

УДК 66.091:548.55:546.34'882

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ И ЭРБИЕМ

© 2021 г. С. М. Маслбоева¹, *, И. Н. Ефремов¹, И. В. Бирюкова¹,
Н. А. Теплякова¹, М. Н. Палатников¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: sofia_masloboeva@mail.ru

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.

После доработки 20.02.2021 г.

Принята к публикации 01.03.2021 г.

Предложен способ получения легированных цинком и эрбием монокристаллов ниобата лития, основанный на использовании шихты, которая синтезирована из прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zn:Er}$ и Li_2CO_3 . Исследования выращенных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ методами экспресс-оценки по количеству центров рассеяния, пьезоакустики, фотоиндуцированного рассеяния света и лазерной коноскопии показали их высокое оптическое качество. Разработанные технологические подходы направлены на создание функциональных материалов с принципиально новыми характеристиками для электроники, акустоэлектроники, интегральной, квантовой и лазерной оптики.

Ключевые слова: монокристалл ниобата лития, легирование, плотность микродефектов, пьезомодуль, фотоиндуцированное рассеяние света, лазерная коноскопия

DOI: 10.31857/S0002337X21070113

ВВЕДЕНИЕ

К важнейшим сегнетоэлектрическим, нелинейно-оптическим, пироэлектрическим и пьезоэлектрическим материалам относится ниобат лития (LiNbO_3) [1–4]. Легирование его разнообразными элементами (редкими землями, щелочноземельными и переходными металлами и др.) позволяет существенно изменить свойства LiNbO_3 [5–7] и расширить области его применения. Известно [8], что эффект фоторефракции и фотоиндуцированное рассеяние света обуславливают сильную деструкцию лазерного луча в кристалле ниобата лития и являются мешающими факторами для генерации и преобразования излучения кристаллом. По этой причине исследования, направленные на оптимизацию фоторефрактивных свойств кристалла LiNbO_3 , актуальны для создания материалов с заданными характеристиками.

Важной научной и практической задачей является создание новых материалов на основе ниобата лития, легированных одновременно несколькими примесями. Цель таких исследований заключается в поиске эффективных способов контролируемого изменения структуры кристаллов для улучшения их электрооптических и нелинейно-оптических свойств, повышения стойкости к оптическому повреждению. К настоящему времени известно до-

статочно ограниченное число работ, посвященных изучению свойств кристаллов LiNbO_3 двойного легирования [9–17]. При этом авторы исследуют кристаллы, выращенные из шихты, полученной методом твердофазного синтеза [18]. Однако выращивание в этом случае оптически однородного кристалла с достаточно высокой концентрацией допирующей примеси представляет собой сложную задачу. Для получения кристаллов LiNbO_3 двойного легирования интерес представляет разработанный авторами [19] метод гомогенного легирования.

Функционирование аппаратуры, на которой базируются современные оптоэлектронные и телекоммуникационные технологии, во многом связано с кристаллами ниобата лития. В частности, они широко применяются в сотовой связи и для сверхбыстрого интернета. К кристаллам, используемым для подобных приложений, предъявляются весьма высокие требования по оптической однородности и стойкости к оптическому повреждению. Известно, что легирование кристаллов ниобата лития нефоторефрактивными примесями (Zn , Mg , Sc ...) приводит к заметному повышению их оптической стойкости. В то же время, кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ используются как материал для оптических усилителей в волокон-

но-оптических линиях связи. Повышение оптической стойкости такого материала при солегировании с получением кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ позволяет усиливать более мощное оптическое излучение без искажения сигнала, что, соответственно, приводит к увеличению объема передаваемой по оптоволокну информации.

Цель настоящей работы заключалась в разработке способа получения оптически однородных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ из шихты, синтезированной с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zn:Er}$ и карбоната лития; исследованиях свойств выращенных кристаллов методами экспресс-оценки их качества, пьезоакустики, фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) и лазерной коноскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Шихту $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ (5.5 мол. % Zn, 1.0 мас. % Er) для выращивания методом Чохральского кристаллов ниобата лития синтезировали в соответствии с технологической схемой, приведенной на рис. 1.

В исследованиях использован высокочистый ниобийсодержащий раствор состава (г/л): Nb_2O_5 – 142.8, F^- – 139.7, который получен путем растворения Nb_2O_5 (“ос. ч.”) в HF (“ос. ч.”). Из исходного раствора аммиачным осаждением с последующей трехкратной промывкой деионизированной водой при соотношении твердой фазы к жидкой $T : Ж = 1 : 4$ получали высокочистый гидроксид ниобия. При осаждении поддерживали pH 8 с целью снижения во влажных осадках содержания катионов NH_4^+ , образующих с цинком хорошо растворимые аммиачные комплексы [20]. После сушки при 90°C гидроксида (влажностью ~65%) смешивали с азотнокислыми растворами Zn и Er заданной концентрации. Перемешивание осуществляли в течение 3 ч. Осадок отделяли фильтрацией от раствора, промывали один раз деионизированной водой при соотношении $T : Ж = 1 : 1.5$, сушили при 140°C и прокаливали при 1000°C в течение 3 ч. Гранулированную шихту конгруэнтного состава синтезировали из предварительно гомогенизированной смеси прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zn:Er}$ и Li_2CO_3 (“ос. ч.”) путем ее термической прокалки в камерной печи при $\sim 1250^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Растворы $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ готовили растворением оксидов ZnO (“ос. ч.”) и Er_2O_3 (“ос. ч.”) в HNO_3 (“ос. ч.”).

Концентрации легирующих примесей (Zn, Er) в прекурсор и шихте определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) на приборе Спектроскан МАКС-GV. Количественное содержание ниобия в исходном растворе и шихте ниобата лития (после ее перевода в раствор) определяли гравиметрическим методом,

фторид-ионов – потенциометрическим на иономере ЭВ-74 с F-селективным электродом ЭВЛ-1М3. Фтор в легированной шихте $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ определяли методом пирогидролиза, концентрацию катионных примесей (Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Ta, Mo, Sn, Pb) – методом спектрального анализа на приборе ДФС-13, а содержание Li в шихте $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Рентгенофазовый анализ прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zn:Er}$ и шихты $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ проводили на дифрактометре ДРОН-2 со скоростью движения счетчика 2 град/мин (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор).

Монокристаллы ниобата лития $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ были выращены в направлении [001] методом Чохральского из платиновых тиглей диаметром 80 мм на воздухе на ростовой установке индукционного типа “Кристалл 2”. Исследование условий кристаллизации сильно легированных кристаллов ниобата лития с измерением температурных градиентов на фронте кристаллизации было проведено в работе [21]. Результаты, полученные в работе [21], позволили разработать конструкцию теплового узла, обеспечивающую осевой температурный градиент вблизи поверхности расплава ~ 3 град/мм и протяженную изотермическую область при $t = 1210^\circ\text{C}$ в зоне послеростового отжига монокристалла ниобата лития после подъема его в платиновый экран. Иные технологические параметры выращивания кристаллов подбирали экспериментально исходя из необходимости сохранения плоского фронта кристаллизации. При этом скорость перемещения составляла 0.8 мм/ч, скорость вращения – 14 об./мин.

Для снятия термоупругих напряжений кристаллы подвергали термической обработке при $t = 1240^\circ\text{C}$ в течение 24 ч в высокотемпературной отжиговой печи “Лантан”, а затем для определения концентрации легирующих примесей в кристалле срезали пластины из верхней (конус) и нижней (торец) цилиндрической части були. Содержание эрбия анализировали методом РФС, а цинка – методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Analyst 400. Оставшуюся часть були монодоменизировали посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига путем приложения постоянного тока при охлаждении образцов в температурном интервале $1241\text{--}800^\circ\text{C}$.

Оптическое качество выращенных кристаллов оценивали по количеству центров рассеяния. Степень их монодоменистности, пьезоэлектрический модуль d_{333} определяли по методикам и на установках, описанных в работе [22].

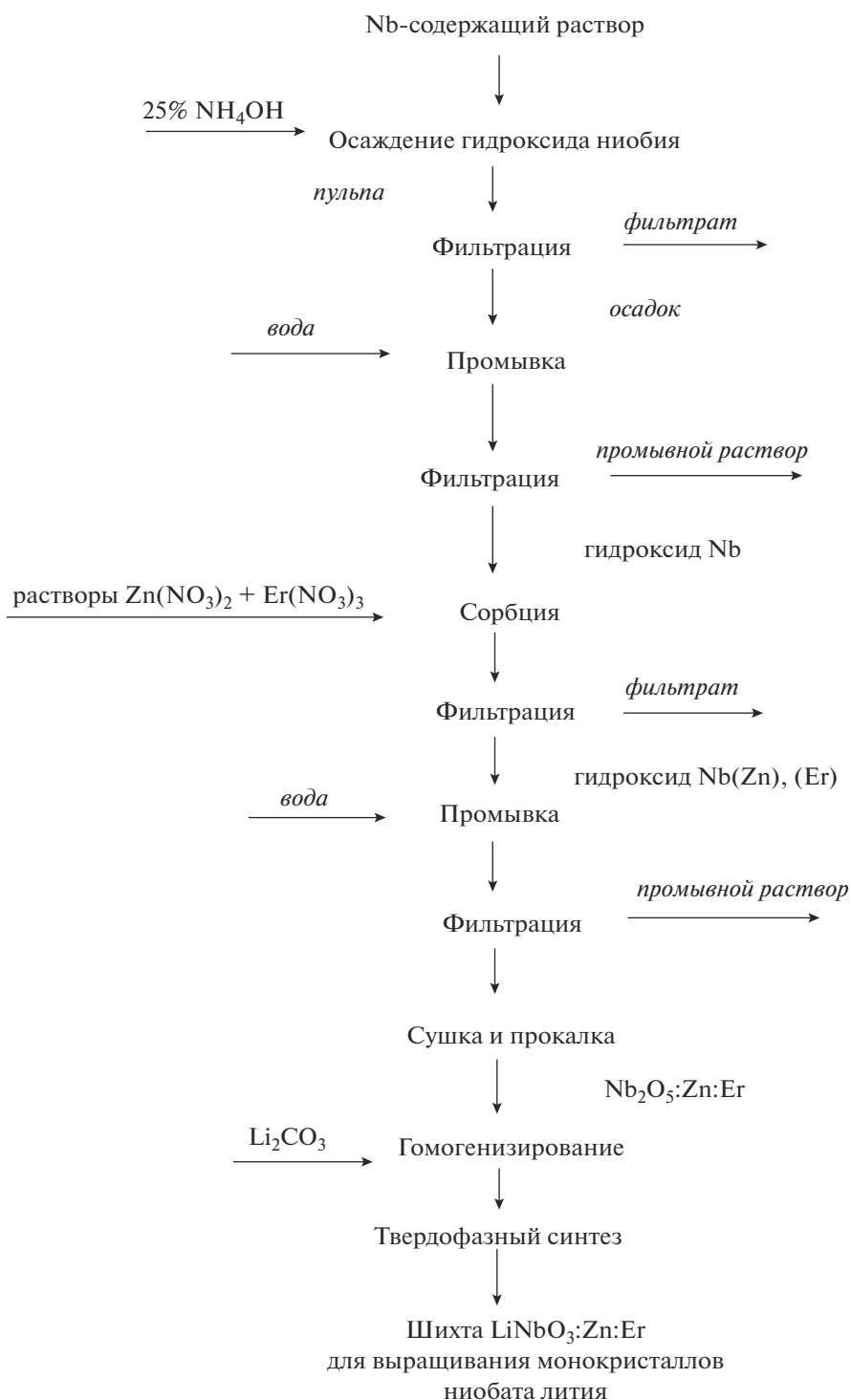


Рис. 1. Технологическая схема получения однофазной легированной цинком и эрбием шихты ниобата лития.

В экспериментах по ФИРС применяли лазер MLL-100 на иттрий-алюминиевом гранате с длиной волны 514.5 нм. Исследуемый образец ставили на пути хода лазерного луча таким образом, чтобы волновой вектор световой волны был направлен вдоль оси Y – по нормали к входной грани кристал-

ла, а вектор напряженности электрического поля световой волны E был параллелен оси z , совпадающей с направлением полярной оси кристалла ниобата лития P_z . В такой геометрии рассеяния эффект фоторефракции для кристалла LiNbO_3 проявляется наиболее ярко. Для получения коноскопиче-

Таблица 1. Концентрации цинка и эрбия в прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}:\text{Er}$ и шихте $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$ (заданные значения концентраций в шихте, мас. %: $[\text{Zn}] = 2.44$, $[\text{Er}] = 1.0$)

С в прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}:\text{Er}$, мас. %		С в шихте $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$, мас. %	
Zn	Er	Zn	Er
2.70	1.069	2.48	0.98

ских картин больших размеров применяли метод лазерной коноскопии [23, 24]. Использовали излучение лазера MLL-100 ($\lambda = 514.5$ нм), $P = 1$ и 90 мВт. При проведении коноскопического эксперимента кристаллический образец устанавливали на подвижной двухкоординатной оптической подставке, что позволяло просканировать всю плоскость входной грани лазерным лучом и получить множество коноскопических картин, соответствующих различным участкам поперечного сечения исследуемого образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из предварительно полученных результатов установлено, что для получения шихты ниобата лития с заданной концентрацией легирующей примеси Zn необходим 3%-ный его избыток по отношению к расчетному количеству. Анализ экспериментальных данных по определению содержания Zn(Er) в шихте LiNbO_3 показал, что легирующая примесь Zn(Er) в пределах допустимых погрешностей метода анализа практически

количественно переходит из азотнокислых растворов Zn(Er) в прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}:\text{Er}$, и ее содержание в $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$ соответствует заданному (табл. 1).

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют, что при заданных концентрациях легирующих примесей прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}:\text{Er}$ не является однофазным. На рентгенограмме образца, прокаленного при 1000°C в течение 3 ч, четко отмечается пик 2.95, соответствующий фазе ZnNb_2O_6 [25], остальные рефлексы совпадают с основной фазой Nb_2O_5 . В то же время данные анализа указывают, что шихта ниобата лития $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$ представляет собой однофазный продукт, соответствующий фазе LiNbO_3 [26].

Для выращивания методом Чохральского монокристаллов ниобата лития, легированных цинком и эрбием, подготовлена партия однофазной шихты $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$ (табл. 1). Результаты ее химического анализа показали, что по содержанию ниобия (62.26 мас. %) и лития (4.38 мас. %) она соответствует шихте конгруэнтного плавления. Концентрация катионных примесей в шихте составляла (мас. %): Mg, Mn, Pb, Ni, Sn, Co, Mo, Cu, V, Cr, Ti, Fe, Al, Zr $< 2 \times 10^{-4}$; Ca, Si $< 1 \times 10^{-3}$; Ta $< 1 \times 10^{-2}$, что позволяет использовать шихту для выращивания легированных кристаллов ниобата лития. Содержание фтора ниже предела чувствительности используемого метода анализа ($F < 1 \times 10^{-3}$ мас. %).

Первый из выращенных монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$ (рис. 2) диаметром 32 мм, длиной цилиндрической части 34 мм, весом 128.3 г был получен из гранулированной гомогенно легированной шихты $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$. Концентрация легирующих компонентов в шихте $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$ и, соответственно, в исходном расплаве составляла: $[\text{Zn}] = 2.48$ мас. % и $[\text{Er}] = 0.98$ мас. % (табл. 1). Второй и третий кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$ диаметром 32 и 30 мм, длиной цилиндрической части 38 и 40 мм, весом 123.7 и 129.3 г соответственно выращивали, добавляя номинально чистую шихту ниобата лития LiNbO_3 к оставшемуся после выращивания предыдущего кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$ плаву, т.е. последовательно разбавляя исходный расплав. При этом на выращивание каждого из трех кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$ расходовалось не более 8% массы расплава.

В табл. 2 представлены данные по содержанию Zn и Er в конусе и торце каждого выращенного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$. Содержание Zn и Er в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$ значительно меньше концентрации легирующих примесей в шихте $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$ и, соответственно, в исходном расплаве (табл. 1 и 2). Для оценки системы расплав–кристалл обычно используют эффективные ко-



Рис. 2. Внешний вид кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.48 мас. %) :Er (0.98 мас. %).

эффиценты распределения K_p , представляющие собой отношение концентрации примеси в кристалле в начальный момент роста к концентрации примеси в расплаве, а также параметр ΔC , характеризующий композиционную однородность кристалла, который определяется как разница концентраций легирующего элемента между конусом и торцом кристалла. Эффективный коэффициент распределения K_p в данной системе расплав–кристалл и для цинка, и для эрбия заметно меньше единицы (табл. 1 и 2). В то же время, наблюдается достаточно однородное распределение легирующих компонентов по длине монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ (табл. 2).

Некоторые принципиальные моменты процессов кристаллизации при выращивании сильно легированных кристаллов ниобата лития ранее были рассмотрены в работах [27, 28]. Если K_p для сильно легированных кристаллов LiNbO_3 является функцией электронного строения легирующего элемента, то для параметра ΔC ситуация не столь однозначна. Параметр ΔC для всех исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ имеет весьма малую величину, сопоставимую с погрешностью метода определения концентрации примеси (табл. 2). Это показывает высокую концентрационную однородность распределения примеси вдоль оси роста кристалла при заметно меньшем единицы K_p .

Объяснение данного факта может быть следующим. При введении легирующего элемента состав расплава ниобата лития перестает быть конгруэнтным. Это, в частности, означает, что спектр вариаций ионных комплексов в расплаве по структуре и компонентам сильно увеличивается. Захват расплава происходит в ограниченной зоне вблизи фронта кристаллизации, имеющей постоянную температуру. Следовательно, кристаллизоваться будут те ионные комплексы, для которых эта температура является солидусной (T_{c1}), естественно с учетом некоторого переохлаждения. По мере расходования части объема расплава в оставшемся расплаве при $K_p < 1$ концентрация цинка и эрбия будет увеличиваться и, соответственно, изменится соотношение концентраций различных ионных комплексов. При этом доля комплексов, для которых солидусной температурой является температура T_{c1} , изменится, она станет меньше. Так будет продолжаться до тех пор, пока система не достигнет некоторого критического состояния, при котором концентрация комплексов с солидусной температурой T_{c1} будет недостаточной для роста кристалла с постоянной концентрацией примеси. Это ограничивает долю расплава, которую можно кристаллизовать с получением композиционно однородного кристалла. В нашем случае получить композиционно однородные кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ можно, если кристаллизуется не более 8% массы расплава. По достижении опи-

Таблица 2. Концентрация цинка и эрбия в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$

Кристалл	Проба	Zn, мас. %	Er, мас. %
1	Конус	1.66	0.77
	Торец	1.68	0.78
2	Конус	1.7	0.85
	Торец	1.68	0.82
3	Конус	1.51	0.78
	Торец	1.55	0.76

санного критического состояния дальнейшее поведение системы может быть различным: от существенного изменения концентрации примеси в кристалле вдоль оси роста до ячеистого роста и кристаллизации фазы другого состава [27, 28].

На условия достижения такого критического состояния, а значит, на размеры кристалла с постоянной концентрацией примеси по всему объему, влияет множество факторов. Это состав расплава, термодинамика исходных компонентов, графическим выражением которых является диаграмма состояния, структура расплава, состоящего из ионных комплексов с различными термодинамическими и кинетическими характеристиками и даже технические возможности системы управления и контроля ростового процесса [27, 28]. Из приведенных выше рассуждений однозначно следует, что методом Чохральского можно вырастить кристаллы легированного ниобата лития с равномерным распределением примеси по объему при кристаллизации лишь вполне определенной части расплава [27, 28].

Более высокое содержание цинка и эрбия в кристалле 2 (табл. 2), по-видимому, может быть связано, с одной стороны, с возможностью увеличения K_p при снижении концентрации легирующих компонентов в расплаве (после добавления номинально чистой шихты LiNbO_3) [28, 29]. С другой стороны, добавление после выращивания кристалла 1 к расплаву, полученному из гомогенно легированной шихты, номинально чистой шихты LiNbO_3 однозначно приводит к изменению структуры ионных комплексов. Причем коэффициент распределения примеси K_p при кристаллизации таких комплексов в общем случае может быть выше, чем комплексов с солидусной температурой T_{c1} , которые обеспечивали рост кристалла 1 при кристаллизации исходного расплава.

Результаты оценки оптического качества монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ по количеству центров рассеяния, обусловленных дефектами структуры и внутренними напряжениями, возникающими в процессе роста и последующей технологической обработки, а также наличием примесных катионов, показали полное отсутствие как протяженных оп-

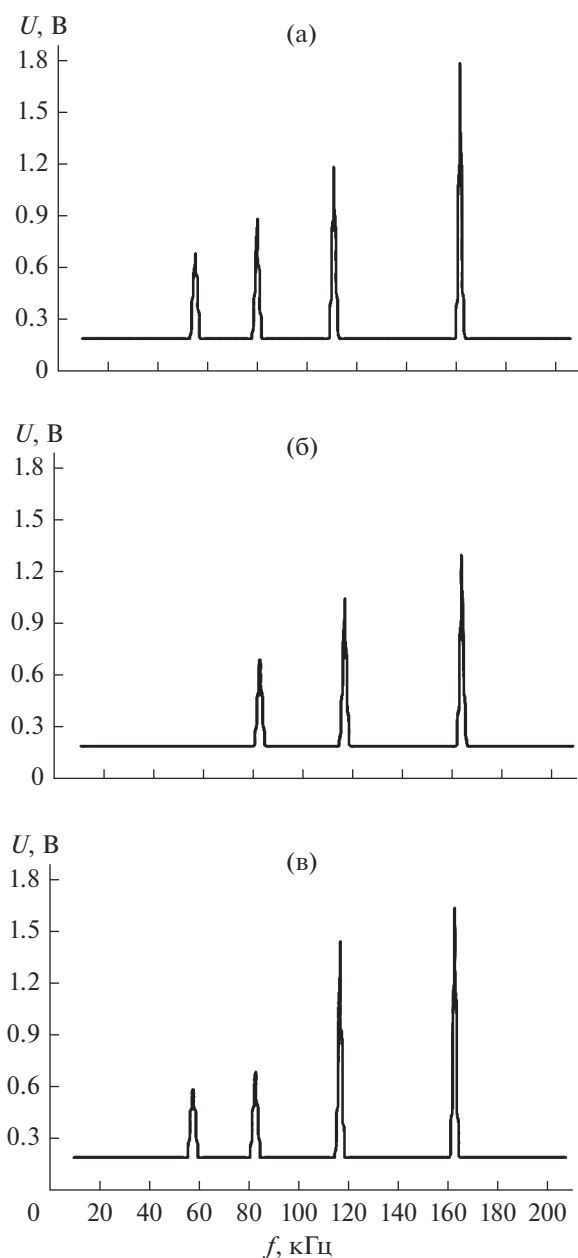


Рис. 3. АЧХ низкочастотной части спектра исследуемых кристаллов ниобата лития: а – кристалл 1, б – 2, в – 3.

тических дефектов, так и каких-либо микро- или мезодефектов. Непрерывное сканирование лазерным лучом также не выявило оптических дефектов во всем объеме исследуемых кристаллов.

Оценка монодоменности кристаллов осуществлялась пьезоакустическим методом [22]. Для монокристаллов ниобата лития z -ориентации характерно наличие одного основного и одного побочного пиков электроакустического резонанса. Из полученных амплитудно-частотных характеристик (АЧХ) исследуемых кристаллов (рис. 3) установ-

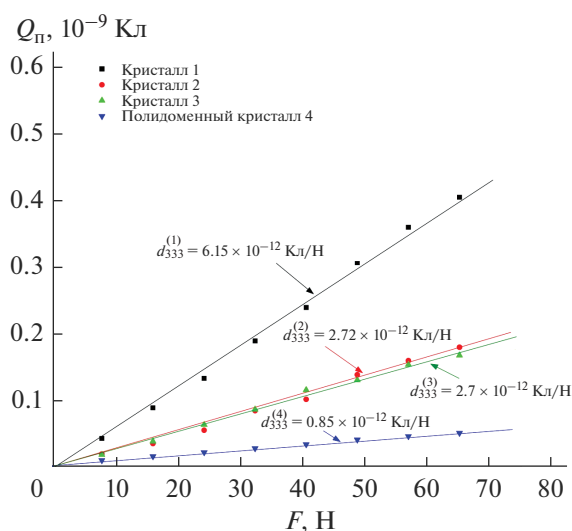


Рис. 4. Зависимости $Q_{\text{п}}(F)$ для кристаллов 1–3 после монодоменизации и для полидоменного кристалла 4.

лено, что во всех случаях амплитуда пика главного резонанса примерно в девять раз превышала фоновое значение. В кристаллах 1, 2 и 3 основной пик (главный резонанс) наблюдался на частотах 163.5, 163.9, 163.5 кГц соответственно. В то же время в кристалле 1 (рис. 3а) имелись еще три второстепенных пика на частотах 56.0, 81.1 и 112.5 кГц, в кристалле 2 (рис. 3б) – два второстепенных пика на частотах 82.7 и 116.8 кГц, в кристалле 3 (рис. 3в) – три второстепенных пика на частотах 57.8, 83.2 и 117.0 кГц. Полученные пьезоакустические результаты свидетельствуют о том, что после проведения процесса монодоменизации кристаллы достигли достаточно высокой степени униполярности. В то же время присутствие на графиках АЧХ двух или трех второстепенных резонансов значительной амплитуды свидетельствует о наличии в образцах остаточной доменной структуры.

Для подтверждения этого факта было проведено исследование статического пьезоэлектрического эффекта кристаллов. В соответствии с методикой [22] были построены графики зависимости величины поляризационного заряда $Q_{\text{п}}$ от силы F (рис. 4), на основе которых рассчитаны компоненты пьезомодуля d_{333} для каждого кристалла: $d_{333}^{(1)} = 6.15 \times 10^{-12}$ Кл/Н, $d_{333}^{(2)} = 2.72 \times 10^{-12}$ Кл/Н, $d_{333}^{(3)} = 2.7 \times 10^{-12}$ Кл/Н. Для сравнения на рис. 4 представлены также результаты измерений величины $Q_{\text{п}}$ монокристалла 1 до проведения процесса монодоменизации (кристалл 4). Расчетное значение компоненты пьезомодуля в этом случае составило всего $d_{333} = 0.85 \times 10^{-12}$ Кл/Н.

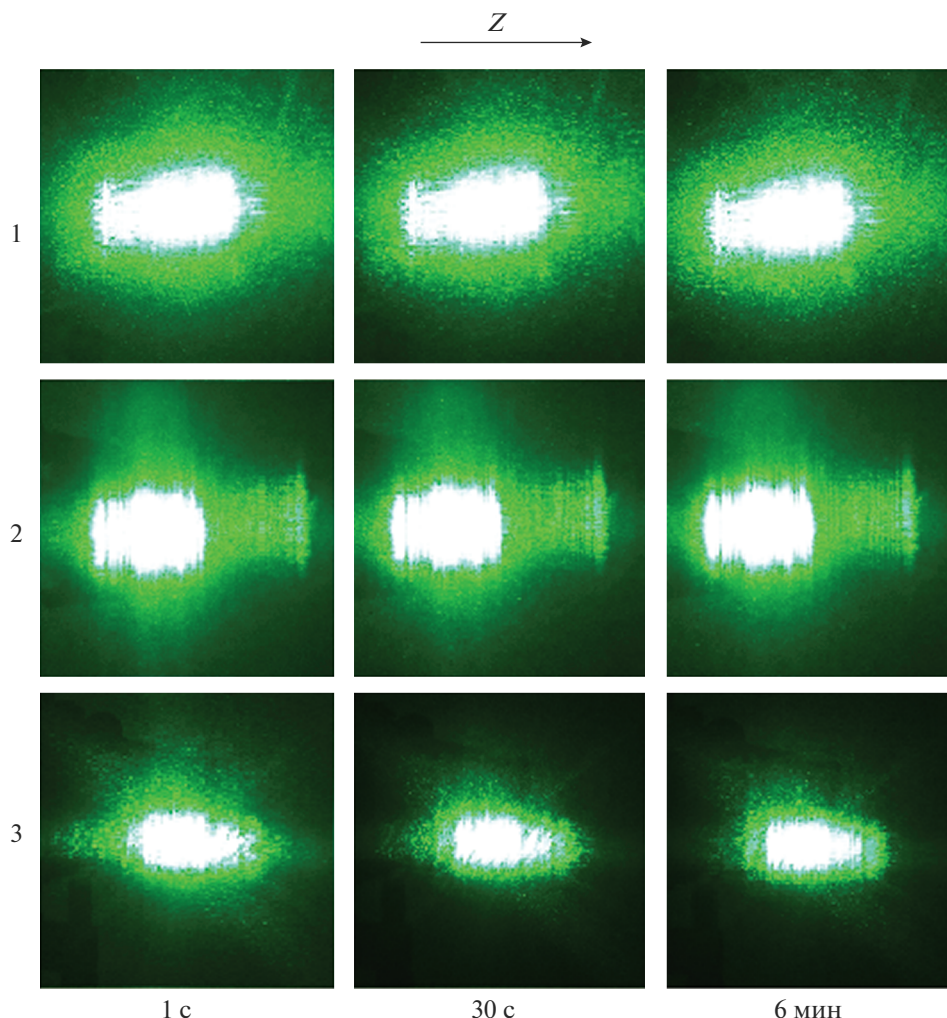


Рис. 5. Картины ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ 1–3 после лазерного воздействия в течение 1 с, 30 с, 6 мин ($\lambda = 532$ нм, $P = 160$ мВт).

Известно [30], что для монокристалла ниобата лития значения пьезомодуля $(d_0)_{333}$ находятся в интервале $(8-12) \times 10^{-12}$ Кл/Н. Как видно, значения компоненты пьезомодуля исследуемых кристаллов не входят в диапазон указанных значений. Таким образом, полученные результаты согласуются с данными измерений АЧХ и свидетельствуют лишь о частичной монокристаллическости рассматриваемых кристаллов. Исходя из вышесказанного можно сделать вывод, что стандартные разработанные ранее режимы монокристаллизации легированных двумя примесями (например, Zn и Mg) кристаллов ниобата лития не подходят для случая двойного легирования цинком и эрбием. Для достижения более высокой степени монокристаллическости кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ необходима корректировка режимов монокристаллизации.

На рис. 5 представлены временные зависимости картин ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Er:Zn}$. Вид

спекл-структуры индикатрисы ФИРС характерен для кристаллов ниобата лития. И все же для кристаллов разного состава, выращенных разными способами, спекл-структура ФИРС имеет свои тонкие особенности, по которым можно исследовать структуру, микро- и макрооднородность кристаллов. Из рис. 5 видно, что даже после воздействия лазерным излучением мощностью 160 мВт в течение 6 мин фоторефрактивный отклик отсутствует, индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только рассеяние на статических структурных дефектах. Полученные результаты указывают на то, что данные кристаллы ниобата лития перспективны в качестве нелинейно-оптических материалов с низким эффектом фоторефракции и малым уровнем ФИРС, т.е. с незначительной деформацией лазерного луча.

Оптическое качество выращенных кристаллов контролировали наглядным и доступным методом лазерной коноскопии, дающим информацию

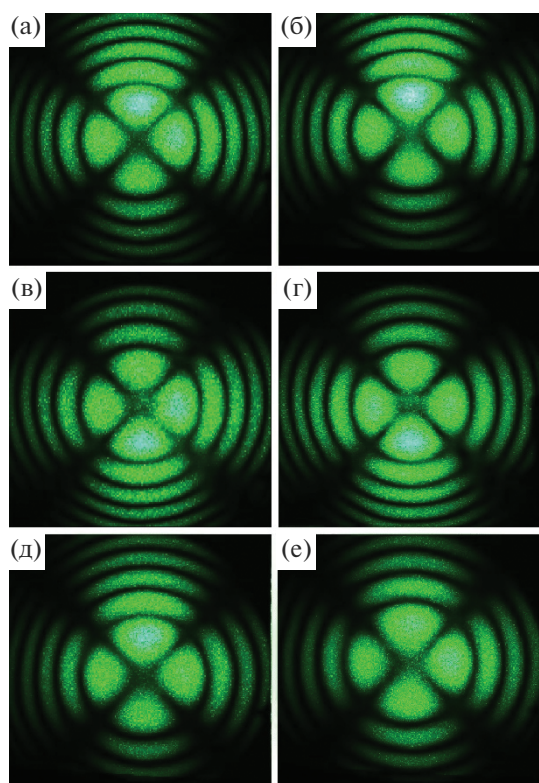


Рис. 6. Коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ (пластины 1 мм): а, б – кристалл 1; в, г – кристалл 2; д, е – кристалл 3 ($\lambda = 532$ нм, $P = 90$ мВт).

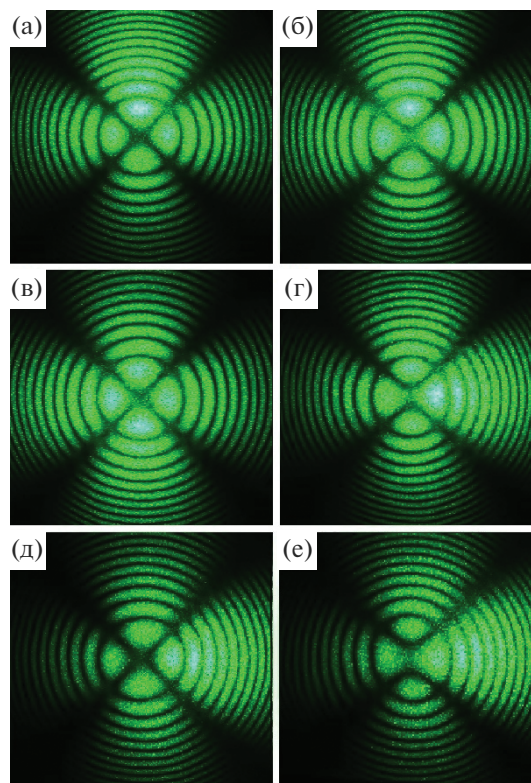


Рис. 7. Коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ (пластины 3 мм): а, б – кристалл 1; в, г – кристалл 2; д, е – кристалл 3 ($\lambda = 532$ нм, $P = 90$ мВт).

о строении, оптических свойствах, ориентации кристалла, а также наличии в нем различного рода дефектов [24, 31].

Были зарегистрированы коноскопические картины исследованных кристаллов при возбуждении излучением лазера MLL-100 малой (1 мВт) и большой (90 мВт) мощностей. При воздействии излучения мощностью 1 мВт коноскопические картины отражают состояние дефектности кристалла в отсутствие эффекта фоторефракции. При возбуждении излучением лазера мощностью 90 мВт в коноскопических картинах проявляются как собственная дефектность кристалла (определяемая составом и условиями выращивания), так и дефектность, наведенная лазерным излучением. Поскольку для изученных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ не был обнаружен фоторефрактивный отклик, то и на коноскопических картинах, полученных при увеличении мощности лазерного излучения, отсутствовали дополнительные аномалии (рис. 6, 7). На рис. 6, 7 приведены коноскопические картины пластин толщиной 1 и 3 мм при мощности излучения 90 мВт.

Результаты лазерного сканирования по плоскости входной грани исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ показывают наличие коноскопических картин двух видов: соответствующих одно-

осным кристаллам (рис. 6а, 6в, 6д; рис. 7а, 7в, 7д) и кристаллам с аномальной двуосностью (рис. 6б, 6г, 6е; рис. 7б, 7г, 7е). Коноскопические картины на рис. 6а, 6в, 6д и 7а, 7в, 7д имеют круговую симметрию, при которой черный “мальтийский крест” сохраняет целостность в центре поля зрения, а изохромы представляют собой концентрические окружности с центром в точке выхода оптической оси. Именно такой вид коноскопических картин свидетельствует об оптической однородности образцов и хорошем оптическом качестве. Коноскопические картины на рис. 6б, 6г, 6е и 7б, 7г, 7е содержат незначительные признаки аномальной оптической двуосности, при которой появляются деформация в центре черного “мальтийского креста” в виде просветления и смещение от центра фрагментов креста в направлении, соответствующем направлению деформации оптической индикатрисы кристалла. Изохромы приобретают слабую эллиптичность, сохраняя правильную геометрическую форму. Необходимо отметить, что в ряду исследованных кристаллов 1–3 признаки имеющейся слабой оптической двуосности усиливаются, что особенно заметно на коноскопических картинах пластин толщиной 3 мм (рис. 7б, 7г, 7е).

Таким образом, полученные результаты показывают, что в исследованных кристаллах

LiNbO₃:Zn:Er отсутствует фоторефрактивный отклик, индикатриса ФИРС не раскрывается при воздействии лазерного излучения мощностью 160 мВт. Кристаллы по результатам лазерной коноскопии обнаруживают достаточно хорошее оптическое качество. Присутствующие на коноскопических картинах всех кристаллов незначительные признаки аномальной оптической двуосности могут быть связаны с флуктуациями состава в сечении кристалла, фиксируемыми при прохождении лазерного луча через объем кристаллического образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана технологическая схема получения прекурсора Nb₂O₅:Zn:Er заданного состава, используемого при синтезе шихты LiNbO₃:Zn:Er, содержащей (мас. %): [Zn] = 2.48, [Er] = 0.98. Подтверждена однофазность шихты и соответствие по регламентированным примесям техническим условиям, позволяющим выращивать из нее методом Чохральского кристаллы ниобата лития.

На основе экспресс-оценки оптического качества кристаллов LiNbO₃:Zn:Er, полученных из этой шихты, а также путем разбавления плава нелегированной шихтой LiNbO₃, установлено, что микродефекты в объеме кристалла отсутствуют. Значения пьезомодуля выращенных кристаллов LiNbO₃:Zn:Er свидетельствуют о неполной их монокристаллическости, что требует дальнейшей отработки режимов их монокристаллизации.

Результаты исследования оптических характеристик кристаллов LiNbO₃:Zn:Er однозначно подтвердили их высокое оптическое качество.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lines M.E., Glass A.M.* Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford: Clarendon, 1977. 680 p.
2. *Кузьминов Ю.С.* Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
3. *Volk T., Wohleke M.* Lithium Niobate. Defects, Photo-refraction and Ferroelectric Switching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
4. *Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т.* Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
5. *Stoffel M., Rinnert H., Kokanyan E., Demirkhanyan G., Demirkhanyan H., Aillerie M.* Green Up-Converted Luminescence in (Er³⁺-Yb³⁺) Co-Doped LiNbO₃ Crystals // Opt. Mater. 2016. V. 57. P. 79–84. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.04.013>
6. *Munoz I.C., Landavazo M.A., Brown F., Cruz-Zaragoza E., Alvarez-Montano V.E., Meléndrez-Amavizca R., Gil-Tolano I., Tánori-Córdova J.* Synthesis and Thermoluminescence of Erbium-Activated Lithium Niobate // Appl. Radiat. Isot. 2018. V. 142. P. 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.09.020>
7. *Fischer C., Wöhlecke M., Volk T., Rubinina N.* Influence of the Damage Resistant Impurities Zn and Mg on the UV-Excited Luminescence in LiNbO₃ // Phys. Status. Solidi. A. 1993. V. 137. P. 247.
8. *Максименко В.А., Сюй А.В., Карпец Ю.М.* Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 96 с.
9. *Yang C., Tu X., Wang S., Xiong K., Chen Y., Zheng Y., Shi E.* Growth and Properties of Pr³⁺ Doped LiNbO₃ Crystal with Mg²⁺ Incorporation: A Potential Material for Quasi-Parametric Chirped Pulse Amplification // Opt. Mater. 2020. V. 105. P. 109893. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109893>
10. *Маслобоева С.М., Бирюкова И.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А.* Получение и исследование кристаллов ниобата лития, легированных магнием и цинком // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 6. С. 856–864. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20060100>
11. *Mkhitaryan N., Zaraket J., Kokanyan N., Kokanyan E., Aillerie M.* Electro-Optic Properties of Singly and Doubly Doped Lithium Niobate Crystal by Rare Earth Elements for Optoelectronic and Laser Applications // Eur. Phys. J.: Appl. Phys. 2019. V. 85. P. 30502. <https://doi.org/10.1051/epjap/2019180317>
12. *Xiaolong Y., Guanfeng X., Heping L., Jianguo Z., Xiu W.* Optical Absorption Edge of Mg + Zn: LiNbO₃ // Cryst. Res. Technol. 1996. V. 4. P. 521–527.
13. *Zhang T., Wang B., Ling F.R., Fang Sh.Q., Xu Y.H.* Growth and Optical Property of Mg, Fe Co-Doped Near-Stoichiometric LiNbO₃ Crystal // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 83. P. 350–353.
14. *Fan Y., Xu C., Xia S., Guan C., Cao L., He Q., Jin G.* Growth and Spectroscopic Characterization of Zr:Fe:LiNbO₃ Crystals with Various Li/Nb Ratios // J. Cryst. Growth. 2010. V. 312. P. 1875–1878. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.03.001>
15. *Строганова Е.В., Галуцкий В.В., Налбантов Н.Н., Козин А.С.* Спектрально-люминесцентные характеристики градиентно активированных кристаллов LiNbO₃ с концентрационными профилями ионов Yb³⁺ и Er³⁺ // Автометрия. 2017. Т. 53. № 1. С. 94–99. <https://doi.org/10.15372/AUT20170111>
16. *Zhen X., Wang R., Zheng W., Zhao L., Xu Yu.* Optical Properties of Zn,Er-Codoped Li-rich LiNbO₃ Crystal // Proc. SPIE. Optoelectr., Mater., Devices Commun. 2001. V. 4580. P. 548–550. <https://doi.org/10.1117/12.445013>
17. *Pernas P.L., Hernandez M.J., Ruiz E., Cantelar E., Nevado R., Morant C., Lifante G., Cusso F.* Zn-Vapor Diffused Er:Yb:LiNbO₃ Channel Waveguides Fabricated by Means of SiO Electron Cyclotron Resonance Plasma Deposition // Appl. Surf. Sci. 2000. V. 161. P. 123–134. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00147-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00147-1)
18. *Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т.* Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физи-

- ческих характеристик. Санкт-Петербург: Наука, 2001, 2002 (переиздание). 302 с.
19. Маслובהва С.М., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г., Иваненко Д.В. Методы получения легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов // Изв. СПбГИ(ТУ). 2017. Т. 38(64). С. 34–43.
 20. Маслובהва С.М., Калинин В.Т., Залкинд О.А., Кадырова Г.И., Кузнецов В.Я. Получение пентаоксида ниобия с примесью ионов Zn^{2+} для выращивания монокристаллов ниобата лития // Цв. металлы. 2012. № 5. С. 89–92.
 21. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 241 с.
 22. Маслובהва С.М., Ефремов И.Н., Бирюкова И.В., Палатников М.Н. Получение и исследование монокристалла ниобата лития, легированного бором // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 11. С. 1208–1214.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X2011007X>
 23. Пикуль О.Ю., Алексеева Л.В., Повх И.В., Строганов В.И., Рудой К.А., Толстов Е.В., Криштоп В.В. Особенности оптической системы для создания коноскопических фигур больших размеров // Изв. вузов. Приборостроение. 2004. Т. 47. № 12. С. 53–55.
 24. Pikoul O. Determination of the Optical Sign of a Crystal by a Conoscopic Method // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 955–958.
<https://doi.org/10.1107/S0021889810022375>
 25. Pollard A.J. Note on the System Niobium Oxide–Zinc Oxide // J. Am. Ceram. Soc. 1961. V. 44. № 12. P. 630.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1961.tb11672.x>
 26. Hsu R., Maslen E.N., Boulay D., Ishizawa N. Synchrotron X-ray Studies of $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ // Acta Crystallogr., Sect. B. 1997. V. 53. P. 420–428.
<https://doi.org/10.1107/S010876819600777X>
 27. Макарова О.В., Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Сидоров Н.В. Влияние электронного строения примеси на физические свойства, дефектную структуру и особенности технологии легированных кристаллов ниобата лития // Журн. техн. физики. 2019. Т. 89. № 12. С. 1970–1977.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2019.12.48498.230-18>
 28. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Manukovskaya D.V., Makarova O.V., Aleshina L.A., Kadetova A.V. Concentration Threshold Effect on Properties of Zinc-Doped Lithium Niobate Crystals // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 8. P. 3703–3711.
<https://doi.org/10.1111/jace.14851>
 29. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Sidorov N.V., Denisov A.V., Kalinnikov V.T., Smith P.G.R., Shur V.Ya. Growth and Concentration Dependencies of Rare-Earth Doped Lithium Niobate Single Crystals // J. Cryst. Growth. 2006. V. 291. P. 390–397.
 30. Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Чкалова В.В. и др. Акустические кристаллы. Справочник / Под ред. Шаскольской М.П. М.: Наука, 1982. 632 с.
 31. Рудой К.А., Набатов Б.В., Строганов В.И., Константинова А.Ф., Алексеева Л.В., Евдищенко Е.А., Кидяров Б.И. Коноскопические картины в оптически активных одноосных кристаллах // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 2. С. 334–339.