

УДК 535:361:456:34:882

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$

© 2022 г. И. В. Бирюкова¹, И. Н. Ефремов¹, О. Э. Кравченко¹, В. А. Сандлер¹,
Н. А. Теплякова¹, *, М. Н. Палатников¹

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

*e-mail: n.tepliakova@ksc.ru

Поступила в редакцию 14.01.2022 г.

После доработки 10.03.2022 г.

Принята к публикации 11.03.2022 г.

Разработана технологическая схема получения шихты $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ из смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{MgO} + \text{H}_3\text{BO}_3$. Из шихты выращены кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$, характеризующиеся высокой химической однородностью распределения легирующих примесей. Экспресс-оценка оптической однородности позволила отнести $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ в кристаллам высокого оптического качества. Исследования кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ амплитудно-частотным методом и путем измерения величины пьезоэлектрического модуля d_{333} показали высокую степень их униполярности. Оптическая стойкость и однородность кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ изучена методами фотоиндуцированного рассеяния света и лазерной коноскопии. Показано, что кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ с низким эффектом фоторефракции можно рассматривать как новый оптический материал для преобразования лазерного излучения.

Ключевые слова: кристалл ниобата лития, легирование, центры рассеяния, пьезомодуль, степень униполярности

DOI: 10.31857/S0002337X22070065

ВВЕДЕНИЕ

Физические характеристики одного из наиболее практически важных нелинейно-оптических материалов – кристалла ниобата лития (LiNbO_3) – принято изменять путем варьирования стехиометрии ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$) или легирования [1]. Легирование примесями (Mg, Zn, Gd, In, Sc...) является эффективным способом понижения эффекта фоторефракции кристаллов LiNbO_3 [1, 2]. Увеличение оптической стойкости происходит скачкообразно при достаточно высоких (пороговых) концентрациях примеси [1, 2]. Так, для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ этот порог составляет: $[\text{Mg}] \sim 4.0\text{--}5.3$ мол. % ($\sim 0.7\text{--}0.93$ мас. %) [3–6]. Однако такое легирование приводит, как правило, к композиционной неоднородности кристалла.

Неметаллические ионы (типа V^{3+}) не способны входить в кислородные октаэдры кристалла LiNbO_3 . Однако наши исследования показали, что оксид бора в случае использования его в качестве флюса при выращивании кристаллов будет изменять физико-химические характеристики и структуру расплава, что позволит получить из конгруэнтного расплава кристаллы LiNbO_3 ,

близкие по составу к стехиометрическим [7–9]. Методом масс-спектрометрии установлено, что концентрация бора в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ чрезвычайно мала: $\sim 10^{-5}\text{--}10^{-4}$ мас. % [7].

Существенно улучшить оптические характеристики кристаллов LiNbO_3 можно одновременным легированием примесью Mg, подавляющей фоторефрактивный эффект, и неметаллическим элементом V^{3+} , заметно повышающим оптическую однородность кристаллов LiNbO_3 . В [10] показана возможность получения оптически и композиционно однородных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ из гомогенно легированной шихты, синтезированной из смеси Li_2CO_3 и прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg},\text{B}$.

Целью работы является получение оптически и композиционно однородных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ из шихты, синтезированной прямым твердофазным методом из смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{MgO} + \text{H}_3\text{BO}_3$, а также оценка их химической однородности, оптической чистоты, оптической стойкости и степени униполярности кристаллов.

Таблица 1. Концентрация магния в шихте и кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}, \text{B}$ и коэффициент распределения K_p

Кристалл	[Mg] в шихте, мас. %	[Mg] в кристалле, мас. %		K_p
		конус	торец	
1	0.67	0.64	0.63	0.96
2	0.67	0.65	0.64	0.97

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гранулированная шихта конгруэнтного состава ($[\text{Li}_2\text{O}]/[\text{Nb}_2\text{O}_5] = 0.946$), легированная Mg и B, была получена методом синтеза-грануляции из смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{MgO} + \text{H}_3\text{BO}_3$. Подготовка перед синтезом Li_2CO_3 и Nb_2O_5 проводилась в соответствии с рекомендациями [11]. MgO предварительно отжигали при $\sim 850^\circ\text{C}$ в течение 6 ч. После механоактивации исходных реагентов в течение 24 ч в смесителе “пьяная бочка” смесь $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{MgO} + \text{H}_3\text{BO}_3$ помещали в платиновый тигель и слегка подпрессовывали. Температура грануляции и время выдержки составляли $\sim 1235^\circ\text{C}$ и 5 ч. Скорость нагрева смеси $\sim 200^\circ\text{C}/\text{ч}$. Содержание бора в шихте и кристаллах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) с точностью $\sim 1 \times 10^{-6}$ мас. %. Концентрацию Mg определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии (ICPS-9000, Shimadzu) с точностью $\sim 1 \times 10^{-3}$ мас. %. Рентгенофазовый анализ (РФА) шихты проводили на дифрактометре ДРОН-2 (CuK-излучение, графитовый монохроматор).

Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}, \text{B}$ выращивали в направлении [001] методом Чохральского из платиновых тиглей диаметром 85 мм на воздухе в ростовой установке “Кристалл 2”. Конструкция теплового узла обеспечивала сочетание осевого температурного градиента над расплавом $\sim 3^\circ\text{C}/\text{мм}$ и протяженной изотермической области в зоне послеростового отжига кристалла. Скорость перемещения составляла ~ 0.6 мм/ч, скорость вращения – 12 об./мин, что обеспечивало формирование плоского фронта кристаллизации. С целью снятия термоупругих напряжений кристаллы подвергались термической обработке при $t = 1230^\circ\text{C}$ в течение 15 ч. Скорость нагрева и охлаждения составляла $\sim 50^\circ\text{C}/\text{ч}$. Для определения концентрации примесей с верхней (конусной) и нижней (торцевой) частей были срезали пластины толщиной ~ 0.8 мм для приготовления порошковых проб.

Монодоменизация оставшейся части кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}, \text{B}$ проводилась посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении образцов со скоростью $\sim 20^\circ\text{C}/\text{ч}$ в температурном интервале от ~ 1235 до 735°C под постоянным электрическим полем. Монодоменность (степень униполярности) кон-

тролировали амплитудно-частотным методом и путем измерения величины пьезомодуля d_{333} статистическим методом. Оценку оптической чистоты кристаллов проводили путем подсчета центров рассеяния в лазерном луче по методике [12].

Для исследования фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) и лазерной коноскопии использовали Nd:YAG-лазер (MLL-100, Changchun New Industries Optoelectronics, China) ($\lambda = 532$ нм, I до ~ 6.29 Вт/см²). Более подробное описание методик исследования ФИРС и лазерной коноскопии, а также блок-схемы экспериментальных установок представлены в [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для выращивания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}, \text{B}$ была получена гранулированная шихта с насыщенным весом 2.8 г/см³. По результатам РФА, шихта соответствовала однофазному LiNbO_3 . Для идентификации фаз использовали базы данных ICDD (PDF 4, relies 2020, Card 04-009-8480). Содержание Mg в шихте составляло ~ 0.67 мас. %, B – 0.009 мас. %, что примерно соответствует содержанию легирующих примесей в гомогенно легированной шихте, использованной в работе [10]. Были выращены два кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}, \text{B}$ – 1 и 2 массой 148.1 и 147.2 г соответственно, с длиной цилиндрической части ~ 40 мм и диаметром ~ 34 мм. Масса полной загрузки тигля составляла 1775 г. На выращивание кристаллов расходовалось не более 8% расплава.

Расчет концентрации Mg в расплаве (C_p) для выращивания следующего кристалла, а также значения эффективного коэффициента распределения примеси ($K_{\text{эф}}$) проводили согласно методике [13, 14]. Результаты приведены в табл. 1. Анализ табл. 1 показывает, что прямой твердофазный синтез шихты из смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{MgO} + \text{H}_3\text{BO}_3$ позволяет выращивать кристаллы с высокой степенью химической однородности: концентрация Mg от конуса к торцу снижается всего на ~ 0.01 мас. %. Величина K_p при выращивании кристаллов из расплава с концентрацией [Mg] ~ 0.67 мас. % (~ 3.9 мол. % Mg) составляет ~ 0.96 – 0.97 .

При исследовании кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ [6] установлено, что химическая однородность достигается только при выращивании из расплава с $[\text{Mg}]_p \sim 4.6$ – 5.3 мол. %, что обусловлено структурой и типом ионных комплексов в расплаве. При $[\text{Mg}]_p < 4.6$ мол. % вырастить химически однородный кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ не удавалось [6]. В системе расплав-кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}, \text{B}$, вследствие аддитивного воздействия примесей бора и магния, концентрация Mg в расплаве, при которой возможно получение кристаллов с однородным распределением примеси, заметно ниже

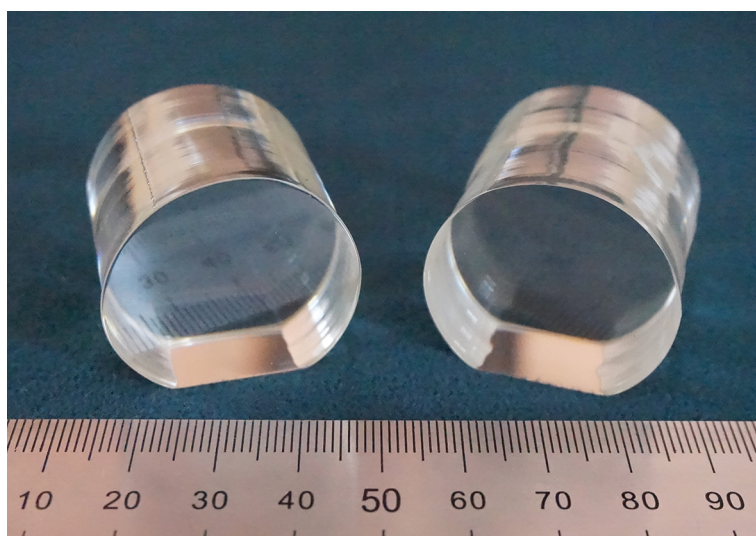


Рис. 1. Внешний вид кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$ после проведения процедуры монодоменизации и полировки.

(табл. 1). При этом, по данным МС-ИСП, концентрация бора в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$ составила всего $\sim 1 \times 10^{-5}$ мас. %.

После монодоменизации была проведена тщательная полировка торцевых поверхностей и базы (х-срез). Фотографии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$ представлены на рис. 1. Экспресс-оценка оптической чистоты по количеству центров рассеяния в лазерном луче показала, что в кристалле 1 плотность центров рассеяния составила $\sim 1.27 \text{ см}^{-3}$ (табл. 2). В кристалле 1 на расстоянии ~ 1.5 см от конуса выявлена дефектная область толщиной ~ 1 мм с достаточно высокой концентрацией центров рассеяния. Дефектная область располагается в районе т.н. “перетяжки” – локального изменения диаметра цилиндрической части кристалла, ее появление, по-видимому, обусловлено краткосрочной нестабильностью условий выращивания. При этом в объеме кристалла 2 центры рассеяния не обнаружены (табл. 2).

Исследование амплитудно-частотных характеристик (АЧХ) показало, что в кристалле 1 пик главного резонанса наблюдался на частоте ~ 98.77 кГц, амплитуда пика основного резонанса в 8 раз превышала фоновое значение (рис. 2а). Кроме того, на АЧХ имеются два второстепенных пика на частотах ~ 117.93 и ~ 143.13 кГц, причем один из них

имеет двоякую форму (рис. 2а). На АЧХ кристалла 2 наблюдаются два резонансных пика (рис. 2б). Основной резонанс располагается на частоте ~ 95.25 кГц, его амплитуда в ~ 7.5 раз выше фонового значения. Побочный пик электроакустического резонанса находится на частоте ~ 142.99 кГц. Оба резонанса кристалла 2 имеют правильную форму резких остроконечных пиков (рис. 2б). Результаты исследования АЧХ кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$ свидетельствуют об их достаточно успешной монодоменизации. Наличие в АЧХ кристалла 1 двух побочных резонансов и двоякая форма второго из них, по-видимому, обусловлены “перетяжкой” в цилиндрической части кристалла и присутствием в этой области кристалла остаточных микромоменов. Значения пьезомодуля d_{333} для определения степени униполярности кристаллов были получены с помощью установки для изучения статического пьезоэффекта [15].

Результаты измерений $Q_p = f(F)$ представлены на рис. 3. Значения пьезомодуля d_{333} (кристалл 1 – 8.1×10^{-12} , кристалл 2 – 8.6×10^{-12} Кл/Н) близки к стандартным (по справочным данным $d_{333} \geq 8 \times 10^{-12}$ Кл/Н [16]). Значение d_{333} кристалла 1 несколько ниже чем кристалла 2. Это, по-видимому, обусловлено присутствием в незначительной по объему области “перетяжки” остаточных мик-

Таблица 2. Результаты экспресс-оценки оптической чистоты кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$

Кристалл	Суммарное количество центров рассеяния	Среднее количество центров рассеяния в ряду	Плотность центров рассеяния, см^{-3}
1	1	0.04	1.27
2	0	0	0

Примечание. Количество рядов равно 25.

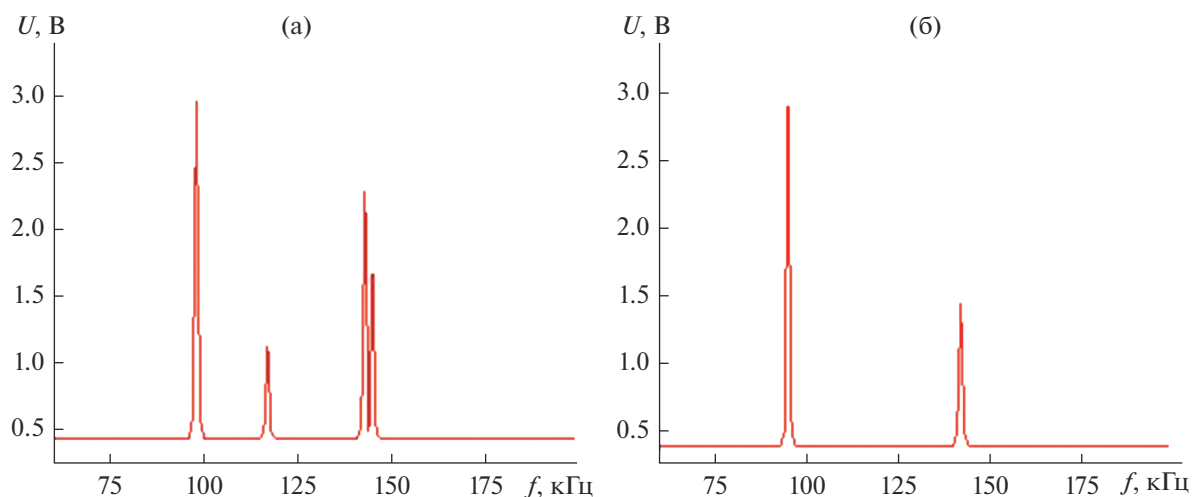


Рис. 2. АЧХ низкочастотной части электромеханического спектра кристаллов 1 (а), 2 (б).

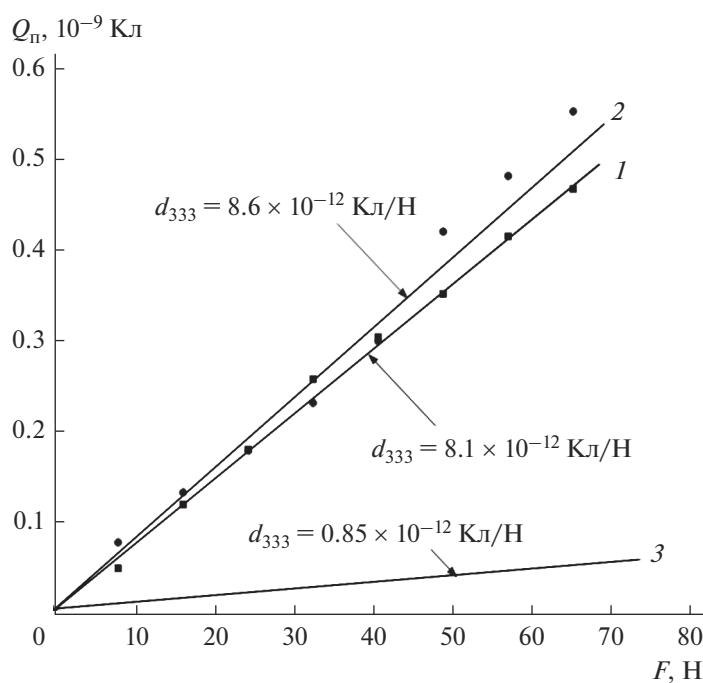


Рис. 3. Зависимости $Q_p = f(F)$ для кристаллов 1 и 2 после монодоменизации, 3 – исходно полидоменный кристалл 2.

родоменов. Таким образом, процесс выращивания очень чувствителен к стабильности условий роста, что отражается как на виде АЧХ, так и на величине пьезомодуля d_{333} (рис. 2 и 3). В исходном состоянии у кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{V}$ под действием механического напряжения наблюдается незначительный поляризационный заряд, обусловленный слабой естественной униполярностью полидоменного кристалла (рис. 3, кривая 3).

Исследование ФИРС в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{V}$ показывает их достаточно высокую оптическую

стойкость (рис. 4). На рис. 4 отчетливо видно, что даже при сравнительно высокой интенсивности возбуждающего излучения (~ 6.29 Вт/см²) фоторефрактивный отклик отсутствует, индикатриса ФИРС не раскрывается, деструкции лазерного луча не происходит, что свидетельствует о подавлении эффекта фоторефракции в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{V}$ 1 и 2.

Макроскопическая оптическая однородность кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{V}$ была исследована методом лазерной коноскопии (рис. 5). Коноскопиче-

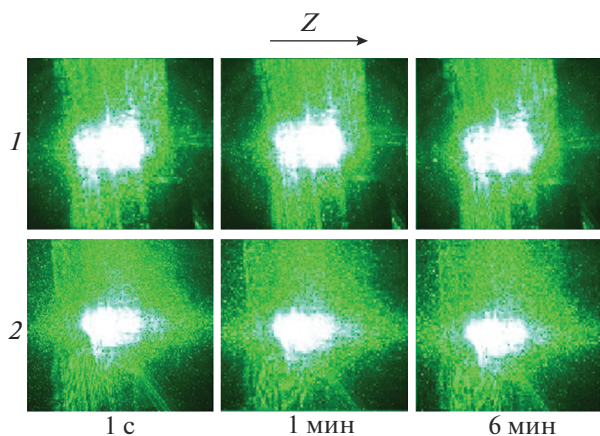


Рис. 4. Картины ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$ ($\lambda = 532 \text{ нм}$, $I = 6.29 \text{ Вт/см}^2$).

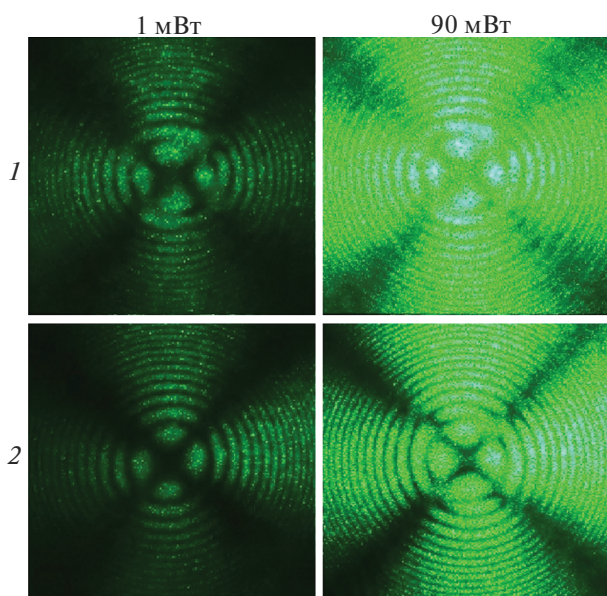


Рис. 5. Коноскопические картины кристаллов 1 и 2 ($\lambda = 532 \text{ нм}$, $P = 1$ и 90 мВт).

ские картины кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$, несмотря на определенные искажения, обусловленные главным образом большой толщиной образцов ($\sim 38 \text{ мм}$ у кристалла 1 и $\sim 40 \text{ мм}$ у кристалла 2) и, следовательно, накоплением оптических искажений на пути хода лазерного луча, показывают их достаточно высокое оптическое качество. Следует отметить, что обычно для исследования коноскопических картин используются пластины толщиной 1–3 мм. На коноскопических картинах “мальтийский” крест слегка вытянут в горизонтальном (кристалл 1) и в вертикальном (кристалл 2) направлениях, соответствующих направлению деформации оптической индикатрисы, без разрыва в центре креста. При этом изохромы не при-

обретают форму эллипсов, а остаются концентрическими окружностями (рис. 5). Аномалии соответствуют проявлению небольшой оптической двуосности, обусловленной накоплением оптических искажений на пути хода лазерного луча. При увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт дополнительных искажений коноскопической картины не происходит (рис. 5). Это указывает на отсутствие фоторефрактивного отклика в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$, что подтверждается результатами исследования ФИРС (рис. 4). Коноскопические картины кристалла 1 несколько более дефектны, чем кристалла 2, что указывает на большую оптическую однородность кристалла 2. Это обусловлено наличием в кристалле 1 дефектной области в районе “перетяжки” – локального изменения диаметра цилиндрической части кристалла, вызванной краткосрочной нестабильностью условий выращивания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны технологические режимы получения шихты $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$ с заданной концентрацией примесных компонентов методом твердофазного синтеза. Определены условия выращивания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$ оптической чистоты с высокой композиционной однородностью распределения легирующих примесей.

На основании исследования АЧХ и измерения значений пьезомодуля d_{333} показана высокая степень униполярности кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$. Исследование ФИРС в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$ подтвердило их высокую оптическую стойкость, а исследование методом лазерной коноскопии – достаточно высокую оптическую однородность.

Таким образом, кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$ можно рассматривать как новый оптический материал для преобразования лазерного излучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1978. 264 с.
2. Volk T.R., Wohlecke M. Optical Damage Resistatance in LiNbO_3 Crystals // J. Ferroelectrics Rev. 1998. V. 1. P. 195–262.
3. Zhang Q.-R., Feng X.-Q. Defect Structures and the MgO-Doped-Level-Threshold Affect on the Optical Absorbition of Reduced MgO-Doped Lithium Niobate // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. № 14. P. 12019–12024.
4. Kim I.W., Park B.C., Jin B.M., Bhalla A.S., Kim J.W. Characteristics of MgO-Doped LiNbO_3 Crystals // Mater. Lett. 1995. V. 24. P. 157–160.
5. Choubey R.K., Sen P.K., Bhatt R., Kar S. Optical Properties of MgO-Doped LiNbO_3 Single Crystals // Opt. Mater. 2006. V. 28. P. 467–472.

6. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Кравченко О.Э., Ефремов В.В. Выращивание крупногабаритных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ // Неорганич. материалы. 2013. Т. 49. № 3. С. 293–300.
7. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Титов Р.А., Теплякова Н.А., Макарова О.В. Физико-химические и оптические характеристики монокристаллов LiNbO_3 , легированных бором // Перспективные материалы. 2018. № 6. С. 5–15.
8. Макарова О.В., Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Теплякова Н.А., Сидоров Н.В. Особенности структуры и свойства монокристаллов LiNbO_3 , легированного бором // Неорганич. материалы. 2018. Т. 54. № 1. С. 53–58
9. Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Makarova O.V., Palatnikov M.N., Titov R.A., Manukovskaya D.V., Virukova I.V. Boron Influence on Defect Structure and Properties of Lithium Niobate Crystals // Crystals. 2021. V. 11. P. 458–490.
10. Маслобоева С.М., Ефремов И.Н., Бирюкова И.В., Палатников М.Н. Получение и исследование монокристаллов ниобата лития, активированных магнием и бором // Неорганич. материалы. 2021. Т. 57. № 12. С. 1344–1351.
11. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик. С.-Пб.: Наука, 2001, 2002 (переиздание). 302 с.
12. Маслобоева С.М., Ефремов И.Н., Бирюкова И.В., Палатников М.Н. Получение и исследование монокристалла ниобата лития, легированного бором // Неорганич. материалы. 2020. Т. 56. № 11. С. 1208–1214.
13. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Kadetova A.V., Teplyakova N.A., Makarova O.V., Manukovskaya D.V. Concentration Threshold in Optically Nonlinear $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ Crystals // Opt. Laser Technol. 2021. V. 137. P. 106821.
14. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Ефремов В.В., Кравченко О.Э., Скиба В.И., Сидоров Н.В., Ефремов И.Н. Выращивание сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ // Неорганич. материалы. 2015. Т. 51. № 4. С. 428–432.
15. Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Ефремов И.Н., Макарова О.В. Методы контроля степени униполярности крупногабаритных кристаллов LiNbO_3 // Приборы и техника эксперимента. 2020. № 3. С. 104–108.
16. Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Переломова Н.В., Стрижевская Ф.Н., Чкалова В.В., Шаскольская М.П. Акустические кристаллы. Справочник / Под ред. Шаскольской М.П. М.: Наука, 1982. 632 с.