

Влияние способа сильного легирования на композиционную однородность и оптические свойства монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$

© Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова[¶], М.Н. Палатников

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Федерального исследовательского центра „Кольский научный центр РАН“, 184209 Апатиты, Мурманская обл., Россия

[¶] e-mail: n.tepliakova@ksc.ru

Поступила в редакцию 09.06.2021 г.

В окончательной редакции 09.06.2021 г.

Принята к публикации 23.06.2021 г.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, лазерной коноскопии и фотоиндуцированного рассеяния света выполнены сравнительные исследования композиционной однородности сильно легированных кристаллов LiNbO_3 с концентрацией магния, близкой к пороговому значению $\approx 5 \text{ mol}\% \text{MgO}$, выращенных из шихты, синтезированной с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ (метод гомогенного легирования), а также выращенных при непосредственном добавлении магния в расплав (метод прямого легирования). Показано, что использование метода гомогенного легирования позволяет получать композиционно более однородный сильно легированный кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, чем метод прямого легирования расплава.

Ключевые слова: кристалл ниобата лития, гомогенное и прямое легирование, комбинационного рассеяния света, лазерная коноскопия, фотоиндуцированное рассеяние света.

DOI: 10.21883/OS.2022.01.51906.13-21

Введение

Нелинейно-оптический фоторефрактивный кристалл ниобата лития (LiNbO_3) является одним из важнейших материалов акусто- и оптоэлектроники, интегральной и лазерной оптики. В настоящее время существуют высокие потребности в функциональных нелинейно-оптических материалах на основе монокристалла LiNbO_3 высокой композиционной однородности с малыми эффектом фоторефракции и коэрцитивным полем. Эффект фоторефракции и величину коэрцитивного поля в кристалле LiNbO_3 наиболее существенно можно понизить путем легирования высокими (близкими ко второму концентрационному порогу и выше) концентрациями металлов Mg^{2+} , Zn^{2+} , Gd^{3+} и др. [1,2]. При некоторых „пороговых“ концентрациях (постоянных для каждой примеси) все концентрационные зависимости свойств обнаруживают аномалии [2]. В частности, для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ обнаружено два концентрационных порога при ≈ 3 и $5.5 \text{ mol}\% \text{MgO}$, при которых наблюдается скачкообразное изменение состояния дефектности и физических характеристик кристалла [2]. Так, введение в конгруэнтный ($R = \text{Li}/\text{Nb} = 0.946$) кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$ в количестве $\approx 5 \text{ mol}\%$ (концентрационный порог при $\approx 5.5 \text{ mol}\% \text{MgO}$) снижает коэрцитивное поле с $22\text{--}23 \text{ kW/mm}$ до 4.8 kW/mm , что очень важно для создания нелинейно-оптических монокристаллических материалов с периодически поляризованными доменами для преобразования лазерного излучения [3–6]. Однако при столь сильном легировании (вследствие неравномерного распределения по объему кристалла легирующей добавки и связанных с ней точечных и

комплексных дефектов) существенно возрастает композиционная неоднородность монокристалла, понижающая однородность многих физических характеристик материала. На коэффициент вхождения металлов Mg^{2+} , Zn^{2+} и др. в структуру кристалла LiNbO_3 и его композиционную однородность заметное влияние оказывает также и способ легирования [1].

Выяснение особенностей влияния легирующей добавки и способа легирования на композиционную однородность и оптические свойства монокристалла LiNbO_3 , ввиду его широкого применения в качестве функционального нелинейно-оптического материала, является актуальной задачей большой практической значимости.

В работах [1,7–12] выполнены сравнительные исследования особенностей структуры и оптических свойств некоторых составов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, полученных методом Чохральского двумя способами: прямым легированием расплава (используемым в промышленности), когда легирующая добавка вводится непосредственно в расплав перед наплавлением тигля, и новым способом [13] с применением шихты, синтезированной с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ (метод гомогенного легирования). Логично предположить, что кластеры и комплексы, состоящие из октаэдрических $(\text{Nb}(\text{Mg})\text{O}_6)$ и тетраэдрических $(\text{Nb}(\text{Mg})\text{O}_4)$ структур [14–18], существующие в расплавах систем $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}_2\text{O}$ и $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}_2\text{O}:\text{MgO}$ и формирующие композиционную однородность кристалла LiNbO_3 , отличаются по структуре, размерам и химической активности. Следовательно, расплавы разного состава и способа легирования при прочих равных условиях должны

кристаллизоваться по-разному с образованием разной композиционной однородности кристалла [14,15]. Действительно, исследования оптическими методами макро- и микроструктурной однородности легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ указывают на более высокую композиционную однородность некоторых гомогенно легированных кристаллов по сравнению с кристаллами прямого легирования [7–12]. В частности, при применении метода гомогенного легирования в кристалле меньше дефектов в виде полос роста, дислокаций, кластеров и микроструктур, микродоменов, доменных границ и блочных структур, характерных для кристаллов прямого легирования [1,19,20]. Этот факт предположительно можно объяснить тем, что при гомогенном легировании легирующий элемент Me (Me = Mg, Zn, Gd и др.) еще на стадии синтеза прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Me}$ формирует вокруг себя преимущественно внутритроэдрическую координацию с более однородным распределением ее по объему расплава, что повышает в расплаве концентрацию кластеров $\text{Nb}(\text{Me})\text{O}_6$ с кислородно-октаэдрической структурой и коэффициент вхождения металла в структуру кристалла LiNbO_3 , делая кристалл более композиционно однородным. Оценочный эффективный коэффициент распределения магния при методе гомогенного легирования составляет ≈ 1.17 . При методе прямого легирования расплава магний имеет более низкий коэффициент распределения (≈ 1.11) [1].

В настоящей работе представлены результаты сравнительных комплексных исследований методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) и лазерной коноскопии композиционной однородности и некоторых оптических свойства близких по составу сильно легированных монодоменированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.03 mol% MgO) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (4.75 mol% MgO), полученных соответственно методом прямого легирования расплава и методом гомогенного легирования из шихты, синтезированной с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$.

Методика эксперимента

Получение монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ разного состава методом прямого легирования расплава и методом гомогенного легирования с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ подробно описано в работах [1,8–12]. Кристаллы выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке „Кристалл-2“. Выращенные монокристаллы были монодоменированы посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига с приложением постоянного тока при охлаждении кристаллов со скоростью 20 grad/h в температурном интервале $\sim 1240\text{--}880^\circ\text{C}$. Контроль степени монодоменированности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля ($d_{33\text{ст}}$) кристал-

лической були. Образцы для исследований вырезались из монодоменированных кристаллов в форме параллелепипедов ($7 \times 6 \times 5 \text{ mm}$), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями X, Y, Z соответственно (Z — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Спектры КРС возбуждались линией 514.5 nm аргон-криптонового 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 (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 $\pm 1.0, \pm 3.0 \text{ cm}^{-1}$ и 5% соответственно. Методики исследований ФИРС и лазерной коноскопии подробно описаны в работе [21]. В экспериментах по ФИРС и лазерной коноскопии применялся лазер Nd:YAG (MLL-100) с линией генерации 532 nm и мощностью до 160 mW, $d = 1.8 \text{ mm}$. Для оценки композиционной однородности кристаллов коноскопические картины ФИРС и спектры КРС в различных поляризационных геометриях регистрировались с шагом 5 mm от разных точек исследованных кристаллов.

Результаты и их обсуждение

Спектры КРС монокристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (4.75 mol% MgO, гомогенное легирование) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.03 mol% MgO, прямое легирование), зарегистрированные в диапазоне $50\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ в геометрии обратного рассеяния $Y(ZZ)\bar{Y}$ и $Y(ZX)\bar{Y}$ (в обозначениях Порто [22]), активные, соответственно фундаментальные колебания $A_1(\text{TO})$ - и $E(\text{TO})$ -типа симметрии [2]), в поляризованном излучении представлены на рис. 1. Спектры КРС поликристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, Nb_2O_5 и $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ (5.54 mol% MgO) представлены на рис. 2. В спектре КРС кислородно-октаэдрических кристаллических структур LiNbO_3 и Nb_2O_5 в диапазоне $150\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ преимущественно проявляются линии, соответствующие фундаментальным колебаниям внутритроэдрических фундаментальных колебаниям триоктаэдрических катионов (Li, Nb, Mg), в диапазоне $550\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ — колебаниям кислородного каркаса кристалла [2,23]. При этом в диапазоне $850\text{--}950 \text{ cm}^{-1}$ проявляются валентные мостиковые колебания (ВМК) атомов кислорода вдоль полярной оси в мостике Me—O—Me (Me—Nb, Li, примесный металл), которые наиболее чувствительны к изменению поляризуемости кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 [2,23]. При разрушении кислородно-октаэдрической структуры с образованием островных структур из октаэдров O_6 мостик Me—O—Me разрушается, и в спектре КРС появляются линии, соответствующие концевым колебаниям Me—O, частота которых выше частот ВМК атомов кислорода

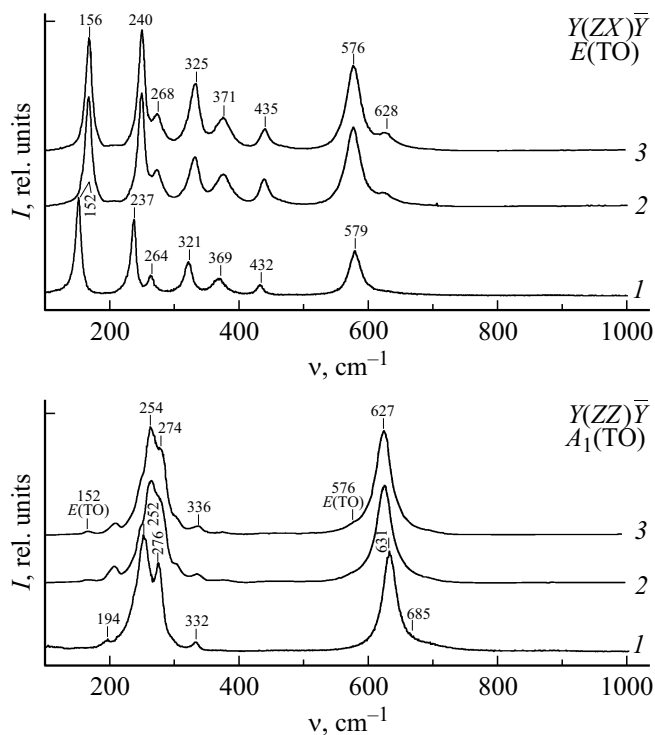


Рис. 1. Спектры КРС монокристаллов LiNbO_3 (кривая 1), $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.03 mol% MgO , прямое легирование, кривая 2), $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (4.75 mol% MgO , гомогенное легирование, кривая 3), в геометриях рассеяния $Y(ZX)Y$ и $Y(ZZ)Y$; $P = 3 \text{ mW}$; $\lambda_0 = 514.5 \text{ nm}$. $T = 293 \text{ K}$.

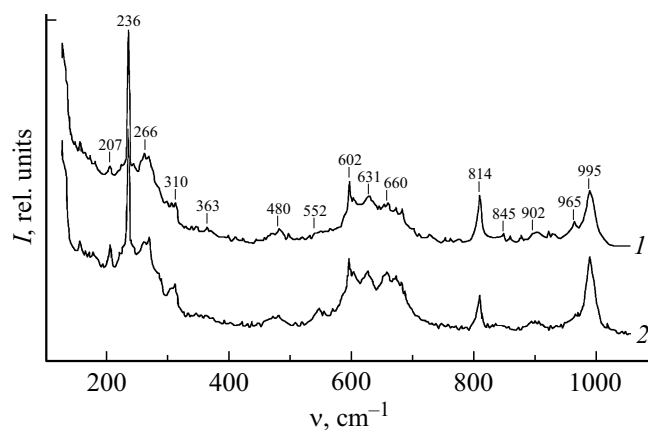


Рис. 2. Спектры КРС поликристаллических образцов: кривая 1 — $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ (5.54 mol% MgO , гомогенное легирование), 2 — Nb_2O_5 .

вдоль полярной оси [23]. ВМК атомов кислорода вдоль полярной оси в мостике $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}$ активны в спектре КРС только для нецентросимметричных кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 [23]. Необходимо отметить, что спектр КРС чистого поликристалла Nb_2O_5 представлен меньшим количеством линий, чем спектр поликристалла $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ (5.54 mol% MgO , гомогенное легирование), рис. 2.

Частоты и ширины экспериментально наблюдаемых линий в спектрах КРС монокристаллов LiNbO_3 , $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и частоты линий в спектрах поликристаллов Nb_2O_5 и $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ приведены в таблице. Определить корректно ширины линий в спектре поликристаллов Nb_2O_5 и $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ оказалось невозможным ввиду сильного перекрытия линий (рис. 2). Nb_2O_5 , как и LiNbO_3 , имеет область гомогенности на фазовой диаграмме и является фазой переменного состава. При этом в отличие от кристалла LiNbO_3 , в котором только две полиморфные модификации (низкотемпературная сегнетоэлектрическая и высокотемпературная параэлектрическая, $T_c \approx 1480 \text{ K}$) и обе обладают кислородно-октаэдрической структурой, для кристаллической пятиокиси ниобия известно не менее пятнадцати полиморфных модификаций, причем только незначительная часть из них обладает кислородно-октаэдрической структурой [24–29]. Наиболее распространенные модификации Nb_2O_5 : моноклинная α -форма, гексагональная β -форма и орторомбическая γ -форма. Спектры КРС смеси некоторых модификаций Nb_2O_5 исследовались в работах [24,26–29]. Для получения монокристалла высокой композиционной однородности важно, чтобы при синтезе шихты ниобата лития прекурсора Nb_2O_5 и $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ были максимально монофазными и, как и шихта LiNbO_3 , обладали преимущественно кислородно-октаэдрической структурой.

В спектре КРС поликристаллов Nb_2O_5 и $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$, использованных нами для синтеза шихты ниобата лития, в области ВМК атомов кислорода вдоль полярной оси обнаружено пять линий с частотами 814, 845, 902, 965, 995 cm^{-1} (рис. 2), что свидетельствует о присутствии как кислородно-октаэдрических, так и кислородно-тетраэдрических островных структур, состоящих из обрывков цепей из октаэдров $\text{Nb}(\text{Mg})\text{O}_6$ и тетраэдров $\text{Nb}(\text{Mg})\text{O}_4$. При этом линия с частотой 845 cm^{-1} соответствует ВМК атомов кислорода $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$ в тетраэдрических кластерах NbO_4 , а линия с частотой 902 cm^{-1} — ВМК атомов кислорода в октаэдрических кластерах NbO_6 [23]. Линию с частотой 965 cm^{-1} относят к конечным валентным колебаниям $\text{Nb}-\text{O}$ в изолированных (островных) тетраэдрах NbO_4 , а линию с частотой 995 cm^{-1} — к конечным валентным колебаниям $\text{Nb}-\text{O}$ в изолированных (островных) октаэдрах [23,24]. Значительно меньшие (в спектре КРС поликристалла $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$) интенсивности линий с частотами 965 и 995 cm^{-1} , отвечающие конечным колебаниям $\text{Nb}-\text{O}$ в тетраэдрах NbO_4 и октаэдрах NbO_6 (рис. 2), свидетельствуют о меньшем количестве островных изолированных структур в прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$, чем в структуре чистого Nb_2O_5 . То есть концентрация фаз с кислородно-октаэдрической структурой выше в прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ (гомогенного легирования), чем в чистом Nb_2O_5 .

Частоты линий в спектрах КРС монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ гомогенного и прямого легирования, соответствующие колебаниям $E(\text{TO})$ - и $A_1(\text{TO})$ -типа симмет-

Основные параметры линий спектров КРС монокристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (гомогенного и прямого легирования) в геометриях рассеяния $Y(ZX)\bar{Y}$ (активны колебания $E(\text{TO})$ -типа симметрии) и $Y(ZZ)\bar{Y}$ (активны колебания $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии); $P = 3 \text{ mW}$; $\lambda_0 = 514.5 \text{ nm}$

$\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$		$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (4.75 mol% MgO) (гомогенное легирование)		$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.03 mol% MgO) (прямое легирование)	
ν, cm^{-1}	S, cm^{-1}	ν, cm^{-1}	S, cm^{-1}	ν, cm^{-1}	S, cm^{-1}
$Y(ZX)\bar{Y}, E(\text{TO})$					
152	12	157	12	157	11
240	11	249	12	249	12
268	14	274	18	274	18
324	13	331	20	330	19
371	23	375	28	375	28
434	14	439	17	439	17
576	15	576	28	576	27
$Y(ZZ)\bar{Y}, A_1(\text{TO})$					
254	30	265	21	265	22
275	12	281	19	282	19
332	11	337	15	338	16
631	26	626	31	625	30

рии, хорошо совпадают между собой и заметно отличаются от соответствующих частот в спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, (таблица), что указывает на заметное отличие соответствующих квазиупругих постоянных связей в номинально чистом и легированных магнием кристаллах LiNbO_3 . Практически все линии в спектре легированных кристаллов существенно шире, чем в спектре номинально чистого кристалла LiNbO_3 , что указывает на повышенный беспорядок в расположении структурных единиц катионной подрешетки и большее „возмущение“ кислородных октаэдров O_6 легированных кристаллов по сравнению с октаэдрами номинально чистого кристалла LiNbO_3 . Причем, как и частоты линий, соответствующие ширины линий близки в спектрах легированных кристаллов и сильно отличаются от соответствующих ширин линий в спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$. Особенно сильное уширение (почти в два раза) испытывает линия с частотой 576 cm^{-1} , отвечающая дважды вырожденным колебаниям атомов кислорода $E(\text{TO})$ -типа симметрии, происходящим перпендикулярно полярной оси кристалла. При этом линия с частотой 631 cm^{-1} ($\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$), отвечающая „дышащим“ колебаниям $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии кислородных октаэдров O_6 , уширяется гораздо менее существенно. Этот факт указывает на заметное „возмущение“ (расширение) магнием кислородных октаэдров O_6 вследствие изменения длин $\text{O}-\text{O}$ -связей.

Необычным является то, что в низкочастотной области спектра КРС, где проявляются колебания внут-

риоктаэдрических катионов вдоль и перпендикулярно полярной оси, при значительном отличии в частотах линий в спектрах кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ и кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (прямого и гомогенного легирования) отличия в ширинах линий малы. При этом ширина линии с частотой 254 cm^{-1} , соответствующая колебаниям $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии ионов Nb вдоль полярной оси, больше в спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, чем в спектрах кристаллов, легированных магнием. А ширина линии с частотой 275 cm^{-1} , соответствующая колебаниям $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии ионов Li вдоль полярной оси, наоборот, меньше в спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, чем в спектрах кристаллов, легированных магнием. Факт сужения линии указывает на более упорядоченное состояние подрешетки лития и более разупорядоченное состояние подрешетки ниобия в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ (характеризующемся высокой концентрацией точечных дефектов Nb_{Li}) по сравнению с кристаллами, сильно легированными магнием. Эти данные подтверждают результаты работ [2,7,8] о том, что при концентрациях магния вблизи концентрационного порога 5.0 mol\% MgO происходит некоторое упорядочение катионной подрешетки вследствие практически полного вытеснения ионами магния точечных дефектов Nb_{Li} , являющихся наиболее глубокими электронными ловушками в беспримесном кристалле LiNbO_3 и оказывающими существенное влияние на эффект фоторефракции. Необходимо также отметить, что и по упорядочению

подрешетки дефектов из атомов водорода кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.03 mol% MgO, прямое легирование) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (4.75 mol% MgO, гомогенное легирование) идентичны между собой, но заметно отличаются от кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$. В ИК спектре поглощения кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ в области валентных колебаний ОН-групп наблюдаются три линии с частотами 3470, 3483, 3486 cm^{-1} . В то время как в ИК спектре кристаллов сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ — только две линии с существенно большими частотами: 3526 и 3535 cm^{-1} [7,8]. Столь сильный сдвиг спектра в высокочастотную область обусловлен уменьшением количества комплексных дефектов $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{OH}$ вследствие их вытеснения магнием и образованием дефектных комплексов $\text{Mg}_{\text{Li}}-\text{OH}$ и $\text{Mg}_{\text{Nb}}-\text{OH}$. При этом вследствие сохранения электронейтральности кристалла количество вакантных (V) октаэдров O_6 и связанных с ними комплексных дефектов $\text{V}_{\text{Li}}-\text{OH}$ будет изменяться.

Особенностью монокристаллов ниобата лития, легированных сравнительно большими (≥ 3 mol% MgO) концентрациями магния, является неравномерное вхождение примеси в кристалл [8,10,19,30] и соответственно появление полос роста, связанных с градиентами концентраций легирующей добавки как в плоскости перпендикулярной, так и в плоскости параллельной оси роста. Появление полос роста сопровождается появлением микродефектов в виде дислокаций, микродоменов, доменных границ и блочной структуры, особенно хорошо заметных в области повышенных градиентов концентраций примеси на границах полос роста [20,30]. От подобных дефектов достаточно сложно избавиться, поскольку они являются аддитивным результатом физико-химических свойств расплава и сегнетоэлектрического кристалла ниобата лития. Кольца и полосы роста в легированных кристаллах ниобата лития, как правило, являются следствием сегрегации примеси. Возникающая в последнем случае диффузионно-дефектная структура закрепляется при охлаждении от температуры кристаллизации до температуры ниже точки Кюри [1].

В работах [16–18] методом высокотемпературной спектроскопии КРС исследован переход кристаллической структуры в расплав и расплав (система $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Li}_2\text{O}$) при различных температурах номинально чистого кристалла LiNbO_3 . Было показано, что в области предплавления конгруэнтного кристалла LiNbO_3 начинается происходить такая перестройка его структуры, в результате которой в кислородно-октаэдрической кристаллической матрице возникает тетраэдрическая координация атомов ниобия. Наличие тетраэдров NbO_4 в области предплавления и в расплавленном состоянии системы $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Li}_2\text{O}$ обеспечивается сильной ковалентной связью Nb–O. Так как литий связан с кислородом гораздо более слабым электростатическим взаимодействием, в расплаве ниобата лития не было обнаружено тетраэдров LiO_4 [16–18]. Было показано также, что в расплаве могут присутствовать не только изолированные тетраэдрические группировки, но и другие комплексы с

устойчивой структурой [17,18]. Очевидно также, что в расплаве будут сохраняться ковалентные связи Mg–O и соответствующие комплексы. Поскольку, как уже было показано выше, в кристаллической структуре использованного нами прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ выше концентрация фаз с октаэдрической координацией ниобия, чем в структуре Nb_2O_5 , то можно ожидать, что кристаллы гомогенного легирования будут характеризоваться большей композиционной однородностью, чем кристаллы прямого легирования расплава.

Ранее в работах [8,9,30] для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.03 mol% MgO, прямое легирование) при исследовании макро- и микроструктуры были обнаружены явно выраженные полосы роста. В то же время для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (4.75 mol% MgO, гомогенное легирование) подобные макро- и микродефекты отсутствовали как для -среза, так и для Z-среза [8,9]. Более высокую композиционную однородность кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (4.75 mol% MgO, гомогенное легирование) по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.03 mol% MgO, прямое легирование) подтверждает также тот факт, что определенная нами разница между концентрациями MgO в конусной и торцевой частях були кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (гомогенное легирование) меньше, чем для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (прямое легирование). Для кристалла гомогенного легирования она составляет 0.06 mol% MgO, а для кристалла прямого легирования — почти в два раза больше (0.11 mol% MgO).

Одним из наиболее чувствительных методов исследования композиционной однородности монокристаллов является метод лазерной коноскопии в сильно расходящихся пучках лазерного излучения [21]. Появление полос роста, градиентов концентрации примеси, скоплений микродефектов приводит к локальному изменению упругих характеристик кристалла и появлению механических напряжений [21,30], локально искажающих оптическую индикатрису оптически одноосного кристалла ниобата лития. Последнее неизбежно должно приводить к искажению коноскопических картин. Причем максимальное искажение наблюдается для коноскопических картин на границах полос роста, где концентрации структурных дефектов и градиенты концентраций легирующей добавки максимальны. Коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (4.75 mol% MgO, гомогенное легирование) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.03 mol% MgO, прямое легирование), полученные при разной мощности лазерного излучения, представлены на рис. 3. Все коноскопические картины соответствуют картинам одноосного кристалла высокой оптической однородности. При увеличении мощности лазерного излучения до 90 mW дополнительных аномалий на коноскопических картинах не обнаружено, что указывает на отсутствие фотоиндуцированных искажений в структуре кристалла, вызванных действием лазерного излучения. Как и спектры КРС (рис. 1), коноскопические картины всех трех кристаллов значительно отличаются. Коноскопические картины кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (4.75 mol% MgO, гомогенное легирование),

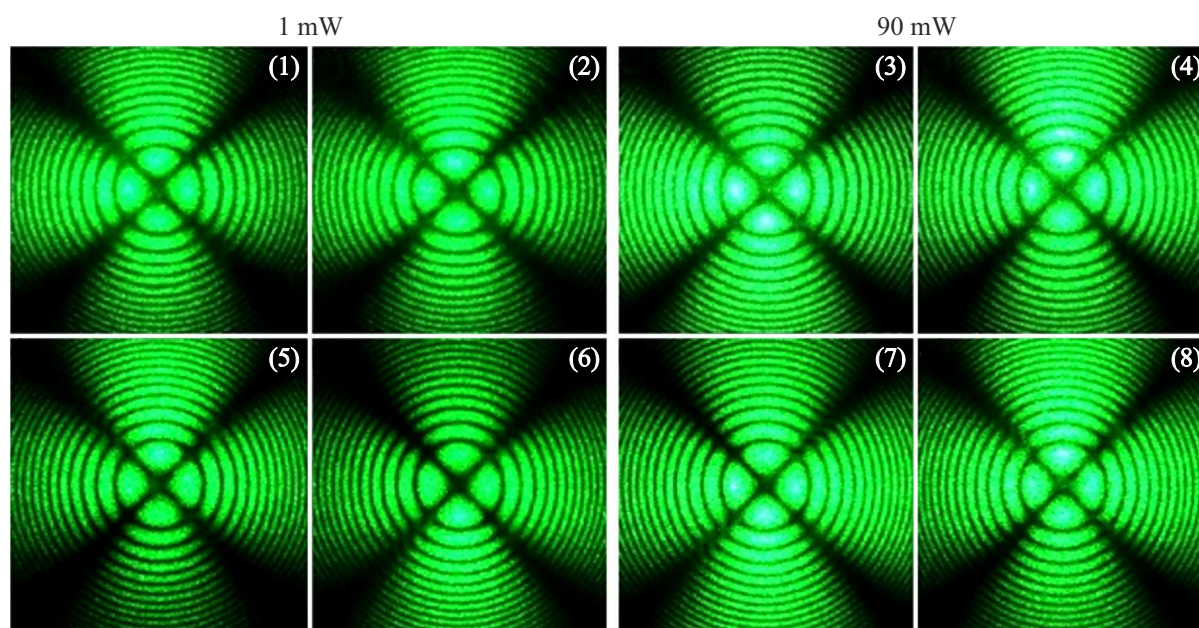


Рис. 3. Коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ прямого (1–4) и гомогенного (5–8) легирования, полученные при сканировании по плоскости входной грани. $\lambda = 532 \text{ nm}$. $P = 1$ и 90 mW .

более совершенны (рис. 3, 5–8). Они отвечают картинам одноосного кристалла высокого оптического качества. Коноскопические картины кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.03 mol% MgO, прямое легирование) более размыты (рис. 3, 1–4) по сравнению с картинами кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (4.75 mol% MgO, гомогенное легирование): на верхней левой ветви „мальтийского“ креста зафиксировано наличие дефектов, которые, очевидно, связаны с неравномерным вхождением легирующей добавки магния в структуру кристалла. Необходимо отметить, что при сканировании по плоскости входной грани для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.03 mol% MgO, прямое легирование) в отличие от спектров КРС были получены разные коноскопические картины (рис. 3, 1–4), что указывает на композиционную неоднородность этого кристалла. При этом на коноскопических картинах присутствуют незначительные признаки аномальной оптической двуосности (рис. 3, 1 и 3), выражающейся в деформации „мальтийского“ креста в вертикальном направлении от центра, соответствующем направлению деформации оптической индикатрисы.

Картины ФИРС показывают высокую стойкость кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (4.75 mol% MgO, гомогенное легирование) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.03 mol% MgO, прямое легирование) к оптическому повреждению лазерным излучением мощностью 160 mW ($I = 6.29 \text{ W/cm}^2$). Из рис. 4 видно, что спекл-структура индикатрисы ФИРС исследованных кристаллов не раскрывается, и наблюдается только круговое рассеяние на статических дефектах структуры, что свидетельствует о низком эффекте фоторефракции. При этом картины ФИРС (как и коноскопические

картины, рис. 3) исследованных кристаллов заметно отличаются. Кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.03 mol% MgO, прямое легирование) характеризуется большей рассеивающей способностью, чем кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (4.75 mol% MgO, гомогенное легирование), что указывает на его большую композиционную однородность.

Заключение

Методами КРС, ФИРС и лазерной коноскопии исследованы близкие по составу сильно легированные кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.03 mol% MgO) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (4.75 mol% MgO), полученные двумя способами: методом прямого легирования расплава и методом гомогенного легирования из шихты, синтезированной с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$. Также исследованы спектры КРС поликристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ и прекурсоров Nb_2O_5 и $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ (5.54 mol% MgO), из которых выращивались кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ прямого и гомогенного легирования соответственно.

Спектры КРС монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ гомогенного и прямого легирования практически не отличаются между собой, но заметно отличаются от спектра кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$. Данные спектроскопии КРС указывают на заметное „возмущение“ (расширение) магнием кислородных октаэдров O_6 вследствие изменения длин $\text{O}-\text{O}$ -связей, но при этом сужение линий в низкочастотной области спектра указывает на более упорядоченное состояние подрешетки лития и более разупорядоченное состояние подрешетки ниобия в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ (характеризуемом высокой концентрацией точечных

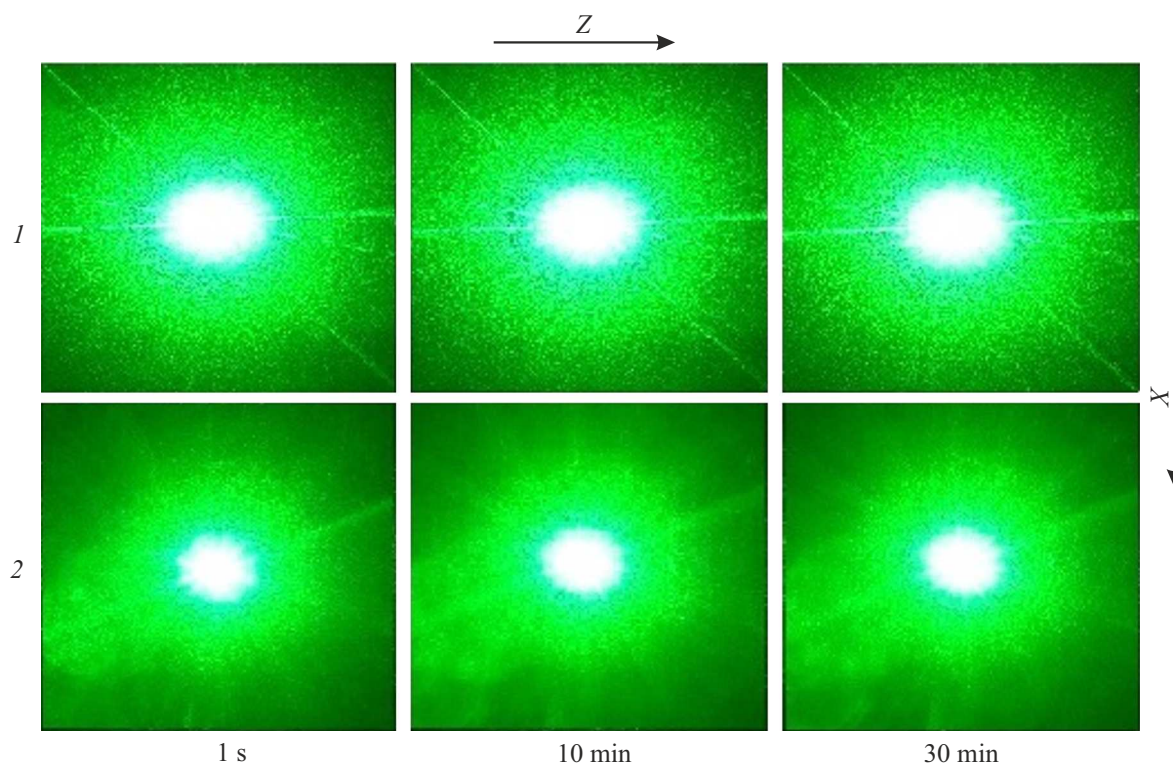


Рис. 4. Круговое рассеяние на статических структурных дефектах структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ прямого (1) и гомогенного (2) легирования. $\lambda = 532 \text{ nm}$. $P = 160 \text{ mW}$.

дефектов Nb_{Li}) по сравнению с кристаллами, сильно легированными магнием.

Результаты, полученные методами ФИРС и лазерной коноскопии, показывают, что кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (4.75 mol% MgO , гомогенное легирование) характеризуется большей оптической однородностью по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.03 mol% MgO , прямое легирование). При этом оба кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ обладают низким эффектом фоторефракции.

Исследование спектров КРС прекурсоров показало, что концентрация фаз с кислородно-октаэдрической структурой выше в прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ (5.54 mol% MgO , гомогенное легирование), чем в чистом Nb_2O_5 . Этот факт позволяет сделать вывод о том, что более однородное распределение легирующей добавки в кристаллах гомогенного легирования начинает формироваться уже на стадии синтеза прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ и шихты ниобата лития при формировании химически активных комплексов, определяющих преимущественно кислородно-октаэдрическую структуру прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$.

Результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что методом гомогенного легирования с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ можно получать отличающиеся низким коэрцитивным полем более композиционно однородные сильно легированные монокристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, чем методом прямого легирования расплава магнием.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова. *Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития* (Изд-во КНЦ РАН, Апатиты, 2017).
- [2] Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т.Калинников. *Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны* (Наука, Москва, 2003).
- [3] Л.С. Кокханчик, Е.В. Емелин, М.Н. Палатников. *Неорг. матер.*, **51** (6), 669 (2015). DOI: 10.7868/S0002337X15060081 [L.S. Kokhanchik, E.V. Emelin, M.N. Palatnikov. *Inorg. Mater.*, **51** (6), 607 (2015). DOI: 10.1134/S0020168515060084]
- [4] V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin. *Appl. Phys. Rew.*, **2**, 040604 (2015). DOI: 10.1063/1.4928591
- [5] V. Kemlin, D. Jegouso, J. Debray, E. Boursier, P. Segonds, B. Boulanger, H. Ishizuki, T. Taira, G. Menerat, J. Melkonian, A. Godard. *Opt. Express.*, **21** (23), 28886 (2013). <https://doi.org/10.1364/OE.21.028886>
- [6] R.T. Murray, T.H. Runcorn, S. Guha, J.R. Taylor. *Opt. Express.*, **25** (6), 6421 (2017). <https://doi.org/10.1364/OE.25.006421>
- [7] Л.А. Бобрева. *Физико-химические основы технологий оптически высокосоввершенных номинально чистых и легированных нелинейнооптических монокристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции*. Автореф. канд. дис. (ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, 2021).

- [8] Н.В. Сидоров, Л.А. Бобрева, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников, О.В. Макарова. Неорг. матер., **55** (11), 1197 (2019). DOI: 10.1134/S0002337X19100142 [N.V. Sidorov, L.A. Bobreva, N.A. Teplyakova, M.N. Palatnikov, O.V. Makarova. Inorg. Mater., **55** (11), 1132 (2019). DOI: 10.1134/S0020168519100145]
- [9] М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, О.В. Макарова, Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, С.М. Маслобоева, В.В. Ефремов. Персп. матер., (1), 5 (2016). [M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, O.V. Makarova, N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, S.M. Masloboeva, V.V. Efremov. Inorg. Mater.: Appl. Research, **7** (5), 691 (2016). DOI: 10.1134/S2075113316050208]
- [10] М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, С.М. Маслобоева, О.В. Макарова, О.Э. Кравченко, А.А. Яничев, Н.В. Сидоров. Неорг. матер., **49** (7), 765 (2013). DOI: 10.7868/S0002337X13060080 [M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, S.M. Masloboeva, O.V. Makarova, O.E. Kravchenko, A.A. Yanichev, N.V. Sidorov. Inorg. Mater. **49** (7), 715 (2013). DOI: 10.1134/S0020168513060083]
- [11] М.Н. Палатников, С.М. Маслобоева, И.В. Бирюкова, О.В. Макарова, Н.В. Сидоров, В.В. Ефремов. Журн. неорг. химии, **59** (3), 318 (2014). DOI: 10.7868/S0044457X14030179 [M.N. Palatnikov, S.M. Masloboeva, I.V. Biryukova, O.V. Makarova, N.V. Sidorov, V.V. Efremov. Russ. J. Chem., **59** (3), 178 (2014). DOI: 10.1134/S0036023614030176]
- [12] М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, О.Э. Кравченко, С.М. Маслобоева, О.В. Макарова, В.В. Ефремов. Журн. неорг. химии, **61** (1), 20 (2016). DOI: 10.7868/S0044457X16010189 [M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, O.E. Kravchenko, S.M. Masloboeva, O.V. Makarova, V.V. Efremov. Russ. J. Chem., **61** (1), 18 (2016). DOI: 10.1134/S0036023616010186]
- [13] М.Н. Палатников, С.М. Маслобоева, Л.Г. Арутюнян, О.Э. Кравченко, И.В. Бирюкова, О.В. Макарова, И.Н. Ефремов, В.Т. Калинин. Патент РФ № 2012129111/05, 2013.
- [14] S. Uda, T. Tsubota. J. Cryst. Growth., **312**, 3650 (2010). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.09.052
- [15] S. Uda, W.A. Tiller. J. Cryst. Growth., **121** (1–2), 155 (1992). [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(92\)90185-L](https://doi.org/10.1016/0022-0248(92)90185-L)
- [16] Ю.К. Воронько, А.Б. Кудрявцев, А.А. Соболев, Е.В. Сорокин. Труды ИОФАН, **29**, 50 (1991).
- [17] Ю.К. Воронько, А.Б. Кудрявцев, В.В. Осико, А.А. Соболев, Е.В. Сорокин. Кр. сообщ. по физике ФИАН, (2), 34 (1987).
- [18] А.А. Соболев. *Высокотемпературная спектроскопия комбинационного рассеяния света в твердых и расплавленных диэлектриках*. Автореф. докт. дис. (ФИАН, М., 2012).
- [19] M.D. Fontana, P. Bourson. Appl. Phys. Rev., **2** (4), 040602 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4934203>
- [20] М.Н. Палатников, О.В. Макарова, Н.В. Сидоров. *Ростовые и технологические дефекты кристаллов ниобата лития различного химического состава: атлас*, Изд-во ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, 2018.
- [21] Н.В. Сидоров, О.Ю. Пикуль, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников. *Лазерная коноскопия и фотоиндуцированное рассеяние света в исследованиях свойств нелинейно-оптического монокристалла ниобата лития* (РАН, М., 2019).
- [22] T.C. Damen, S.P.S. Porto, V. Tell. Phys. Rev., **142** (2), 570 (1966). DOI: 10.1103/PhysRev.142.570
- [23] Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Н.А. Теплякова, В.Т. Калинин. *Сегнетоэлектрические твердые растворы $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$. Синтез, структура, свойства* (Наука, М., 2015).
- [24] С.М. Маслобоева, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Л.Г. Арутюнян, П.Г. Чуфырев. Журн. неорг. химии, **56** (8), 1264 (2011). [S.M. Masloboeva, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, L.G. Arutyunyan, P.G. Chufyrev. Russ. J. Chem., **56** (8), 1194 (2011). DOI: 10.1134/S0036023611080183]
- [25] Ф. Файрбротер. *Химия ниобия и тантала* (Химия, М., 1972).
- [26] A.A. McConnell, J.S. Anderson, N.R. Rao. Spectrochimica Acta, **32A** (5), 1067 (1976).
- [27] U. Balachandran, N.G. Eror. J. Mater. Science Lett., **1** (9), 374 (1982). DOI: 10.1007/BF00724842
- [28] P.S. Dabal, A. Dixit, R.S. Katiyar, H. Choosuwan, R. Guo, A.S. Bhalla. J. Raman Spectr., **33** (2), 121 (2002). DOI: 10.1002/jrs.828
- [29] C.N.R. Rao. Ind. J. Pure Appl. Phys., **16**, 227 (1978).
- [30] М. Палатников, О. Пикюль, Н. Сидоров, О. Макарова, К. Борманис. Ferroelectrics, **436**, 19 (2012). DOI: 10.1080/10584587.2012.730953