

06

Особенности получения и строения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ в области концентрационного порога 6.76 mol.% ZnO

© Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, А.А. Яничев, Р.А. Титов, О.В. Макарова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН,

184209 Апатиты, Россия

e-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru

(Поступило в Редакцию 12 апреля 2016 г.)

Исследованы условия кристаллизации и спектры комбинационного рассеяния света кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.02–8.91 mol.% ZnO в расплаве). Установлено, что наиболее благоприятные возможности для выращивания оптически и композиционно однородных сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, отличающихся низким эффектом фоторефракции, находятся в диапазоне концентраций ZnO в расплаве $\sim 4.0\text{--}6.76\text{ mol.}\%$. При этом в связи со значительным уменьшением коэффициента распределения Коэф с увеличением концентрации ZnO в расплаве возможно получение кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, имеющих существенно разную дефектную структуру, но одинаковую концентрацию цинка. Показано, что с изменением концентрации цинка в кристаллах имеет место скачкообразное изменение порядка чередования основных (Li и Nb), легирующих (Zn) катионов и вакансий, а также скачкообразное анизотропное расширение кислородных октаэдров вдоль полярной оси. При этом количество изломов в концентрационном поведении ширин спектральных линий (для линий с частотами $630\text{ A}_1(\text{TO})$ и $876\text{ cm}^{-1}\text{ A}_1(\text{LO})$) — пять изломов) существенно превышает количество порогов (2), известных из литературы.

DOI: 10.21883/JTF.2017.03.44245.1852

Введение

В качестве оптических материалов с низкими эффектом фоторефракции и величиной коэрцитивного поля перспективны конгруэнтные ($\text{Li/Nb} = 0.946$) монокристаллы ниобата лития (LiNbO_3), сильно легированные „нефоторефрактивными“ катионами Zn^{2+} , Mg^{2+} , Gd^{3+} и др. [1–5]. Существенным недостатком сильного легирования является то, что оно приводит к высокой структурной неоднородности монокристаллов LiNbO_3 , особенно заметной при концентрациях легирующих добавок вблизи пороговых [2,4–7]. Известно, что влияние легирующего катиона с увеличением его концентрации на свойства монокристаллов не монотонно, а носит скачкообразный (пороговый) характер [2–4,8,9]. Причины появления концентрационных порогов в настоящее время не вполне ясны. Однако априори понятно, что эти причины связаны в том числе с конкретными условиями (механизмами) неравновесной кристаллизации легированного расплава. Необходимо отметить, что структурная однородность самого расплава, состав существующих в нем ионных комплексов, обладающих к тому же различной и переменной электрохимической активностью, чрезвычайно сложны даже при выращивании номинально чистого конгруэнтного кристалла LiNbO_3 [10,11]. По этим причинам влияние структуры и свойств расплава на структуру монокристалла неоднозначно и часто экспериментально невоспроизводимо, а немногочисленные научные результаты, полученные разными авторами, как правило, противоречивы. Влияние строения расплава на структуру и свойства номинально чистых и легированных цинком конгруэнтных монокристаллов LiNbO_3 ранее исследовалось в работах [4–6,10–14].

Наиболее сильное снижение эффекта фоторефракции наблюдается при превышении „пороговых“ значений концентрации легирующих добавок в кристалле LiNbO_3 [2,5,7–9]. Исследования показывают, что в области пороговых концентраций кардинально изменяются структурированность расплава и механизм вхождения легирующих катионов в структуру кристалла LiNbO_3 [4–6,9–11]. Однако пространственная группа симметрии элементарной ячейки кристалла LiNbO_3 при этом не изменяется [2,3,8,9], что свидетельствует об изменении только его вторичной структуры, связанной с формированием в основной структуре кластеров, точечных микродефектов, микроколичеств других фаз и т.п. Состояние вторичной структуры в значительной степени определяет особенности практически важных характеристик (особенно оптических и нелинейно-оптических) кристалла LiNbO_3 [15]. В этой связи для получения нелинейно-оптических материалов с заданными характеристиками важны исследования изменений вторичной структуры при легировании кристаллов LiNbO_3 во взаимосвязи с изменением структурированности расплава и условий его кристаллизации.

В настоящей работе с малым концентрационным шагом ($\sim 0.1\text{--}1\text{ mol.}\%$) выполнены исследования условий кристаллизации серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ в диапазоне концентраций ZnO в расплаве $\sim 0.02\text{--}8.91\text{ mol.}\%$ в расплаве. При этом особое внимание обращено на окрестность „пороговой“ концентрации 6.76 mol.% ZnO в расплаве, выше которой наблюдается существенное изменение условий кристаллизации и заметное снижение эффекта фоторефракции в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

(КРС), дающем информацию о собственных частотах колебаний кристаллической решетки, чувствительных к изменению взаимодействий структурных единиц кристалла, исследовано изменение вторичной структуры кристалла LiNbO_3 при изменении концентрации цинка.

Экспериментальная часть

Для выращивания монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ использовалась гранулированная шихта конгруэнтного состава (48.6 mol.% Li_2O), полученная методом синтеза–грануляции [16], которая тщательно перемешивалась с ZnO квалификации ОСЧ. Выращивание производилось со скоростью перемещения 1.1 mm/h и скоростью вращения — 14 rpm. Величина осевого градиента составляла ~ 1 deg/mm. Концентрацию цинка в кристалле определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (ICPS-9000 фирмы Shimadzu). Монодоменизация кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ проводилась методом высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении образцов со скоростью 20 deg/h в температурном интервале от ~ 1240 – 890°C в условиях приложения электрического напряжения. Контроль степени монодоменичности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля (d_{33st}) кристаллической були.

Для численной оценки поведения системы расплав–кристалл был использован оценочный эффективный коэффициент распределения (K_{eff}), равный отношению концентрации примеси в кристалле в начальный момент кристаллизации (C_{cr}) к ее концентрации в расплаве (C_m) [4,5,11–13], (см. таблицу). Нами было использовано определение концентрации цинка в начальный момент кристаллизации, поскольку в этом случае при $K_{eff} \neq 1$ концентрация цинка в объеме расплава максимально приближена к заданной [4,5,12]. Схема расчета концентрации легирующего элемента цинка в кристалле состоит в следующем. Шихта с минимальной

Концентрация цинка в расплаве (C_m), концентрация цинка в верхней части кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (C_h), параметр $\Delta C = C_h - C_l$ и величина оценочного эффективного коэффициента распределения K_{eff}

Кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (mol.%)	C_m , mol.%	C_h , mol.%	$\Delta C = C_h - C_l$	K_{eff}
(0.04)	4.02	3.43	0.1	0.87
(0.07)	5.38	3.95	-0.03	0.74
(1.19)	6.12	4.54	0.1	0.75
(1.39)	6.67	5.07	0.04	0.76
(2.01)	6.76	5.19	0.1	0.77
(3.43)	6.88	4.68	-0.5	0.68
(3.95)	6.99	4.76	-0.4	0.68
(4.54)	7.8	5.19	-0.3	0.67
(5.19)	8.91	5.84	-1.0	0.66

концентрацией легирующего элемента загружается в тигель и это минимальное значение в шихте принимается за концентрацию легирующей добавки в расплаве для выращивания первого кристалла (C_{m1}). Первый кристалл взвешивают, отрезают тонкую пластину от верхней и нижней частей кристалла и определяют в них концентрацию примеси C_{h1} и C_{l1} . Для расчета K_{eff} в качестве C_{cr} берут концентрацию цинка в верхней части були, т.е. $C_{cr} = C_{h1}$. Оценочный эффективный коэффициент распределения: $K_{eff1} = C_{cr}/C_m = C_{h1}/C_{p1}$. Догрузка шихты и легирующей добавки рассчитывается с использованием средней концентрации цинка в кристалле: $C_{cr med} = (C_{l1} + C_{h1})/2$. После догрузки, расплав имеет заданную концентрацию (C_{m2}). Далее повторяется та же последовательность действий для других концентраций легирующего цинка. Более подробно технология выращивания кристаллов и расчетов численных параметров системы расплав–кристалл описаны в работах [4,5,11,12].

Образцы для исследований спектров КРС вырезались из монодоменированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры $\sim 8 \times 7 \times 6$ mm³), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями XY, Z (Z — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались. Спектры КРС возбуждались линией 514.5 nm аргонового лазера Spectra Physics (модель 2018-RM) и регистрировались спектрографом T64000 производства фирмы Horiba Jobin Yvon с использованием конфокального микроскопа. Чтобы уменьшить влияние эффекта фоторефракции на спектр КРС, спектры возбуждались излучением малой мощности. Мощность возбуждающего лазерного излучения под микроскопом не превышала 3 mW. Все спектры регистрировались с разрешением 1.0 cm⁻¹. Обработка спектров производилась с использованием пакета программ Horiba LabSpec 5.0 и Origin 8.1. Точность определения частот, ширин и интенсивностей линий $\pm 1.0, \pm 3.0$ cm⁻¹ и 5% соответственно.

Методика определения угла θ раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС в кристаллах ниобата лития разного состава подробно изложена в работе [7].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны зависимости концентрации ZnO в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и величины оценочного коэффициента распределения (K_{eff}) от концентрации ZnO в расплаве. Отчетливо видна явно выраженная резкая аномалия в области концентраций ~ 5.2 – 7.0 mol.% ZnO в расплаве, т.е. вблизи концентрационного порога ~ 6.76 mol.% ZnO . При этом в „последпороговых“ (концентрация ZnO в расплаве > 6.76 mol.%) кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ наблюдается неравномерное распределение цинка вдоль оси выращивания. В то же время концентрация цинка вдоль оси выращивания в „допоро-

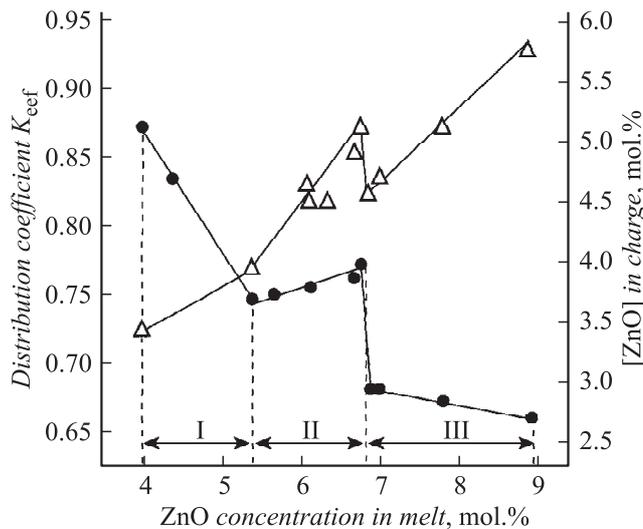


Рис. 1. Зависимости концентрации ZnO (Δ) и оценочного коэффициента распределения K_{eff} (\bullet) в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ от концентрации ZnO в расплаве.

говых“ (концентрация ZnO в расплаве ≤ 6.76 mol.%) кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ практически неизменна [4,5]. Постоянство концентрации легирующей добавки по длине кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ означает их высокую концентрационную однородность, характерную для систем кристалл–расплав с коэффициентом распределения, близким к единице [17]. Из рис. 1 видно, что K_{eff} заметно немонотонно изменяется с увеличением концентрации ZnO в расплаве. При этом концентрационная зависимость K_{eff} имеет три (I, II, III) явно выраженных участка (рис. 1). На участке II в концентрационном интервале $\sim 5.2\text{--}7.0$ mol.% ZnO K_{eff} возрастает и составляет $0.75\text{--}0.77$. Казалось бы, кристаллы, отличающиеся $K_{eff} = 0.75\text{--}0.77$ (т.е. существенно меньше единицы), должны обладать высокими концентрационной и структурной неоднородностями. Однако полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют об обратном.

Из рис. 2 видно, что край оптического пропускания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($4.02\text{--}6.76$ mol.% ZnO) заметно сдвинут в коротковолновую область, а кривая пропускания обладает более крутым подъемом по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, в которых концентрация цинка меньше 4.0 mol.% ZnO, что свидетельствует о более высокой структурной однородности кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($4.02\text{--}6.76$ mol.% ZnO) по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($0.03\text{--}1.59$ mol.% ZnO). Необычным является и то, что кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, выращенные нами из расплавов, относящихся к концентрационным участкам I и II ($\sim 4.02\text{--}6.76$ mol.% ZnO, рис. 1) помимо высокой концентрационной однородности, характерной для расплавов с $K_{eff} = 1$, отличаются достаточно высокой стойкостью к оптическому повреждению [4,5,18]. Данный факт предположительно можно

объяснить следующим. По-видимому, в соответствии с представлениями, развитыми в работе [10], на концентрационных участках I и II в расплаве максимальна электрохимическая активность только определенных ионных комплексов, обеспечивающих при отличном от единицы коэффициенте K_{eff} постоянство состава кристалла вдоль оси выращивания при закристаллизовавшейся доле расплава $\leq 20\%$. Вероятно, при дальнейшем увеличении концентрации ZnO в расплаве концентрация таких комплексов уменьшается и становится меньше критической. При этом в расплаве возникают другие типы комплексов, приводящие к резкому изменению его физико-химических свойств, что и отражается в резком уменьшении K_{eff} на концентрационном участке III и в появлении аномалии в виде концентрационного порога при концентрации ~ 6.76 mol.% ZnO в расплаве. Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, выращенные из расплавов с концентрациями ZnO больше 6.76 mol.%, имеют K_{eff} существенно меньше единицы ($K_{eff} = 0.68\text{--}0.66$, участок III на рис. 1) и характеризуются классически неоднородным распределением примеси вдоль оси роста, т.е. увеличением ее концентрации от конуса к торцу кристалла [4,5].

Необходимо отметить следующее обстоятельство. Из рис. 1 видно, что в связи с резким уменьшением коэффициента распределения K_{eff} с увеличением концентрации ZnO в расплаве на участке III возможно получение кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, имеющих существенно разную дефектную (вторичную) структуру, но одинаковую концентрацию цинка. Это означает, что из расплавов разного состава могут быть получены кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ с одинаковой концентрацией легирующей добавки. Действительно, эксперименты показывают, что кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, выращенные из расплавов с концентрацией ZnO ~ 6.76 и 7.8 mol.%, имеют одинаковую концентрацию ZnO (5.19 mol.%), по крайней мере в верх-

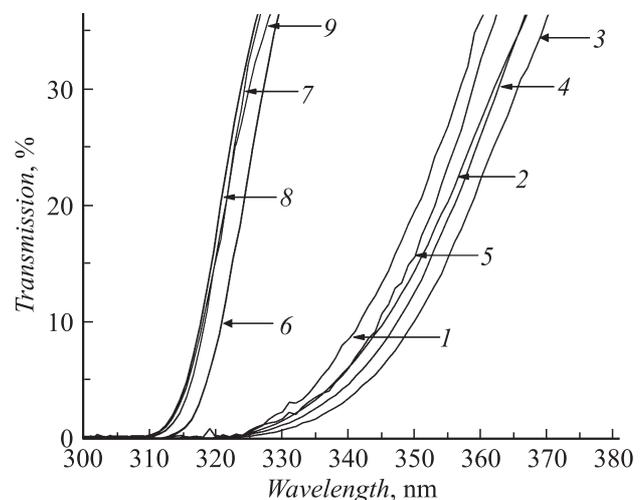


Рис. 2. Край оптического пропускания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$: 1 — 0.04, 2 — 0.07, 3 — 1.19, 4 — 1.39, 5 — 2.01, 6 — 3.43, 7 — 3.95, 8 — 4.54, 9 — 5.19 mol.% ZnO в кристалле.

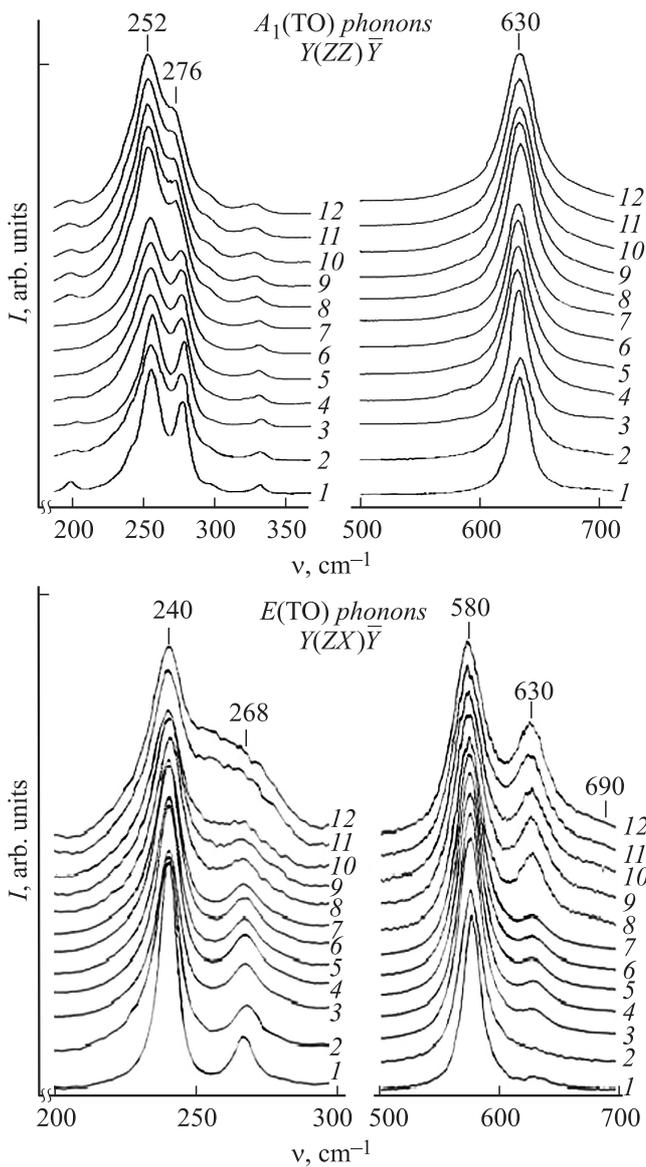


Рис. 3. Спектры КРС кристаллов: $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ (1), $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ (2), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04 (3), 0.07 (4), 1.19 (5), 1.39 (6), 2.01 (7), 3.43 (8), 3.95 (9), 5.19 (10, 11), 5.84 (12) mol.% ZnO в кристалле) в геометриях рассеяния $Y(ZX)\bar{Y}$ и $Y(ZZ)\bar{Y}$.

ней части кристалла [4,5]. Поскольку первый кристалл принадлежит к участку II (рис. 1) и характеризуется высокими оптической и концентрационной однородностями, а концентрация примеси во втором кристалле, принадлежащему к участку III, существенно изменяется от конуса к торцу [4,5], их внутреннее строение должно иметь заметные отличия. Возможно, именно по этой причине в работах [2,3,8–9,18–24] рассмотрение свойств кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ без строгой привязки к предыстории их выращивания приводит к заметным расхождениям в результатах.

Представляло интерес выяснить, как описанная выше аномалия в области концентрационного порога

~ 6.76 mol.% ZnO в расплаве проявляется в структуре выращенных кристаллов. Спектры КРС, дающие информацию о собственных частотах колебаний кристаллической решетки, чрезвычайно чувствительны к изменению взаимодействий между структурными единицами кристалла, к процессам перестройки структуры кристалла, к процессам порядок–беспорядок. Особой чувствительностью параметры спектральных линий обладают к процессам разупорядочения катионной подрешетки кристалла LiNbO_3 , происходящим при изменении его состава [2]. Спектр КРС кристалла LiNbO_3 в литературе хорошо изучен экспериментально (обзор дан в работах [2,25–29]) и надежно интерпретирован (расчеты *ab initio* и методом валентно-силового поля [30–32]). На рис. 3 и 4 приведены фрагменты спектров КРС исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ в геометриях рассеяния $Y(ZZ)\bar{Y}$ (активны $A_1(\text{TO})$ фононы) и $Y(ZX)\bar{Y}$ (активны $E(\text{TO})$ фононы), где обнаружены наиболее сильные изменения при изменении концентрации цинка. Для сравнения на рис. 3 и 4 приведены также спектры КРС номинально чистых стехиометрических и конгруэнтных кристаллов LiNbO_3 .

Из рис. 3 и 4 видно, что с изменением концентрации Zn в кристалле LiNbO_3 наблюдаются изменения во всем спектре: в области двухчастичных состояний акусти-

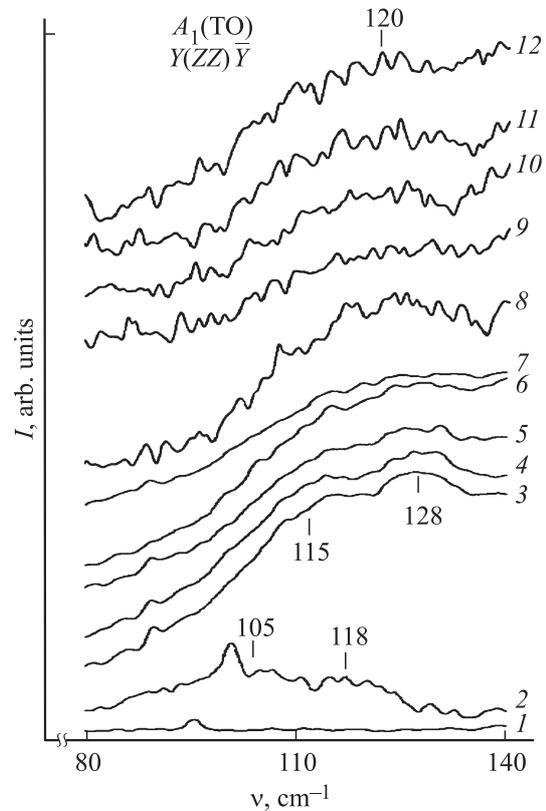


Рис. 4. Фрагменты спектров КРС кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ (1), $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ (2), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04 (3), 0.07 (4), 1.19 (5), 1.39 (6), 2.01 (7), 3.43 (8), 3.95 (9), 5.19 (10, 11), 5.84 (12) mol.% ZnO в кристалле) области двухчастичных состояний акустических фононов.

ческих фононов ($100\text{--}150\text{ см}^{-1}$), в области колебаний катионов, находящихся в кислородных октаэдрах VO_6 ($\text{V} — \text{Nb}, \text{Li}$, легирующий катион) ($200\text{--}300\text{ см}^{-1}$), в области колебаний атомов кислорода кислородных октаэдров ($500\text{--}900\text{ см}^{-1}$). При этом изменяются только ширины и интенсивности спектральных линий, а их частоты остаются постоянными, что свидетельствует о малости влияния эффектов изменения вторичной структуры, возникающих при изменении концентрации легирующих катионов Zn^{2+} , на квазиупругие постоянные решетки кристалла LiNbO_3 . Каких-либо явно выраженных аномалий в концентрационном поведении ширины и интенсивностей линий в области концентрационного порога $\sim 6.76\text{ mol.}\% \text{ ZnO}$ нами не обнаружено. Для диапазона ($\sim 4.02\text{--}8.91\text{ mol.}\% \text{ ZnO}$) в пределах ошибок эксперимента ширины большинства линий увеличиваются практически линейно, а интенсивности линий остаются практически постоянными. Исключение составляет аномальное и скачкообразное поведение с увеличением концентрации цинка в кристалле интенсивности и ширины линии с частотой 630 см^{-1} , соответствующей колебаниям атомов кислорода $A_1(\text{TO})$ типа симметрии кислородных октаэдров O_6 , и интенсивности линии с частотой 120 см^{-1} $A_1(\text{TO})$, соответствующей двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю [2],¹ рис. 3 и 4. Полученные данные свидетельствуют о том, что при увеличении концентрации цинка в кристалле LiNbO_3 в области выше концентрационного порога $\sim 6.76\text{ mol.}\% \text{ ZnO}$ в целом происходит увеличение беспорядка в чередовании основных, легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла и „возмущение“ октаэдров VO_6 .

Необычным является существенное возрастание в спектре, в геометрии рассеяния $Y(\text{ZX})\bar{Y}$, интенсивности линии с частотой 630 см^{-1} при увеличении концентрации цинка в кристалле (рис. 3). В то же время интенсивность и ширина этой линии в спектре в геометрии рассеяния $Y(\text{ZZ})\bar{Y}$ в своем поведении не испытывают аномалий (рис. 3). Линия с частотой 630 см^{-1} $A_1(\text{TO})$, согласно правилам отбора [2,25], запрещена в геометрии рассеяния $Y(\text{ZX})\bar{Y}$. В геометрии $Y(\text{ZX})\bar{Y}$ должны проявляться колебания только $E(\text{TO})$ -типа симметрии, а в геометрии рассеяния $Y(\text{ZZ})\bar{Y}$ — колебания только $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии. Однако вследствие наличия эффекта фоторефракции в геометрии $Y(\text{ZX})\bar{Y}$ в спектре фоторефрактивного кристалла LiNbO_3 с интенсивностью, пропорциональной величине эффекта фоторефракции, дополнительно проявляются колебания $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии, запрещенные правилами отбора для геометрии рассеяния $Y(\text{ZX})\bar{Y}$ [2]. Из рис. 3 и 5

¹ Согласно данным работы [27], малоинтенсивная линия с частотой 120 см^{-1} может соответствовать также моде псевдоскалярного типа A_2 , запрещенной правилами отбора для точечной группы C_{3v} . Это колебание может проявляться в спектре КРС вследствие понижения локальной точечной симметрии кристаллов ниобата лития от C_{3v} до C_3 из-за разворота треугольников O_3 вследствие присутствия легирующих добавок в реальных кристаллах [27].

видно, что интенсивность линии с частотой 630 см^{-1} существенно и скачкообразно возрастает при увеличении концентрации цинка в кристалле LiNbO_3 . Обнаруженное нами увеличение интенсивности „запрещенной“ линии с частотой 630 см^{-1} $A_1(\text{TO})$ не может быть обусловлено увеличением эффекта фоторефракции в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ с увеличением концентрации Zn^{2+} . Чтобы максимально исключить влияние эффекта фоторефракции на спектр КРС, в наших экспериментах специально использовалось излучение малой мощности (3 mW). Кроме того, надежно установлено, что при увеличении концентрации ZnO в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ до пороговых значений эффект фоторефракции существенно уменьшается [2,3,8,9,18–24]. Об уменьшении эффекта фоторефракции в исследованных нами кристаллах свидетельствует также уменьшение угла θ раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС с увеличением концентрации ZnO в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (рис. 5). Таким образом, только процессы разупорядочения структуры кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ с увеличением концентрации ZnO приводят к увеличению интенсивности запрещенной линии с частотой 630 см^{-1} $A_1(\text{TO})$. При этом наиболее вероятным процессом разупорядочения является анизотропное расширение вдоль полярной оси кислородных октаэдров O_6 при легировании вследствие нарушения легирующими катионами цинка существующего порядка в расположении структурных единиц катионной подрешетки. Причем этот процесс носит скачкообразный характер, о чем свидетельствует скачкообразное поведение ширины линии с частотой 630 см^{-1} , соответствующей полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров O_6 (рис. 5). Наличие в области концентрационного порога $\sim 6.76\text{ mol.}\% \text{ ZnO}$ значительного разупорядочения катионной подрешетки вдоль полярной оси при легировании подтверждает также заметное уширение линий с частотами 252 и 276 см^{-1} , отвечающих полносимметричным ($A_1(\text{TO})$) колебаниям катионов Li^+ и Nb^{5+} вдоль полярной оси (рис. 3).

В то же время поведение интенсивности линии с частотой 120 см^{-1} , соответствующей двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю, при изменении концентрации цинка в кристалле (рис. 4) может указывать на явное проявление эффектов упорядочения структурных единиц катионной подрешетки при некоторых концентрациях цинка. Надежно установлено [2,29], что в спектре стехиометрического кристалла ($\text{Li}/\text{Nb} = 1$), отличающегося наиболее упорядоченной катионной подрешеткой отсутствием основных структурных дефектов Nb_{Li} (ионов Nb_{5+} , находящихся в позициях ионов Li^+) и максимально низким по сравнению с кристаллами других составов резонансным взаимодействием двухчастичных состояний акустических фононов $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии с суммарным волновым вектором, равным нулю, с наиболее низкочастотными фундаментальными фононами $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии, линия в области 120 см^{-1} отсутствует (рис. 4). В спектре конгруэнтного

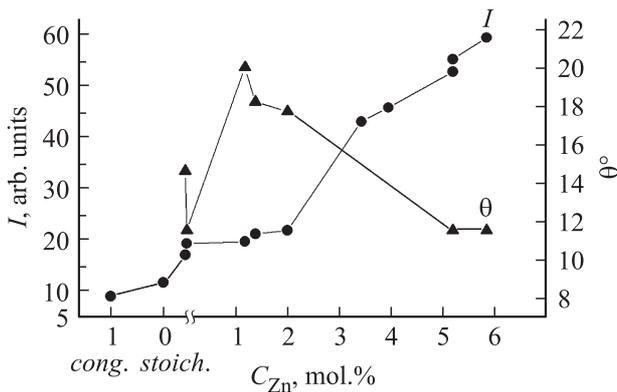


Рис. 5. Концентрационные зависимости интенсивности (I) линии с частотой 630 cm^{-1} в спектре КРС и угла раскрытия θ спекл-структуры индикатрисы ФИРС в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04–5.84 mol.% в кристалле). 0 — стехиометрический кристалл, 1 — конгруэнтный кристалл.

кристалла высокой степени структурного совершенства вследствие улучшения правил отбора по волновому вектору суммарных акустических фононов $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии [2,29] линия с частотой 120 cm^{-1} расщеплена на две линии с частотами 105 и 118 cm^{-1} (рис. 4). Из рис. 4 видно также, что частоты компонент расщепления в спектре кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ существенно повышены и составляют 115 и 128 cm^{-1} . При этом интенсивность этой линии в спектре кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ скачкообразно ведет себя с увеличением концентрации катионов Zn^{2+} в кристалле (рис. 4). Интенсивность линии уменьшается в ряду кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04–2.01 mol.% ZnO), увеличивается в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.43 mol.% ZnO), практически равна нулю в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.95 mol.% ZnO) и затем увеличивается в ряду кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.95–5.84 mol.% ZnO) (рис. 3). Т.е. меняется скачкообразно и синхронно с изменением интенсивности линии с частотой 630 cm^{-1} в спектре КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.01 mol.% ZnO) и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.95 mol.% ZnO) свидетельствует об увеличении степени упорядочения структурных единиц катионной подрешетки в этих кристаллах и приближении ее к степени упорядочения в стехиометрическом кристалле. Уменьшение интенсивности линии с частотой 120 cm^{-1} свидетельствует также и об уменьшении количества дефектов Nb_{Li} в кристалле при его легировании катионами Zn^{2+} и уменьшении вследствие этого резонансного ангармонического взаимодействия наиболее низкочастотных фундаментальных колебаний $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии (252 и 276 cm^{-1}) с двухчастичными акустическими возбуждениями $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии, механизм которого подробно обсуждается в обзоре [33]. При этом в зависимости от величины этого взаимодействия можно изменять степень смешивания однофононных (оптических) и многофононных

(акустических) состояний $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии, а с ней и характер спектра в области 120 cm^{-1} . Из рис. 1 и 5 следует также, что наиболее благоприятные возможности для выращивания оптически и композиционно однородных, обладающих минимальной концентрацией дефектов Nb_{Li} , отличающихся низким эффектом фоторефракции сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, находятся в диапазоне концентраций ZnO в расплаве 4.0–6.76 mol.%.

Заключение

С малым концентрационным шагом исследованы система расплав–кристалл, условия кристаллизации и спектры КРС монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.02–8.91 mol.% ZnO). С помощью спектров КРС показано, что с увеличением концентрации Zn в кристалле уменьшается количество дефектов Nb_{Li} и эффект фоторефракции. Показано, что наиболее благоприятные возможности для выращивания оптически и композиционно однородных бездефектных сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, отличающихся низким эффектом фоторефракции, находятся в диапазоне концентраций ZnO в расплаве 4.0–6.76 mol.%. Установлено, что ввиду существенного различия в окрестности концентрационного порога 6.76 mol.% ZnO физико-химических характеристик расплавов разного состава и резкого изменения K_{eff} с изменением концентрации цинка, возможно получение кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, имеющих существенно разную дефектную структуру, но одинаковую концентрацию легирующей добавки. Установлено, что с изменением концентрации Zn в кристалле LiNbO_3 изменения наблюдаются во всем спектре КРС: в области двухчастичных состояний акустических фононов (100 – 150 cm^{-1}), в области колебаний катионов, находящихся в кислородных октаэдрах (200 – 300 cm^{-1}), в области колебаний атомов кислорода кислородных октаэдров (500 – 900 cm^{-1}). Полученные данные свидетельствуют о скачкообразном (пороговом) характере изменений порядка чередования основных (Li^+ и Nb^{5+}), легирующих Zn^{2+} и вакансий вдоль полярной оси кристалла и о скачкообразном анизотропном расширении (возмущении) кислородных октаэдров вдоль полярной оси с изменением концентрации цинка в кристалле. Такое возможно вследствие скачкообразного изменения механизма вхождения легирующих добавок цинка в структуру кристалла. При этом количество изломов в концентрационном поведении ширин линий (для линий с частотами 630 cm^{-1} $A_1(\text{TO})$ и 876 cm^{-1} $A_1(\text{LO})$) — пять изломов) существенно превышает количество порогов (2), известных из литературных данных.

Работа выполнена при поддержке грантами РФФИ 15-03-03372-а и 15-02-04261-а.

Список литературы

- [1] Gunter P. NY: Springer Science+Business Media: LLC, 2007. 365 p.
- [2] Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. М.: Наука, 2003. 255 с.
- [3] Aillerie M., Bourson P., Mostefa M., Abdi F., Fontana M.D. // J. Phys.: Conf. Ser. 2013. V. 416. P. 012001.
- [4] Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Ефремов В.В., Кравченко О.Э., Скиба В.И., Сидоров Н.В., Ефремов И.Н. // Неорган. матер. 2015. Т. 51. № 4. С. 428–432.
- [5] Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Makarova O.V., Sidorov N.V., Efremov V.V., Efremov I.N., Teplyakova N.A., Manikovskaya D.V. Advanced Materials Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung, Vitaly Yu. Topolov (Eds.). Springer, Heidelberg, New York, Dordrecht, London. Springer Proceedings in Physics. V. 175. Springer, International Publishing Switzerland, 2016. 707 p. ISBN: 3319263226, DOI: 10.1007/978-3-319-26324-3.
- [6] Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Masloboeva S.M., Makarova O.V., Manikovskaya D.V., Sidorov N.V. // J. Cryst. Growth. 2014. Vol. 386. P.113–118.
- [7] Сидоров Н.В., Яничев А.А., Палатников М.Н., Габалин А.А., Пикуль О.Ю. // Опт. и спектр., 2014. Т. 117. № 1. С. 76–85.
- [8] Черная Т.С., Волк Т.Р., Верин И.А., Симонов В.И. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 6121–617.
- [9] Черная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р., Рубинина Н.М., Симонов В.И. // Письма в ЖЭТФ. 2003. Т. 73. Вып. 2. С. 110–113.
- [10] Uda S., Tiller W.A. // J. Cryst. Growth. 1992. Vol 121. P. 155.
- [11] Kimura H., Koizumi H.T., Uchidab, Uda S. // J. Cryst. Growth. 2009. Vol. 311. P. 1553–1558.
- [12] Налбалдян В.В., Медведев Б.С., Налбалдян В.И., Чиненова А.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1988. Т. 24. № 6. С. 980–983.
- [13] Коновалова В.В. Дисс. . . . канд. хим. наук. М., 2009. 136 с.
- [14] Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Маслобоева С.М., Макарова О.В., Кравченко О.Э., Яничев А.А., Сидоров Н.В. // Неорган. матер. 2013. Т. 49. № 7. С. 765–770.
- [15] Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинин В.Т. // Тр. Кольского науч. центра РАН. Химия и материаловедение. Апатиты. 2015. С. 464–468.
- [16] Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Щербина О.Б., Калинин В.Т. // Перспективные материалы. 2011. № 2. С. 93–97.
- [17] Таиров Ю.М., Цветков В.П. М.: Высшая школа, 1983. 271 с.
- [18] Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Габалин А.А., Ефремов И.Н. // Опт. и спектр. 2016. Т. 120. № 4. С. 668–674.
- [19] Волк Т.Р., Рубинина Н.М. // ФТТ. 1991. Т. 33. Вып. 4. С. 1192–1201.
- [20] Schlarb U., Woehlecke M., Gather B., Reichert A., Betzler K., Volk T., Rubinina N. // Opt. Mater. 1995. Vol. 4. P. 791–795.
- [21] Zhang Y., Xu Y.H., Li M.H., Zhao Y.Q. // J. Cryst. Growth. 2001. Vol. 233. P. 537–540.
- [22] Abdi F., Aillerie M., Fontana M., Bourson P., Volk T., Maximov B., Sulyanov S., Rubinina N., Wöhlecke M. // Appl. Phys. B. 1999. V. 68. P. 795–799.
- [23] Zhao L., Wang X., Wang B., Wen W., Zhang T.-Y. // Appl. Phys. B. 2004. Vol. 78. N 6. P. 769–774.
- [24] Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Габалин А.А., Ефремов И.Н. // Перспективные материалы. 2015. № 7. С. 5–14.
- [25] Сидоров Н.В., Маврин Б.Н., Чуфырев П.Г., Палатников М.Н. / Под ред. акад. В.Т. Калиникова. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2012. 215 с.
- [26] Fontana M.D., Bourson P. // Appl. Phys. Rev. 2015. Vol. 2. P. 046002–046014.
- [27] Горелик В.С., Свербиль П.П. // Неорган. матер. 2015. Т. 51. № 11. С. 1190–1197.
- [28] Горелик В.С. // Труды ФИАН. 1982. Т. 132. С. 15–140.
- [29] Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинин В.Т. // Опт. и спектр. 1997. Т. 82. № 1. С. 38–45.
- [30] Parlinski K., Li Z.Q., Kawazoe Y. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. P. 272–278.
- [31] Caciuc V., Postnikov A.V. // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. P. 224403–224409.
- [32] Repelin Y., Husson E., Bennani F., Proust C. // J. Phys. Chem. Sol. 1999. Vol. 60. P. 819–825.
- [33] Анисьев А.А. // Инженерный журнал: наука и инновации. 2013. Вып. 7. С. 1–18.