

## Преобразование широкополосного теплового излучения кристаллами ниобата лития разного состава

© А.В. Сюй,<sup>1</sup> М.Н. Литвинова,<sup>1</sup> П.С. Гончарова,<sup>1</sup> Н.В. Сидоров,<sup>2</sup>  
М.Н. Палатников,<sup>2</sup> В.В. Криштоп,<sup>1</sup> В.В. Лихтин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Дальневосточный государственный университет путей сообщения,  
680021 Хабаровск, Россия

<sup>2</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева  
Кольского научного центра РАН,  
184204 Апатиты, Россия

<sup>3</sup> Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет,  
681013 Комсомольск-на-Амуре, Россия  
e-mail: alsyuy271@gmail.com

(Поступило в Редакцию 21 марта 2012 г.)

Исследовано преобразование широкополосного теплового излучения монокристаллами ниобата лития стехиометрического состава ( $R = 1$ ), выращенными из расплава с 58.6 mol%  $\text{Li}_2\text{O}$  и из расплава конгруэнтного состава ( $R = \text{Li}/\text{Nb} = 0.946$ ) с добавлением флюса 4.5 и 6.0 wt.%  $\text{K}_2\text{O}$ , из расплава конгруэнтного состава, а также монокристаллами конгруэнтного состава, легированными катионами  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ . Показано, что эффективность преобразования кристаллом стехиометрического состава, выращенным из расплава с 58.6 mol%  $\text{Li}_2\text{O}$ , меньше, чем кристаллом конгруэнтного состава. Кроме того, для кристаллов стехиометрического и близкого к нему составов, а также для легированных кристаллов конгруэнтного состава обнаружено смещение в более коротковолновую область максимума интенсивности преобразованного излучения по сравнению с номинально чистым конгруэнтным кристаллом. Для конгруэнтных кристаллов максимум преобразованного излучения приходится на 520 nm, а для стехиометрических — 495 nm.

### Введение

Среди оптических устройств, использующих принципы нелинейной оптики, особое место занимают нелинейно-оптические преобразователи широкополосного теплового излучения. Проблема преобразования широкополосного теплового излучения нелинейными оптическими кристаллами рассматривалась неоднократно, но до сих пор не потеряла своей актуальности. Несомненным преимуществом данного способа при преобразовании ИК-излучения является отсутствие существенных искажений. При этом возможно достаточно эффективное преобразование теплового излучения при использовании не лазерной накачки [1–3]. Высокую эффективность преобразования широкополосного ИК-излучения и отсутствие искажений авторы [2,3] связывают с существованием перекрестных частотных и векторных взаимодействий при преобразовании излучения.

Одним из наиболее перспективных материалов для преобразования широкополосного теплового излучения является нелинейно-оптический монокристалл ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ). Ниобат лития имеет широкую область гомогенности на фазовой диаграмме (от 44.5 до 50.5 mol%  $\text{Li}_2\text{O}$  при 1460 K) и является фазой переменного состава [4], что позволяет путем изменения состава эффективно управлять структурой и физическими свойствами оптических материалов на его основе.

В настоящей работе исследовано преобразование широкополосного теплового излучения номинально чистыми монокристаллами ниобата лития стехиометри-

ческого состава ( $R = 1$ ), выращенными из расплава с 58.6 mol%  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $\text{LiNbO}_3$  стех.) и из расплава конгруэнтного состава с добавлением флюса — 4.5 и 6.0 wt.%  $\text{K}_2\text{O}$  ( $\text{LiNbO}_3$  стех.  $\text{K}_2\text{O}$ ), конгруэнтного состава ( $\text{LiNbO}_3$  конг.,  $R = \text{Li}/\text{Nb} = 0.946$ ), а также монокристаллами конгруэнтного состава, легированными катионами  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ .

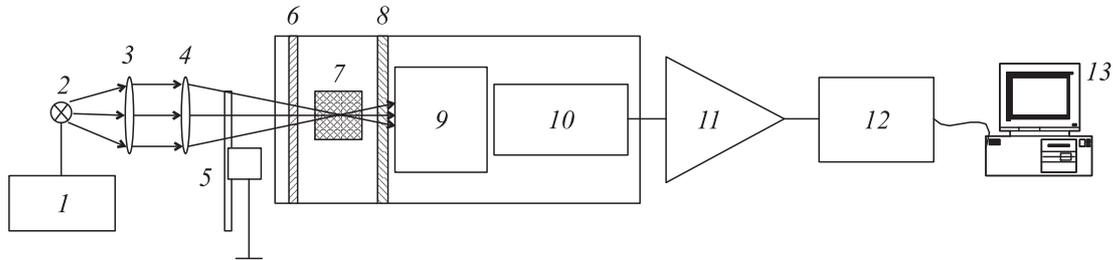
Объекты исследования отличаются упорядочением структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси кристалла. Номинально чистые и легированные  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  монокристаллы конгруэнтного состава характеризуются гораздо более высокой однородностью показателя преломления вдоль полярной оси кристалла, более разупорядоченной катионной подрешеткой, меньшим количеством дефектов с локализованными электронами [4]. При этом основными дефектами в номинально чистых конгруэнтных кристаллах являются избыточные катионы  $\text{Nb}^{5+}$ , расположенные в позициях катионов  $\text{Li}^+$  идеальной структуры.

### 1. Подготовка образцов и методика исследований

Для выращивания монокристаллов использовалась оригинальная гранулированная шихта ниобата лития (ТУ 0.027.039), синтезированная в ИХТРЭМС КНЦ РАН. Подробно методика приготовления шихты описана в работах [5,6]. Состав шихты соответствовал составу конгруэнтного плавления (48.6 mol%  $\text{Li}_2\text{O}$ ) при содер-

Таблица 1. Концентрация катионных примесей в шихте ниобата лития

Концентрация примесей, wt.% · 10 <sup>-4</sup>																			
Mn	Mg	Pb	Sn	Ni	Cr	V	Cu	Co	Di	Mo	Ti	Si	Ca	Fe	Sb	Al	Te	Zr	
1	1	1	1	1	1	1	1	4	4	4	5	10	10	10	10	10	10	10	30



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки. 1 — ЛАТР, 2 — источник ИК-излучения, 3, 4 — линзы ( $F = 94$  и  $F = 220$  mm), 5 — модулятор (150 Hz), 6 — светофильтр (КС-17), 7 — нелинейно-оптический кристалл, 8 — светофильтр (СЗС-21), 9 — дифракционный монохроматор МСД-2, 10 — ФЭУ-29, 11 — селективный усилитель У2-8, 12 — АЦП, 13 — IBM-совместимый компьютер.

жании катионных примесей на уровне  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  wt.% (табл. 1). Содержание катионных примесей в шихте определялось методом спектрального анализа. Контроль отклонения состава шихты от конгруэнтного и определение отношения  $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$  осуществлялся методом дифференциально-термического анализа (ДТА) на основе концентрационных зависимостей температуры Кюри [5–8].

Номинально чистые монокристаллы ниобата лития стехиометрического ( $R = \text{Li}/\text{Nb} = 1$ ) и конгруэнтного ( $R = 0.946$ ) составов, а также легированные конгруэнтные монокристаллы выращивались методом Чохральского в воздушной атмосфере на установке „Кристалл-2“, снабженной системой автоматического весового контроля, позволяющей выдерживать постоянные условия в процессе кристаллизации разных образцов [5,6]. Выращивание производилось из платиновых тиглей диаметром 80–120 mm на воздухе в условиях малого ( $\sim 2$  grad/cm) осевого температурного градиента. Легирующие элементы в виде соответствующего оксида квалификации ОсЧ вводились в шихту, непосредственно перед получением расплава во время наплавления в тигель, в виде соответствующих окислов.

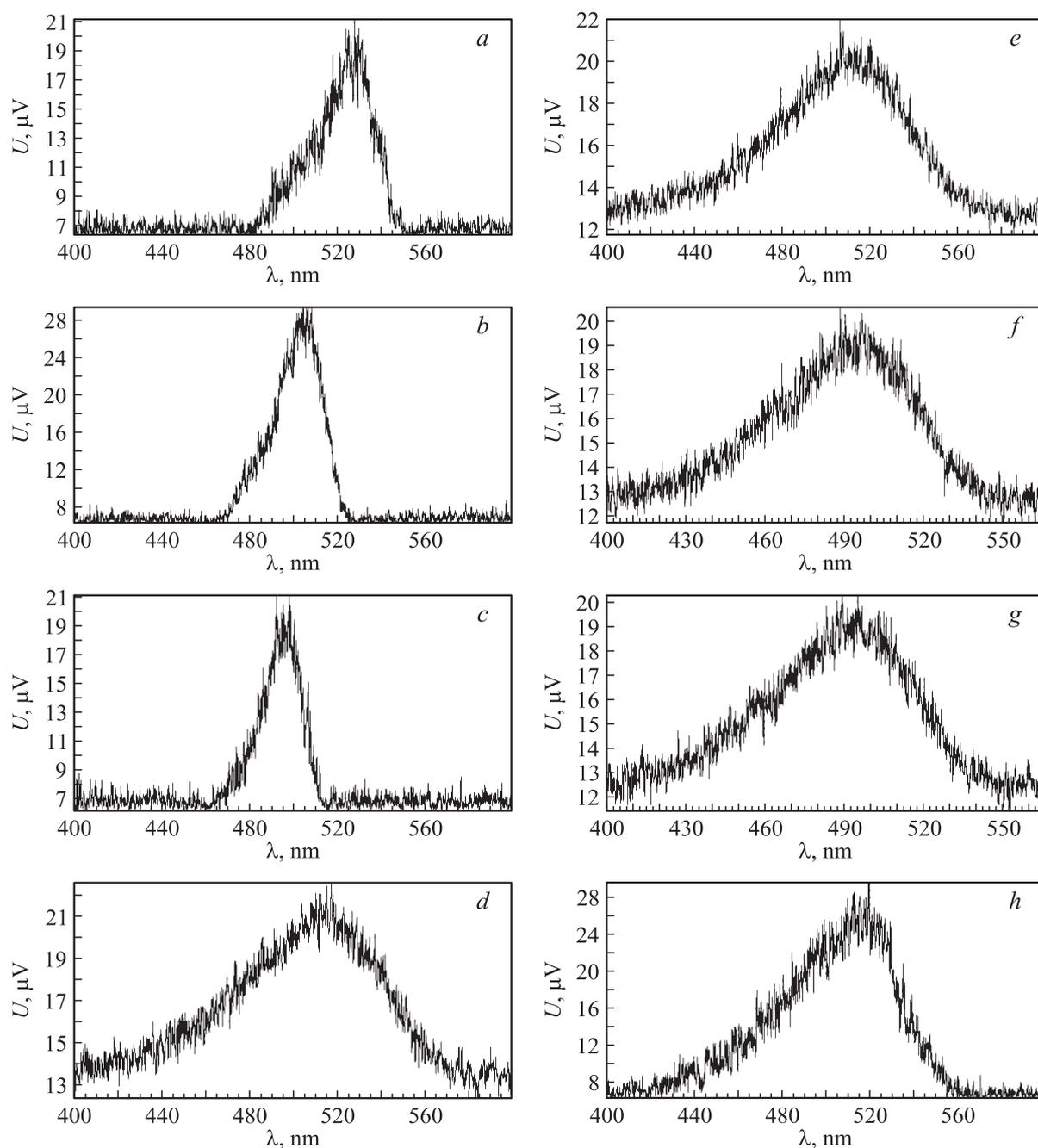
Особенности выращивания монокристаллов ниобата лития с разным отношением  $R$  с применением флюса  $\text{K}_2\text{O}$  подробно описаны в работах [5,6,9]. При выращивании кристаллов ниобата лития с добавлением щелочного растворителя  $\text{K}_2\text{O}$  из расплавов, в которых отношение  $\text{Li}/\text{Nb}$  соответствует составу конгруэнтного плавления, кристалл с  $R = 1$  может быть получен, если содержание оксида калия в расплаве составляет  $\sim 6$  wt.% [5,6,9]. При большем содержании  $\text{K}_2\text{O}$  происходит кристаллизация двух фаз, а при меньшем — кристаллизуется  $\text{LiNbO}_3$ , дефицитный по литию по отношению к стехиометриче-

скому ( $0.946 < R < 1$ ), т.е. монокристалл промежуточного состава между конгруэнтным и стехиометрическим.

С целью снятия напряжений выращенные кристаллы дополнительно отжигали в печи сопротивления „Лантан“ при  $1200^\circ\text{C}$  и монодоменизировали путем приложения постоянного напряжения при охлаждении со скоростью 20 grad/h от  $T = 1180$  до  $T = 1000^\circ\text{C}$ . Монодоменность кристаллов контролировали электроакустическим методом, основанным на измерении электрического импеданса [6]. Оптическое качество монокристаллов оценивалось по средней плотности центров рассеяния (микродофектов) в объеме кристалла при прохождении через него лазерного луча, однородность состава по основным компонентам контролировалась по значению температуры Кюри, измеренной методом ДТА, для пластин, срезанных с верхней и нижней частей монокристаллической були [5,6].

Образцы монокристаллов для исследований имели вид параллелепипедов размерами  $5 \times 6 \times 7$  mm с ребрами, совпадающими с кристаллографическими осями  $X, Y, Z$  ( $Z$  — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались спектрометром Ramanor U1000 при возбуждении линией 514.5 nm мощностью 50 mW аргонового лазера Spectra Physics.

В качестве источника ИК-излучения во всех случаях использовалась одна и та же лампа накаливания с вольфрамовой нитью в форме квадрата  $2 \times 2$  mm. Схема экспериментальной установки для преобразования широкополосного излучения показана на рис. 1. Изображение теплового объекта формировалось ИК объективом непосредственно в нелинейном оптическом кристалле, который преобразует изображение по спектру в видимую область. Изображение мнимое, что требует приме-



**Рис. 2.** Спектр преобразованного излучения в кристаллах ниобата лития разного состава: *a* — конгруэнтный состав ( $\text{LiNbO}_3$ ), *b* — стехиометрический из конгруэнтного состава ( $\text{LiNbO}_3$  стех. 6 mol%  $\text{K}_2\text{O}$ ), *c* — стехиометрический состав ( $\text{LiNbO}_3$  стех. 58.6 mol%  $\text{Li}_2\text{O}$ ), *d* — Er (3.1 wt.%), *e* — Gd (0.5 wt.%), *f* — Zn (0.52 wt.%), *g* — Zn (0.018 wt.%), *h* — Zn (0.88 wt.%).

нения ИК окуляра для создания действительного изображения [2]. Преобразованное в кристалле излучение через монохроматор МСД-2 попадает на фотоэлектронный умножитель ФЭУ-29. Сигнал с ФЭУ усиливается селективным усилителем У2-8, настроенным на частоту модуляции ИК-излучения. Кристалл, монохроматор и ФЭУ расположены в светонепроницаемой камере. Усиленный сигнал оцифровывается и вводится в компьютер. Для нормировки разработано специальное программ-

ное обеспечение [10]. ИК-излучение распространялось в плоскости XY кристалла. При помощи пакета программ Mathcad проводилась нелинейная аппроксимация экспериментальных данных функцией Вейбула:

$$f(t) = \alpha_0 t^{\alpha_1} \exp^{\alpha_2 t^{\alpha_3}},$$

где  $\alpha_i$  — числовые коэффициенты, определяемые при помощи нелинейной аппроксимации.

При этом из массива экспериментальных данных исключались горизонтальные участки. Система координат вводилась так, чтобы крайняя левая точка находилась в начале этой системы. В результате чего были определены четыре параметра  $\alpha_i$  этой функции. Был выполнен расчет среднеквадратического отклонения экспериментальных точек от полученной функциональной зависимости. При помощи определенного интеграла от полученной функции определялась площадь под кривой (эффективность преобразования).

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Преобразование широкополосного теплового излучения нелинейно-оптическими кристаллами характеризуется следующими параметрами: длиной волны, соответствующей максимуму интенсивности преобразованного излучения, площадью под кривой, преобразованного излучения (эффективность преобразования), шириной преобразованного спектра, формой преобразованного спектра [11]. Спектры преобразованного широкополосного излучения номинально чистыми монокристаллами ниобата лития конгруэнтного и стехиометрического составов, а также кристаллами конгруэнтного состава, легированными  $Zn^{2+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ , представлены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что для всех монокристаллов форма преобразованного спектра практически одинакова, но при  $R = [Li]/[Nb] \rightarrow 1$ , а также при легировании наблюдается смещение максимума интенсивности преобразованного излучения в более коротковолновую область спектра. Так, для конгруэнтного кристалла максимум преобразованного излучения приходится на 520 nm, а для стехиометрического, выращенного из расплава с 58.6 mol%  $Li_2O$  и отличающегося более упорядоченной катионной подрешеткой и неоднородным показателем преломления вдоль полярной оси кристалла, — на 495 nm. В то же время при  $R \rightarrow 1$  наблюдается уменьшение ширины преобразованного спектра (рис. 2, *a-c*), что можно объяснить более упорядоченным расположением структурных единиц катионной подрешетки в кристаллах стехиометрического состава по сравнению с кристаллами конгруэнтного состава.

Полученные результаты хорошо коррелируют с данными спектроскопии КРС. Соответствие кристаллической структуры кристалла ниобата лития стехиометрическому составу можно с высокой точностью определять по спектрам КРС [4]. На рис. 3 приведены спектры КРС монокристаллов  $LiNbO_3$  стех. и  $LiNbO_3$  стех.  $K_2O$  в низкочастотной области. Из рис. 3 видно, что в спектре кристаллов с составом, отличным от стехиометрического, в геометрии рассеяния  $X(ZZ)Y$  (активные фононы  $A_1(TO)$  типа симметрии), наблюдается широкая линия с частотой  $\sim 120\text{ cm}^{-1}$ , интенсивность которой почти на два порядка меньше интенсивности дублета,

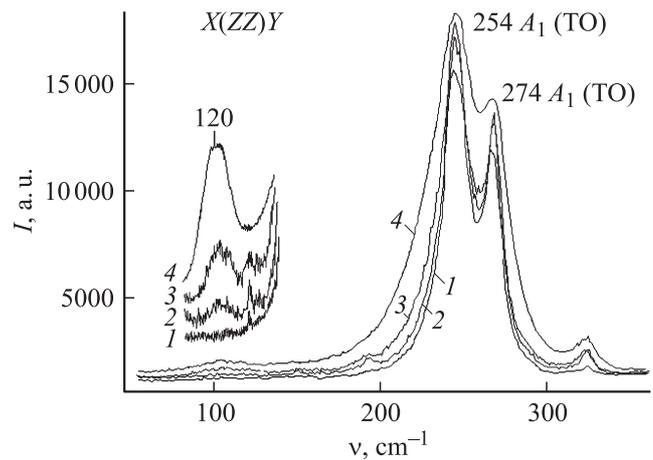


Рис. 3. Фрагменты спектра КРС монокристаллов ниобата лития разного состава в низкочастотной области: 1 —  $LiNbO_3$  стех., 2 —  $LiNbO_3$  стех. (6 wt.%  $K_2O$ ), 3 —  $LiNbO_3$  стех. (4.5 wt.%  $K_2O$ ), 4 —  $LiNbO_3$  конгр.

соответствующего полностью симметричным фундаментальным колебаниям катионов  $Nb^{5+}$  и  $Li^+$  ( $254\text{--}274\text{ cm}^{-1}$ ), находящихся в кислородных октаэдрах структуры, вдоль полярной оси кристалла. В спектре КРС высокоупорядоченных кристаллов стехиометрического состава линия в области  $120\text{ cm}^{-1}$  вообще не наблюдается [4].

Из рис. 3 (вставка) видно, что интенсивность линии с частотой  $120\text{ cm}^{-1}$  равна нулю в спектре кристалла  $LiNbO_3$  стех. и отлична от нуля в спектре кристалла  $LiNbO_3$  стех.  $K_2O$ , что свидетельствует о незначительном отклонении состава этого кристалла от стехиометрического. Причем интенсивность этой линии возрастает при увеличении отклонения состава от стехиометрического с уменьшением содержания  $K_2O$  (рис. 3), что свидетельствует о возрастании разупорядочения катионной подрешетки кристалла. При этом ширины линий с частотами 254 и  $274\text{ cm}^{-1}$ , соответствующие полностью симметричным ( $A_1$ ) колебаниям ионов  $Li^+$  и  $Nb^{5+}$  в октаэдрах (рис. 3), а также ширины линий, соответствующих колебаниям кислородных октаэдров  $NbO_6$ , больше в спектре кристалла  $LiNbO_3$  стех.  $K_2O$  [12], что надежно свидетельствует о меньшем порядке в расположении катионов  $Li^+$ ,  $Nb^{5+}$  и вакансий вдоль полярной оси кристалла и более сильной деформации кислородных октаэдров в кристалле  $LiNbO_3$  стех.  $K_2O$  по сравнению с кристаллом  $LiNbO_3$  стех.

Внедрение в кристаллическую решетку монокристаллов конгруэнтного состава примесных катионов  $Zn^{2+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  также дает смещение максимума интенсивности преобразованного излучения на 5–35 nm в более коротковолновую область спектра (рис. 2, *d-f*) по сравнению с номинально чистым кристаллом (рис. 2, *a*). При этом с увеличением концентрации примеси  $Zn^{2+}$  величина смещения сначала увеличивается, а затем уменьшается (рис. 2, *g, h*). Это может быть, на наш взгляд, обусловлено наличием в кристаллах  $LiNbO_3:Zn$  области по-

Таблица 2. Эффективность преобразования теплового широкополосного излучения в кристаллах ниобата лития разного состава

Образец	Площадь под кривой, $\mu V \cdot nm$	Среднеквадратическое отклонение, $\mu V \cdot nm$	Полуширина спектра, nm
LiNbO <sub>3</sub> (конгр.)	432.729	29.413	31
NiNbO <sub>3</sub> стех. (6 mol.% K <sub>2</sub> O)	591.095	26.503	24
LiNbO <sub>3</sub> стех.	306.663	22.366	22
LiNbO <sub>3</sub> :Er (3.1 wt.%)	651.04	22.692	32
LiNbO <sub>3</sub> :Gd (0.5 wt.%)	496.178	18.771	68
LiNbO <sub>3</sub> :Zn (0.018 wt.%)	358.68	19.165	60
LiNbO <sub>3</sub> :Zn (0.03 wt.%)	423.731	19.29	59
LiNbO <sub>3</sub> :Zn (0.52 wt.%)	502.375	22.232	64
LiNbO <sub>3</sub> :Zn (0.62 wt.%)	503.347	23.072	63

вышенного структурного упорядочения катионной подрешетки при концентрациях Zn<sup>2+</sup> 0.018–0.88 wt.%, как это, например, наблюдалось для кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Gd, LiNbO<sub>3</sub>:Mg и др. [4,12]. При этом эффективность преобразования становится выше, чем для номинально чистых монокристаллов конгруэнтного состава и наблюдается концентрационная зависимость эффективности преобразования. Так, при увеличении содержания Zn<sup>2+</sup> в кристалле конгруэнтного состава от 0.018 до 0.62 wt.% наблюдается линейная зависимость коэффициента преобразования от концентрации. Результаты эффективности преобразования представлены в табл. 2. Для данных, представленных в табл. 2, погрешность аппроксимации не превышает 7%.

Таким образом, легирование кристалла конгруэнтного состава катионами Zn<sup>2+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> приводит к увеличению полуширины преобразованного широкополосного спектра и, как следствие — к увеличению коэффициента преобразования. Однако увеличение полуширины неизбежно должно приводить к искажениям при преобразовании излучения. Стехиометрические кристаллы в сравнении с конгруэнтными обладают меньшим коэффициентом преобразования и более узкой полушириной спектральной линии (табл. 2). На наш взгляд, это может быть обусловлено более высоким порядком в расположении структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси.

## Заключение

Таким образом, особенности спектра преобразованного ИК-излучения определенно зависят от состава и упорядочения структурных единиц катионной подрешетки, а также от точности ориентации нелинейно-оптического монокристалла ниобата лития. Параметры спектра преобразованного широкополосного излучения чувствительны к тонким изменениям структуры кристалла, в частности, к упорядочению структурных единиц катионной подрешетки. Обнаружено смещение максимума интенсивности преобразованного излучения в бо-

лее коротковолновую область спектра для кристаллов стехиометрического и близкого к стехиометрическому составов по сравнению с конгруэнтным кристаллом, а также для кристаллов конгруэнтного состава, легированных катионами Zn<sup>2+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>. Наибольшее смещение характерно для стехиометрического кристалла LiNbO<sub>3</sub> стех., выращенного из расплава с 58.5 mol.% Li<sub>2</sub>O, обладающего наиболее упорядоченной катионной подрешеткой и повышенным содержанием дефектов с локализованными электронами по сравнению с другими исследованными кристаллами. В конгруэнтных кристаллах максимум преобразованного излучения приходится на 520 nm, а в стехиометрических — 495 nm. При этом наблюдается сужение спектра. Наименьшая ширина спектра (22 nm) наблюдается для строго стехиометрического кристалла LiNbO<sub>3</sub> стех., обладающего наиболее упорядоченной катионной подрешеткой.

Работа выполнена при поддержке грантами Минобрнауки РФ ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 г. ГК № 16.740.11.0317 и 16.740.11.0396

## Список литературы

- [1] Кривошецов Г.В., Колпаков Ю.Г., Самарин В.И., Строганов В.И. // ЖПС. 1979. Т. 30. № 5. С. 884–889.
- [2] Троллин В.И. Преобразование немонохроматического широкополосного инфракрасного изображения в нелинейных оптических кристаллах. Автореф. канд. дис. Хабаровск: ДВГАПС, 1994. 16 с.
- [3] Илларионов А.И., Строганов В.И., Троллин В.И. // Опт. спектр. 1998. Т. 64. № 6. С. 1366–1368.
- [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] Палатников М.Н. Материалы электронной техники на основе сегнетоэлектрических монокристаллов в керамических твердых растворах ниобатов-танталатов щелочных металлов с микро- и наноструктурами. Автореф. докт. дис. Апатиты: ИХТРЭМС. 2010. 488 с.

- [6] *Бирюкова И.В.* Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития. Автореф. канд. дис. Апатиты: ИХТРЭМС, 2005. 132 с.
- [7] *Кузьминов Ю.С.* // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 6. С. 1034–1088.
- [8] *Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Стефанович С.Ю., Калинин В.Т.* // Неорган. матер. 1998. Т. 34. № 8. С. 903–910.
- [9] *Бирюкова И.В., Габриелян В.Т., Калинин В.Т.* и др. // Тез. IX Национальной конф. по росту кристаллов. М.: 2000. С. 443.
- [10] *Криштоп В.В., Толстов Е.В.* Анализатор спектра оптического излучения // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2007613638.
- [11] *Криштоп В.В.* // Тр. V Междунар. конф. Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах. Томск: Изд-во ТПУ, 2006. С. 205–207.
- [12] *Сидоров Н.В., Чухбырев П.Г., Палатников М.Н., Калинин В.Т.* // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 3. С. 12–17.