diaz-Caro, J. Garcia-Sole, D. Bravo та ін.] // Phys. Rev. – 1996. – №54. – C.13042 -130426.
54. Photorefractive centers in LiNbO<sub>3</sub>, studied by optical-, Moessbauer- and EPR Methods / [H. Kurz, E. Kratzig, W. Keune та ін.] // Appl. Phys. – 1977. – №12. – C.355 -368.
55. Electronic structure and optical index damage of iron-doped lithium niobate / M. G. Clark, F. J. DiSalvo, A. M. Glass, G. E. Peterson // J. Chem. Phys. – 1973. – №59. – C.6209 -6219 .
56. Sorota N. Absorption spectrum of lithium niobate with transition metal impurities in the region 0.3–2.0 mm / N. Sorota, V. Yarunichev // J. Appl. Spectrosc. – 1976. – №25. – C.1259-1261 .
57. Strong permanent reversible diffraction gratings in copper-doped lithium niobate crystals caused by a zero-electricfield photorefractive effect / U. Hartwig, K. Peithmann, B. Sturman, K. Buse // Appl. Phys. B. – 2005. – №80. – C.227 -230.
58. Photorefractive properties of lithium niobate crystals doped with manganese / [Y. Yang, D. Psaltis, M. Luennemann, D. Berben, K. Buse та ін.] // J. Opt. Soc. Am – 2003. – №20. – C.1491 -1502.

59. Raman spectra and structural defects of lithium niobate crystals / N. Sidorov, M. Palatnikov, K. Bormanis, A. Sternberg // *Ferroelectrics*. – 2003. – №285(1). – С. 311–320.
60. Wöhlecke M. OH<sup>-</sup> ions in oxide crystals / M. Wöhlecke, L. Kovacs// *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2001. – №26. – P. 1–86.
61. OH<sup>-</sup> absorption spectra of pure lithium niobate crystals / [Y. Kong, W. Zhang, X. Chen та ін.] // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 1999. – №11. – С. 2139–2143.
62. Second harmonic generation in ion implanted lithium niobate planar waveguides / [N. Hamelin, G. Lifante, P. Chandler та ін.] // *J. Mod. Opt.* – 1994. – №41(7) – С. 1339–1348 .
63. Surface modifications of LiNbO<sub>3</sub> single crystals induced by swift heavy ions / [B. Canut, S. Ramos, R. Brenier] // *Nucl. Instrum. Meth.* – 1996. – №107(1-4) – С. 194–198.
64. Second harmonic generation in helium-implanted periodically poled lithium niobate planar waveguides / B. Vincent, A. Boudrioua, R. Kremer, P. Moretti // *Opt. Commun.* – 2005. – №247(4-6). – С. 461–469 .
65. Photorefractive Damage in congruent LiNbO<sub>3</sub>. Part I. Zinc doped Lithium Niobate Crystals / [M. Aillerie, P. Bourson, M. Mostefa та ін.] // *J. Phys., Conf. Ser* – 2013. – №416. – С. 012001(1)–012001(10).
66. Investigation of bulk laser damage threshold of lithium niobate single crystals by Q-switched pulse laser / [Y. Furukawa, A. Yokotani, T. Sasaki та ін.] // *J. Appl. Phys.* – 1991. – №69.– С. 3372–3374
67. Ivanov V. Analysis of ion exchanged Me:LiNbO<sub>3</sub> and Cu:LiTaO<sub>3</sub> waveguides by AES, SAM, EPR and optical methods / V. Ivanov, V. Ganshin, Yu. Korkishko. // *In: Vacuum*. – 1992. –№43. – С.317–324.

68. Copper-lithium ion exchange in  $\text{LiNbO}_3$  / [F. Caccavale, C. Sada, F. Segato та ін.] // In: J. Mater. Res. – 2000. – №15. – С.1120–1124.
69. Kar S.  $\text{Cu}^{2+}$  ion in-diffusion in congruent  $\text{LiNbO}_3$  single crystals / S. Kar, K. Bartwal. // In: Mater. Lett. – 2008. – №62. – P.3934–3936.
70. Copper diffusion into lithium niobate / J. Hukriede, B. Gather, D. Kip, E. Krätzig // Phys. Status Solidi A. – 1999. – №172(2). – С.R3 –R4.
71. Concentration and refractive index profiles of Titanium – diffused and Iron – diffused planar  $\text{LiNbO}_3$  wave guides / D. Kip, B. Gather, H. Bendig, E. Krätzig // Phys. Status Solidi A. – 1993. – №139(1). – С.241 – 248.
72. Photorefractive properties of  $\text{LiNbO}_3$  crystals doped by copper diffusion / K. Peithmann, J. Hukriede, K. Buse, E Krätzig // In Physical Review B. – 2000. – №61. – С.4615-4620.
73. Solskii I. Growing large size complex oxide single crystals by Czochralski technique for electronic devices / I. Solskii, D. Sugak, M. Vakiv // Acta Physica Polonica A. – 2013. – №124(2). – С. 314-320.
74. Пристрій для дослідження оптичної якості монокристала / В.Й. Стадник, В.М. Габа, Д.Ю. Сугак, Р.С. Брезвин, М.Я. Рудиш, П.А. Щепанський // Патент на корисну модель № 128162. Україна. G01N 21/39. № заявки u 2018 01973. Опубл. 10.09.2018 Бюл. № 17
75. Spatial distribution of  $\text{LiNbO}_3$  single crystals optical properties changes after redox high-temperature treatment / [D. Sugak, I. Syvorotka, O. Buryu та ін.] // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – №169. – С. 012019(1)- 012019(7).
76. Spatial distribution of optical coloration in single crystalline  $\text{LiNbO}_3$  after high-temperature  $\text{H}_2$ /air treatments / [D. Sugak, I.I. Syvorotka, O. Buryu та ін.] // Optical Materials. – 2017. – №70. – С. 106–115.

77. Ploss B. Thermal wave probing of pyroelectric distributions in the surface region of ferroelectric materials: A new method for the analysis / B.Ploss, R. Emmerich, S. Bauer // *Journal of Applied Physics* . – 1992. – №72. – C. 5363–5370.
78. Oliver W. An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W. Oliver, G. Pharr // *J. Mater. Res.* – 1992. – №7. – C. 1564–1583.
79. Pharr G. Understanding nanoindentation unloading curves / G. Pharr, A. Bolshakov // *J. Mater. Res.* – 2002 – №17. – C. 2660–2671.
80. Oliver W. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / W. Olive, G. Pharr // *J. Mater. Res.* – 2004. – №19. – C. 3–20.
81. Buse K. Infrared holographic recording in LiNbO<sub>3</sub> / K. Buse, F. Jermann, E. Krätzig // *Appl. Phys A. Solids and Surfaces.* – 1994. – №58. – C.191–195.
82. Krätzig E. Light induced charge transport in doped LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> / E. Krätzig, R. Orlowski // *Ferroelectrics.* – 1980. – №27. – C.241–244.
83. Petrosyan A. Jahn – Teller Effect in EPR and Optical absorption spectra / A. Petrosyan, R. Khaghatryan, E. Sharoyan // *Phys. Stat. Sol.* – 1984. – №122. – C. 725–734.
84. Transient and stable color centers in pure and Cu-doped LiNbO<sub>3</sub> / [A. Matkovskii, P. Potera, D. Sugak та ін.] // *Cryst. Res. Technol.* – 2003. – №38. – C. 388–393.
85. Colour centres in LiNbO<sub>3</sub>:Fe and LiNbO<sub>3</sub>:Cu crystals irradiated by <sup>12</sup>C ions / P. Potera S. Ubizskii, D. Sugak, T. Lukasiewicz // *Radiation Measurements.* – 2007. – №42. – C. 232-235.

86. Kobayashi T. EPR and optical studies of  $\text{LiNbO}_3$  doped with  $\text{Cu}^{2+}$  ions / T. Kobayashi, K. Muto, J. Kai, A. Kawamori // In: J. Mag. Res. – 1979. – №34. – C. 459–466.
87. Dexter D. Absorption of light by atoms in solids / D. Dexter // Phys. Rev. – 1956. – №101. – C. 48–55.
88. Zelmon D. Infrared corrected Sellmeier coefficients for congruently grown lithium niobate and 5 mol. % magnesium oxide-doped lithium niobate // D. Zelmon, D. Small, D. Jundt / J. Opt. Soc. Am. – 1997. – №14. – C. 3319–3322.
89. Optically-induced refractive index inhomogeneities in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  / [A. Ashkin, G. Boyd, J. Dziedzic та ін.] // Appl. Phys. Lett. – 1966. – №9. – C. 72-73.
90. Staebler D. Fe-doped  $\text{LiNbO}_3$  for read-write applications / D. Staebler, W. Phillips // Appl. Opt. – 1974. – №13(4). – C. 788-794.
91. Li X. Oscillation of nonvolatile holographic recording in  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}:\text{Cu}$  crystals / xX. Li, D. Xu, A. Geng, X. Chen та ін.] // Optik. – 2013. – №24. – C. 4397–4399.
92. Optical Investigation of the Cu Ions Diffusion into Bulk Lithium Niobate / [D. Sugak, I.I. Syvorotka, U. Yakhnevych та ін.] // Acta Physica Polonica A. – 2018. – №133. – C. 965–972.
93. Understanding the effect of surface flaws on the strength distribution of brittle single crystals / [M. Gruber, A. Leitner, I. Kraveva та ін.] // J. Amer. Cer. Soc. – 2018. – №101. – C. 5705-5716.
94. Subhadra K. Systematic hardness studies on lithium niobate crystals / K. Subhadra, K. Kishan Rao, D. Sirdeshmukh // Bull. Mater. Sci. – 2000. – №23. – C. 147–150.

95. Study on micro machining of lithium niobate using single abrasive grinding / R. Kurihara, M. Nakamura, M. Yoshida, T. Sumomogi // 21st Annual Meeting of the American Society for Precision Engineering, ASPE Proceedings, October 15 – October 20, 2006, Monterey, California.
96. Bhagavat S. Nanoindentation of lithium niobate: hardness anisotropy and pop-in phenomenon / S. Bhagavat, I. Kao // Materials Science and Engineering A. – 2005. – №393. – C. 327–331
97. Deformation and stress at pop-in of lithium niobate induced by nanoindentation / [Z. Zhang, S. Yang, C. Xu та ін.] // Scripta Materialia. – 2014. – №77– C. 56–59.
98. Lithium niobate on insulator (LNOI) for micro-photonics devices / G. Poberaj, H. Hu, W. Sohler, P. Günter // Laser Photonics Rev. – 2012. – №6(4)– C. 1–16.
99. Takigawa R. Room-temperature transfer bonding of lithium niobate thin film on micromachined silicon substrate with Au microbumps / R. Takigawa, E. Higurashi, T. Suga, T. Kawanishi // Sensors and Actuators A. – 2017. – №264. – C. 274–281.
100. Chouanine L. Nanotribology of thin films in a lithium niobate optical waveguide modulator LiNbO<sub>3</sub>-Ti (20 nm)-Pt (10nm)-Au (100 nm)-Au (10 μm) using depth-sensing nanoindentation and scratching techniques / L. Chouanine // Opt. Eng. – 2001. – №40. – C. 1709–1716.
101. Microindentation of proton exchange layers on X cut of lithium niobate crystals / [I. Petukhov, V. Kichigin, A. Skachkov та ін.] // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – №135. – C. 493-496.
102. Features of structure and mechanical properties LiNbO<sub>3</sub> / [A. Sosunov, A. Volyntsev, K. Tsiberkin та ін.] // Ferroelectrics. – 2017. – №506. – C. 24–31.



103. Investigation of Co ions diffusion in  $Gd_3Ga_5O_{12}$  single crystals / [D. Sugak, I.I. Syvorotka, U. Yakhnevych та ін.] // Acta Physica Polonica A. –2018. – №133(4). – С. 959-964.
104. Formation of ion exchanged  $Cu:LiTaO_3$  waveguides and their investigations / [Yu. Bobrov, V. Ganshin, V. Ivanov та ін.] // Phys. Stat. Sol. (a). – 1991. – №123. – С. 317–324.
105. Малкович Р. Математика диффузии в полупроводниках / Р. Малкович., 1999. – 388 с. – (СПб. : Наука).
106. Pyroelectric coefficients of  $LiNbO_3$  crystals of different compositions / T. Bartholomäus, K. Buse, C., Deuper, E. Krätzig // Phys. Stat. Sol. A. – 1994. – №142. – С. K55-K57.
107. Depth profiling of dopant concentration and pyroelectric properties of  $LiNbO_3$  single crystals treated at high-temperature in the presence of metal ions / [G. Suchaneck, U.V. Yakhnevych, A. Eydam та ін.] // Ferroelectrics. – 2019. – №539. –С. 146-152
108. Segel J. Piezoelectric Actuators (Electrical Engineering Developments) / J. Segel., 2012. – 144 с. – (Nova Science Pub Inc; UK ed. edition (October 25, 2011)).
109. Uchino K. Ferroelectric Devices & Piezoelectric Actuators: Research Misconceptions and Rectifications / K. Uchino., 2017. – 244 с. – (DEStech Publications, Inc).
110. Vijaya M. Piezoelectric Materials and Devices: Applications in Engineering and Medical Sciences / M. Vijaya., 2017. – 186 с. – (CRC Press; 1st edition).

111. Formation of bidomain structure in lithium niobate single crystals by electrothermal method / V. Antipov, A. Bykov, M. Malinkovich, Y. Parkhomenko // *Ferroelectrics*. – 2008. – №374(1). – С. 65-72.

112. Panda P. Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials / P. Panda // *Journal of Material Science*. – 2009. – №44(19). – С. 5049-5062.

113. Kugel V. Piezoelectric properties of bidomain LiNbO<sub>3</sub> crystals / V. Kugel, G. Rosenman, D. Shur // *J. Appl. Phys.* – 1995. – №78(9). – С. 5592-5596.

114. Magnetolectric metglas/bidomain Y+140°-cut lithium niobate composite for sensing fT magnetic fields / [A. Turutin, J. Vidal, I. Kubasov та ін.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2018. – №112. – С. 262906(1)-262906(5).

115. Nakamura K. Ferroelectric domain inversion caused in LiNbO<sub>3</sub> plates by heat treatment / K. Nakamura, H., Ando H. Shimizu // *Appl. Phys. Lett.* – 1987. – №50(20). – С. 1413-1414.

116. Bidomain structures formed in lithium niobate and lithium tantalite single crystals by light annealing / [I. Kubasov, A. Kislyuk, A. Bykov та ін.] // *Cryst. Reports*. – 2016. – №61(2). – С. 258-262.

117. Equivalent magnetic noise in magnetolectric laminates comprising bidomain LiNbO<sub>3</sub> crystals / [J. Vidal, A. Turutin, I. Kubasov та ін.] // *IEEE Transactions on ultrasonic, ferroelectric, and frequency control*. – 2017. – №64(7). – С. 1102-1119.

118. Шаскольская М. Акустические кристаллы. Справочник / М. Шаскольская., 1982. – 634 с. – (Наука).

119. Прецизионные безгистерезисные актюаторы микро- и нанодиапазона перемещений на основе ниобата лития / [И. Кубасов, М. Малинкович, Р. Жуков та ін.] // *Материалы Международной научно-*

технической конференции INTERMATIC – 2014, 1 – 5 декабря 2014 г., часть 4, С. 45-48.

120. LiNbO<sub>3</sub> two-beam polarization prism / [D. Savytskii, O. Buryu, U. Bismayer та ін.] // International workshop “Lithium Niobate from material to device, from device to system: Book of Abstracts – Metz, France, 23 – 25 May 2014, С. 129-130.

121. Двопроменева поляризаційна призма на основі кристала ніобату літію з двійниковою границею / [Д. Савицький, Д. Сугак, І. Сольський та ін.] // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Серія „Електроніка”. – 2005. – № 532. – С. 74-80.

122. Method of extreme surfaces for optimizing the geometry of acousto-optic interactions in crystalline materials: Example of LiNbO<sub>3</sub> crystals / [O. Buryu, A. Andrushchak, O. Kushnir та ін.] // J. Appl. Phys. – 2013. – №46. – С. 083103(1)-083103(13).

123. Buryu O. The optimal geometries of phase matching in uniaxial non-linear optical crystals determined by extreme surfaces method /O. Buryu, A. Andrushchak, N. Chornovol // Proc. of 2020 IEEE 15th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering (TCSET), 25-29 Feb. 2020, Slavske, Ukraine. – 2020. – С. 436-441.

124. Simulation, making and testing of the actuator of precise positioning based on bimorph plate of lithium niobate / [O. Buryu, D. Sugak, I. Syvorotka та ін.] // Proc. of IEEE 15th International Conference on the Perspective Technologies and Methods in MEMS Design (MEMTECH), 22-26 May 2019, Polyana, Ukraine. – 2019. – С. 148-152.

125. Optical investigation of Cu diffusion depth in LiNbO<sub>3</sub> crystals under high-temperature treatment / [D. Sugak, I. I. Syvorotka, O. Buryu та ін.] // Lecture Notes in Electrical Engineering. – 2018. – №472– С. 227–233.

126. Моделювання актюатора точного позиціювання на основі бідоменного кристала ніобату літію / [У. Яхневич, О. Горбунов, І. Сиворотка та ін.] // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія "Радіоелектроніка та телекомунікації". – 2019. – № 914. – С. 11–16.

127. Optical investigation of the  $\text{OH}^-$  groups in the  $\text{LiNbO}_3$  doped by copper / [G. Suchaneck, U. Yakhnevych, A. Eudam та ін.] // Integrated Ferroelectrics. – 2019. – №196(1)– С. 32–38.

128. Investigation of optical and pyroelectric properties of lithium niobate single crystals caused by metal ions diffusion / [U. Yakhnevych, G. Suchaneck, A. Eudam та ін.] // Журнал нано- та електронної фізики. – 2019. – №11(1). – С. 01017-1–010117-5.

129. Comparative investigations of nanohardness and impurity distribution profiles of lithium niobate single crystals diffusion doped by copper ions / [D. Sugak, I. I. Syvorotka, U. Yakhnevych та ін.] // Crystal Research and Technology. – 2019. – №54(12). – С. 1900117-1–1900117-7.

130. Optical in-situ study of the redox processes in  $\text{LiNbO}_3$ : Fe crystals / [D. Sugak, O. Buryu, Y. Suhak та ін.] // Optical Materials. – 2020. – №99. – С. 109543–109552.

131. Crystal structure, raman spectra and electrical conductivity of  $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  nanopowders obtained with high-energy ball milling / O. Buryu, L. Vasylechko, V. Sydoruk та ін.] // Журнал нано- та електронної фізики. – 2021. – №13(2). – С. 02038-1–02038-6.

132. Determination of optimal crystallographic orientations for  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  bimorph actuators / [O. Buryu, I. I. Syvorotka, Y. Suhak та ін.] // Journal of Sensors and Sensor Systems. – 2021. – V10(1). – С. 121–126.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

1. Buryu O., Syvorotka I. I., **Yakhnevych U.**, Sugak D., Ubizskii S., Fritze H., Suhak Y. Determination of optimal crystallographic orientations for LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> bimorph actuators // *Journal of Sensors and Sensor Systems*. – **2021**. – Vol. 10, iss. 1. – P. 121–126.
2. Buryu O., Vasylechko L., Sydoruk V., Lakhnik A., Wlodarczyk D., Hurskyi S. T., **Yakhnevych U.**, Zhydachevskyy Y., Sugak D., Suchocki A., Fritze H., Suhak Y. Crystal structure, raman spectra and electrical conductivity of LiNb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>3</sub> nanopowders obtained with high-energy ball milling // *Журнал нано- та електронної фізики*. – **2021**. – Vol. 13, № 2. – P. 02038-1–02038-6.
3. Sugak D., Buryu O., Suhak Yu., Zhydachevskyy Ya., Becker K.-d., Martynyuk N., **Yakhnevych U.**, Ubizskii S. Optical in-situ study of the redox processes in LiNbO<sub>3</sub>: Fe crystals // *Optical Materials*. – **2020**. – Vol. 99. – P. 109543–109552.
4. **Яхневич У. В.**, Горбунов\* О. О., Сиворотка І. І., Бурий О. А., Сугак Д. Ю. Моделювання актюатора точного позиціонування на основі бідоменного кристала ніобату літію // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія "Радіоелектроніка та телекомунікації"*. – **2019**. – № 914. – С. 11–16.
5. **Yakhnevych U.**, Suchanek G., Eydam A., Sugak D., Syvorotka I., Haiduchok V., Buryu O., Ubizskii S., Gerlach G. Investigation of optical and pyroelectric properties of lithium niobate single crystals caused by metal ions diffusion // *Журнал нано- та електронної фізики*. – **2019**. – Vol. 11, iss. 1. – P. 01017-1–010117-5.
6. Sugak D., **Yakhnevych U.**, Syvorotka I., Buryu O., Popov A., Ubizskii S. Optical investigation of the OH<sup>-</sup> groups in the LiNbO<sub>3</sub> doped by copper // *Integrated Ferroelectrics*. – **2019**. – Vol. 196, iss. 1. – P. 32–38.

7. Suchanec G., **Yakhnevych U.**, Eydam A., Sugak D., Syvorotka I., Haiduchok V., Ubizskii S., Gerlach G. Depth profiling of dopant concentration and pyroelectric properties of LiNbO<sub>3</sub> single crystals treated at high-temperature in the presence of metal ions // *Ferroelectrics*. – **2019**. – Vol. 539, iss. 1. – P. 146–152.
8. Sugak D., Syvorotka I., **Yakhnevych U.**, Buryy Oleg, Levintant-zayonts N., Savytskyy H., Bonchyk O., Ubizskii S. Comparative investigations of nanohardness and impurity distribution profiles of lithium niobate single crystals diffusion doped by copper ions // *Crystal Research and Technology*. – **2019**. – Vol. 54, iss. 12. – P. 1900117-1–1900117-7.
9. Sugak D., Syvorotka I. I., **Yakhnevych U.**, Buryy O., Vakiv M., Ubizskii S., Włodarczyk D., Zhydachevskyy Y., Pieniążek A., Jakiela R., Suchocki A. Investigation of Co ions diffusion in Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystals // *Acta Physica Polonica A*. – **2018**. – Vol. 133, № 4– P. 959–964.
10. Sugak D., Syvorotka I. I., **Yakhnevych U.**, Buryy O., Martynyuk N., Ubizskii S., Zhydachevskyy Y., Suchocki A., Kumar H., Janyani V., Singh G. Optical investigation of the Cu ions diffusion into bulk lithium niobate // *Acta Physica Polonica A*. – **2018**. – Vol. 133, №– P. 965–972.
11. Sugak D., Syvorotka I. I., Buryy O., **Yakhnevych U.**, Martynyuk N., Ubizskii S., Singh G., Janyani V., Kumar H. Optical investigation of Cu diffusion depth in LiNbO<sub>3</sub> crystals under high-temperature treatment // *Lecture Notes in Electrical Engineering*. – **2018**. – Vol. 472 – P. 227–23
12. Sugak D., Syvorotka I. I., Buryy O., **Yakhnevych U.**, Solskii I., Sugak Y., Suchocki A., Zhydachevskii Y., Jakiela R., Ubizskii S., Singh G., Janyani V. Spatial distribution of optical coloration in single crystalline LiNbO<sub>3</sub> after high-temperature H<sub>2</sub>/air treatments // *Optical Materials*. – **2017**. – Tom 70. – C. 106–115.
13. Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., **Yakhnevych U.**, Solskii I., Martynyuk N., Suhak Y., Singh G., Janyani V., Ubizskii S. Spatial distribution of LiNbO<sub>3</sub> single crystals optical properties changes after redox high-temperature treatment // *IOP*

*Conference Series: Materials Science and Engineering.* – 2017. – Том 169. – С. 012019–012026.

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

14. Vasylechko L., Sydorhuk V., Hurskyj S., **Yakhnevych U.**, Lakhnik A., Syvorotka I. I., Lucheckho A., Buryy O., Sugak D., Zhydachevskyy Y., Suchocki A., Suhak Y., Fritze H. Obtaining and Investigation of the  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ,  $\text{LiTaO}_3$  Nanopowders doped with Pr ions // *Sensor and Measurement Science International Conference SMSI 2021* (Digital Conference, 3 - 6 May 2021). – 2021. – P. 45–46.

15. **Yakhnevych U.**, Buryy O., Sugak D., Ubizskii S., Fritze H., Suhak Y., Syvorotka I.I. Investigations of the Actuator Based on Lithium Niobate Diffuse Bonded Bimorph Structure // *Sensor and Measurement Science International Conference SMSI 2020: proceedings*, June 22–25, 2020, Nuremberg, Germany. – 2020. – P. 55–56.

16. **Yakhnevych U.**, Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., Zhydachevskyy Y., Ubizskii S., Suchocki A. The processes of diffusion and drift of copper ions in  $\text{LiNbO}_3$  crystal // *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019)* : international research and practice conference, 27–30 August 2019, Lviv, Ukraine : book of abstracts. – 2019. – P. 124.

17. Vasylechko L., Sugak D., Sydorhuk V., Lakhnik A., Syvorotka I., Solskii I., **Yakhnevych U.**, Zhydachevskii Y., Włodarczyk D., Suchocki A., Sugak Y., Fritze H. Properties investigation of  $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  nanopowders obtained by mechanosynthesis // *Фізичні явища в твердих тілах : тези доповідей XIV Міжнародної наукової конференції* (3–5 грудня, 2019) Харків. – 2019. – С. 16.

18. Sugak D., Syvorotka I., Kushlyk M., **Yakhnevych U.**, Zhydachevskyy Y., Buryy O., Kachan S, Popov A.I., Suchocki A. Recharge of complex defect centers formed in  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  single crystals with  $\text{Co}^{2+}$  ions // *20th International conference on radiation effects in insulators, REI-20* : book of abstract, 19–23

August, 2019, L. N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan (Astana), Kazakhstan. – **2019**. – P. 146.

19. Buryy O., Sugak D., Syvorotka I., **Yakhnevych U.**, Sugak Y., Ubizskii S., Fritze H. Simulation, making and testing of the actuator of precise positioning based on the bimorph plate of lithium niobate // *Перспективні технології і методи проектування МЕМС (MEMSTECH)* : матеріали XV Міжнародної науково-технічної конференції (Поляна, 22–26 травня 2019 р.). – **2019**. – С. 148–152. IEEE

20. Sugak D., Syvorotka I., **Yakhnevych U.**, Zhydachevskyy Y., Pieniżek A., Włodarczyk D., Buryy O., Ubizskii S., Suchocki A. Investigation of the Interface of the  $Y_3Fe_5O_{12}/Gd_3Ga_5O_{12}$  Structure, Obtained by the Liquid Phase Epitaxy // *XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем* : збірник тез, Івано-Франківськ, 20–25 травня, 2019. – **2019**. – С. 293.

21. Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., **Yakhnevych U.**, Levintant-zayonts N., Savytskyy H., Bonchuk O. The nanoindentation of Cu diffusion layers in  $LiNbO_3$  crystal // *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019)* : international research and practice conference, 27–30 August 2019, Lviv, Ukraine : book of abstracts. – 2019. – P. 463.

22. Sugak D., Syvorotka I., Kushlyk M., **Yakhnevych U.**, Zhydachevskyy Y., Popov A.I., Buryy O., Kachan S., Suchocki A. Photochromic centers of  $Gd_3Ga_5O_{12}:Co$  single crystals // *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019)* : international research and practice conference, 27–30 August 2019, Lviv, Ukraine : book of abstracts. – **2019**. – P. 644.

23. Vasylechko L., Sugak D., Sydoruk V., Lakhnik A., Syvorotka I., Solskii I., **Yakhnevych U.**, Zhydachevskyy Y., Włodarczyk D., Suchocki A., Suhak Yu., Fritze H. Mechano-synthesis and properties investigations of  $LiNb_xTa_{1-x}O_3$  nanopowders // *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019)* : international research and practice conference, 27–30 August 2019, Lviv, Ukraine : book of abstracts. – **2019**. – P. 390.



24. Sugak D., **Yakhnevych U.**, Buryy O., Syvorotka I.I. The experimental investigations and modeling of copper ions diffusion into LiNbO<sub>3</sub> Crystal // *The Third international conference on information and telecommunication technologies and radio electronics (UkrMiCo'2018)* : conference proceeding, Odessa, Ukraine September 10–14, **2018**. – P. 9047584-1–9047584-4. IEEE
25. **Yakhnevych U.**, Syvorotka I.I., Buryy O., Ubizskii S., Vakiv M., Sugak D., OH- absorption spectra of lithium niobate crystals diffusion-doped by copper // *Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP – 2018)*, Zatoka, Ukraine, **2018**. – Part 2. P. 02PN29-1 – 02PN29-4. IEEE
26. Sugak D., **Yakhnevych U.**, Syvorotka I.I., Buryy O., Popov A., Ubizskii S., Optical investigation of the OH- groups in the layers of LiNbO<sub>3</sub> crystals formed by copper ions diffusion // *Book of Abstracts of 12th International Scientific Conference on Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT – 2018)*, 2–5 October **2018**, Riga, Latvia, p. 160.
27. Suchaneck G., **Yakhnevych U.**, Eydam A., Sugak D., Syvorotka I.I., Haiduchok V., Ubizskii S., Gerlach G. Depth profiling of dopant concentration and pyroelectric properties of LiNbO<sub>3</sub> single crystals high-temperature treated in the presence of metal ions // *14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on ferroelectricity and young scientists school on the spectroscopic studies of critical dynamics at structural phase transitions* : abstract book, May 14–18, **2018**, St. Petersburg, Russia. - Saint-Petersburg: – C.74 – 75.
28. Sugak D., Syvorotka I.I., **Yakhnevych U.**, Buryy O., Zhydachevskii Y.A., Suchocki A., Vakiv M., Ubizskii S. Optical investigation of Co ions diffusion in Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystals // *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications(OMEE-2017)*, May 29 – June 2, **2017** Lviv, Ukraine – C.158.
29. **Yakhnevych U.**, Sugak D., Syvorotka I.I., Buryy O., Martynyuk N., Ubizskii S. Optical investigation of the Cu-ions diffusion into lithium Niobate crystal // *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering*

– *fabrication, properties and applications(OMEE-2017)*, May 29 – June 2, **2017** Lviv, Ukraine– C.157.

30. Sugak D., Buryy O., Syvorotka I.I., **Yakhnevych U.**, Becker K., Ubizskii S. Temporal and spatial characteristics of the diffusion processes in LiNbO<sub>3</sub> crystals caused by thermo-chemical treatment // *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications(OMEE-2017)*, May 29 – June 2, **2017** Lviv, Ukraine– C.143.

31. **Yakhnevych U.**, Sugak D., Syvorotka I.I., Buryy O., Ubizskii S. Optical investigation of the metal ions diffusion into LiNbO<sub>3</sub> // *Nanotechnology and nanomaterials : book of abstracts of International research and practice conference (23–26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine)*. - Київ: SME Burlaka. – C.773.

32. Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., **Yakhnevych U.**, Sugak Y., Martynyuk N., Solskii I., Suchocki A., Zhydachevskii Y., Jakiela R. Spatial distribution of diffusion coloration of LiNbO<sub>3</sub> single crystals under H<sub>2</sub>/air high-temperature annealing // *E-MRS Fall Meeting, Symposium Z: Abstracts(19-22 September, 2016, Warsaw, Poland)* – C.27.

33. Сугак Д.Ю., Сиворотка І., Бурій О.А., **Яхневич У.В.**, Сольський І., Василечко Л.О., Гайдучок В.Г., Убізьський С.Б., Ваків М.М. Вплив високотемпературних обробок у присутності іонів міді на просторіві зміни оптичних властивостей кристалів LiNbO<sub>3</sub> // *Матеріали VIII Міжнародної наукової конференції “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали, 2016”*. - Луцьк: Вежа-Друк. – С.18 – 20

34. **Yakhnevych U.**, Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., Solskii I., Vasylechko L., Haiduchok V., Ubizskii S., Vakiv M. The spatial distribution of metal ions (Cu, Fe, Co) incorporated into LiNbO<sub>3</sub> crystal during high temperature annealing // *Electronics and Applied Physics: Proceedings of the XII International Conference (19-22 October 2016, Kyiv)*. – C.144 – 145.

35. **Yakhnevych U.**, Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., Solskii I., Vasylechko L., Haiduchok V., Ubizskii S., Vakiv M. The peculiarities of metal (Cu, Fe, Co)

ions incorporation in lithium niobate crystal during high temperature annealing // *Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції “Фізико – технологічні проблеми передавання, обробки та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах”*. - Чернівці: Місто. , **2016**,– P.265 – 266.

36. **Yakhnevych U.**, Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., Solskii I., Vasylechko L., Haiduchok V., Ubizskii S., Vakiv M. The spatial distribution of copper ions incorporated into LiNbO<sub>3</sub> crystals during high temperature annealing // *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2016)*, 24-27 August, **2016**, Lviv, Ukraine. – P.636.

37. **Yakhnevych U.**, Sugak D., Syvorotka I., Buryy O., Martynyuk N., Sugak Y., Yatsenko A., Solskii I., Ubizskii S. Spatial distribution of LiNbO<sub>3</sub> single crystals coloration after redox high-temperature treatment // *International Conference on Defects in Insulating Materials (ICDIM-19): Abstracts* (July 10-16, **2016**, Lyon, France).– P.43.




НАУКОВО-ВИРОБНИЧЕ ПІДПРИЄМСТВО «ЕЛЕКТРОН-КАРАТ» –  
ДОЧІРНЕ ПІДПРИЄМСТВО ПРАТ «КОНЦЕРН-ЕЛЕКТРОН»

код ЄДРПОУ: 23273999  
IBAN: UA11339500000026005910624003  
у АТ «ТАСКОМБАНК»  
МФО 339500, ІПН 232739913050

79031, Україна, м. Львів, Стрийська, 202  
тел.: 032-263-10-65, тел./факс: 032-294-97-35  
www.carat.electron.ua;  
e-mail: office@carat.electron.ua

« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Генеральний директор НВП «Електрон-  
Карат» ДП ПРАТ «Концерн-Електрон»  
д.т.н., проф.  М.М. Ваків



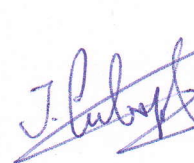
### АКТ ВИКОРИСТАННЯ

результатів дисертаційної роботи «Модифікації кристалів  $\text{LiNbO}_3$  шляхом термічних обробок у присутності іонів металів для пристроїв мікро- та наносистемної техніки» аспірантки кафедри напівпровідникової електроніки Національного університету «Львівська політехніка» Яхневич Уляни Володимирівни, представленої на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Цим Актом підтверджуємо використання низки результатів дисертаційної роботи аспірантки У.В. Яхневич на науково-виробничому підприємстві «Електрон-Карат» у ході виконання науково-технічних розробок та досліджень оксидних кристалічних матеріалів. А саме:

- методика дифузійного легування оксидних кристалів з використанням у якості джерела дифузії дрібнодисперсних порошоків оксидів металів. Методика була застосована у ході науково-технічних досліджень створення модифікованих дифузійною металів шарів ніобату літію для піроелектричних елементів;
- методика з'єднання монокристалічних елементів з ніобату літію, поверхні яких мають різну полярність, шляхом дифузії іонів міді. Методика була застосована для створення біморфних структур у ході досліджень можливості їх використання як активних елементів п'єзоелектричних актуаторів та інших пристроїв функціональної електроніки;
- методологія досліджень профілів просторових змін фізико-хімічних властивостей (оптичних, структурних, механічних) оксидних кристалічних гетероструктур у області інтерфейсу, в основі якої лежить сканування зондом вимірювального приладу вздовж ліній, перпендикулярних до міжфазних меж, коли сам зонд діє в напрямку, перпендикулярному до напрямку дифузії чи вирощування. Методологія була застосована для визначення глибин дифузії та товщини перехідних шарів у технологічних експериментах з отримання оксидних кристалічних гетероструктур методами дифузії металів та рідинно-фазної епітаксії.

Начальник відділу НВП «Електрон-Карат»



І.І. Сиворотка



“Затверджую”

Проректор з науково-педагогічної  
роботи Національного університету  
“Львівська політехніка”



Давидчак О.Р.

« 08 » 2021 р.

### АКТ

про використання результатів дисертації аспірантки  
Яхневич Уляни Володимирівни «Модифікації кристалів  $\text{LiNbO}_3$  шляхом термічних  
обробок у присутності іонів металів для пристроїв мікро- та наносистемної техніки»  
представленої на здобування наукового ступеня доктора філософії  
у навчальному процесі кафедри напівпровідникової електроніки

Комісія в складі: голова комісії – директор Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету “Львівська політехніка” Стрихалюк Б.М. та члени комісії – зав. кафедрою НПЕ професор Дружинін А.О., професор кафедри НПЕ Островський І.П., професор кафедри НПЕ Убізький С.Б. складала даний акт про те, що результати дисертації аспірантки Яхневич У.В. «Модифікації кристалів  $\text{LiNbO}_3$  шляхом термічних обробок у присутності іонів металів для пристроїв мікро- та наносистемної техніки» використовуються у навчальному процесі на кафедрі напівпровідникової електроніки Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки під час викладання (лекційний матеріал, лабораторні та практичні заняття) дисциплін, що входять до навчального плану підготовки бакалаврів, магістрів та аспірантів за спеціальністю 153 – «Мікро- і наносистемна техніка», а саме:

- представлений у дисертації підхід до визначення характеристик актюаторів точного переміщення використовується в курсі «Прикладні програми електроніки» (бакалаврський рівень підготовки) на лабораторних заняттях з моделювання пристроїв електроніки у програмному пакеті COMSOL;
- нові знання про фізичні основи технологій створення матеріалів для активних елементів сучасних електронних систем, зокрема стосовно можливостей їх дифузійної модифікації, використовуються в лекційних заняттях з курсу „Матеріали та елементи лазерних медичних систем та детекторів радіації” (магістерський рівень підготовки);
- нові знання щодо особливостей перебігу дифузії металів у кристалі  $\text{LiNbO}_3$  використовуються в лекційних заняттях з курсу „Моделі явищ перенесення” (аспіранти).

Голова комісії  
Директор ІТРЕ, к.т.н., доц.

Стрихалюк Б.М.

Члени комісії:

Зав. кафедрою НПЕ, д.т.н., проф.

Дружинін А.О.

Професор кафедри НПЕ, д.т.н., проф.

Островський І.П.

Професор кафедри НПЕ, д.ф.-м.н., проф.

Убізький С.Б.





“Затверджую”

Проректор з наукової роботи  
Національного університету  
“Львівська політехніка”

Демидов І.В.

2021 р.

### АКТ

про використання результатів дисертації аспірантки  
Яхневич Уляни Володимирівни «**Модифікації кристалів  $\text{LiNbO}_3$  шляхом термічних обробок у присутності іонів металів для пристроїв мікро- та наносистемної техніки**»  
представленої на здобування наукового ступеня доктора філософії  
при виконанні науково-дослідної роботи ДБ/МЕЖА кафедри напівпровідникової  
електроніки Національного університету «Львівська політехніка»

Комісія в складі: голова комісії – начальник науково-дослідної частини к.т.н. Небесний Р.В. та члени комісії – керівник НДР ДБ/МЕЖА професор кафедри НПЕ д.ф.-м.н. Убізський С.Б., завідувачка відділу науково-організаційного супроводу наукових досліджень к.т.н. Лазько Г.В. та начальниці планово-фінансової групи Чулой Т.М. цим актом підтверджують, що результати дисертації аспірантки Яхневич У.В. «Модифікації кристалів  $\text{LiNbO}_3$  шляхом термічних обробок у присутності іонів металів для пристроїв мікро- та наносистемної техніки» використано при виконанні науково-дослідної роботи ДБ/МЕЖА «Роль дефектів, дифузійних процесів та зовнішніх впливів у формуванні оксидних гетерогенних систем для функціональної електроніки» № державної реєстрації 0118U000273.

В результаті досліджень, виконаних аспіранткою Яхневич У.В.:

- відпрацьовано методологію, в основі якої лежить підхід до вивчення просторових змін фізико-хімічних властивостей матеріалів за допомогою оптичного (спектрофотометрія, мікрораманівське розсіювання) сканування вздовж ліній, перпендикулярних до міжфазних меж, і в напрямку, перпендикулярному до напрямку дифузії. Ця методологія може бути застосована в подальшому для вивчення просторових змін фізико-хімічних властивостей інших матеріалів.
- показано, що величини піроелектричних коефіцієнтів у дифузійних шарах кристалів  $\text{LiNbO}_3$ , підданих термообробці у присутності іонів міді та заліза, збільшуються, що відкриває шлях до позитивної модифікації піроелектричних властивостей кристалів ніобату літію. Цей результат також може бути використаний для зменшення спонтанної поляризації поблизу інтерфейсів, що поліпшить характеристики пристроїв.
- на основі експериментальних досліджень процесів дифузії металів та математичного моделювання п'єзоелектричних властивостей створено діючий макет актуатора точного позиціонування на основі бідоменного активного елемента, виготовленого шляхом з'єднання дифузією міді двох кристалічних пластин ніобату літію з антиколінеарними векторами поляризації.

Голова комісії  
Начальник НДЧ, к.т.н..

Небесний Р.В.

Члени комісії:

Зав. кафедрою НПЕ, д.т.н., проф.

Дружинін А.О.

Завідувачка відділу науково-організаційного  
супроводу наукових досліджень к.т.н.

Лазько Г.В.

Начальниця планово-фінансової групи

Чулой Т.М.