

06

Исследование влияния концентрации легирующих примесей на оптическую однородность и фоторефрактивные свойства монокристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$

© И.В. Бирюкова, Р.А. Титов, Н.А. Теплякова, И.Н. Ефремов, 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: r.titov@ksc.ru

Поступило в Редакцию 30 июня 2023 г.

В окончательной редакции 29 августа 2023 г.

Принято к публикации 9 сентября 2023 г.

Проведены исследования физико-химических характеристик, оптической однородности и фоторефрактивных свойств серии из четырех монокристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$, полученных методом Чохральского. Содержание эрбия в кристаллах составляло $\sim 0.5 \text{ mol.}\%$ и содержание цинка в кристаллах $\sim 4.02, 4.41, 4.65, 4.66 \text{ mol.}\%$. Исследовано распределение легирующих примесей в системе расплав–кристалл $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$ и определены оптимальные концентрационные диапазоны эрбия и цинка в исходном расплаве, обеспечивающие получение кристаллов с высокой химической, оптической однородностью и стойкостью к оптическому повреждению для приложений в оптоэлектронике и лазерной технике.

Ключевые слова: ниобат лития, кристаллы, эрбий, цинк, двойное легирование, коэффициент распределения, лазерная коноскопия, фотоиндуцированное рассеяние света.

DOI: 10.61011/JTF.2023.11.56488.162-23

Введение

Монокристаллы ниобата лития (LiNbO_3) относятся к важнейшим функциональным материалам благодаря уникальному сочетанию их сегнетоэлектрических, пьезоэлектрических и пьезоэлектрических свойств, а также возможности модификации практически значимых характеристик путем легирования [1–7]. Современные приложения монокристаллов LiNbO_3 в нелинейной, поляризационной и интегральной оптике, лазерной технике и оптоэлектронике требуют кардинально новых подходов к формированию фундаментальных основ для развития технологии получения монокристаллов методом Чохральского из расплава.

Создание новых материалов на основе ниобата лития путем легирования, обладающих высокой оптической однородностью и стойкостью к оптическому повреждению, предполагает поиск эффективных способов контролируемого воздействия на дефектную структуру кристалла. Так, например, введение в структуру ниобата лития определенных концентраций нефоторефрактивных примесей (Mg, Zn, In, Sc, Gd, B) позволяет существенно повысить стойкость кристалла к повреждению лазерным излучением [3,8–14]. Такие кристаллы отличаются также пониженным коэрцитивным полем и перспективны в качестве оптических материалов для преобразования лазерного излучения, в том числе на периодически поляризованных доменных структурах [15].

Монокристаллы LiNbO_3 , легированные редкоземельными элементами, обладают возможностью лазерной ге-

нерации на активных ионах редкоземельных элементов с одновременным самоудвоением частоты лазерного излучения, что представляет значительный практический интерес [16–21]. В частности, монокристаллы ниобата лития, легированные эрбием, нашли свое применение в качестве активного материала лазерных источников оптического излучения и усилителей сигнала в волоконно-оптических линиях связи. К сожалению, наличие эффекта фоторефракции в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}$ ограничивает их применение на практике [22,23]. При этом с целью снижения эффекта фоторефракции в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}$ применение в качестве второй легирующей добавки нефоторефрактивных катионов Zn^{2+} в большей степени оправдано по сравнению с нефоторефрактивными катионами Mg^{2+} , поскольку кристаллы $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ характеризуются проявлением эффекта „темного трека“ [24], приводящего к уменьшению пропускания в видимой области спектра на 10–15% [11]. По этой причине коррекция свойств монокристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}$ с целью повышения оптической однородности и стойкости к оптическому повреждению возможна при одновременном введении в структуру ниобата лития катионов эрбия и, в качестве нефоторефрактивной примеси, катионов цинка [11,22,23,25–28].

Применение в широком массовом производстве такого материала требует создания воспроизводимой технологии получения легированных монокристаллов высокой степени химической и оптической однородности. Важным элементом исследований является изучение физико-химических характеристик системы

расплав—кристалл, особенностей распределения примеси в зависимости от тепловых условий и технологических режимов выращивания, а также оптимальной концентрации легирующих компонентов в расплаве, что в совокупности оказывает комплексное влияние на состав, особенности вторичной (дефектной) структуры кристаллов и их практически значимые свойства.

Целью настоящей работы является исследование распределения легирующих компонентов в системе расплав—кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ и определение оптимальных концентрационных диапазонов Er и Zn в расплаве для воспроизводимого получения методом Чохральского монокристаллов, обладающих высокой химической, оптической однородностью и высокой стойкостью к повреждению лазерным излучением.

1. Методика эксперимента

При получении серии монокристаллов ниобата лития $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ использовался комбинированный метод легирования. Основой для получения серии монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ была шихта $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$, полученная методом твердофазного синтеза—грануляции из смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$. Концентрация эрбия в шихте по данным рентгенофлуоресцентной спектроскопии составила 0.93 wt.% (0.86 mol.% Er) [29]. Цинк добавлялся к расплаву и шихте $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ в виде предварительно отожженного оксида ZnO марки ОСЧ в концентрационном диапазоне 2.4–3.16 wt.% Zn. Легирование производили от меньшей концентрации к большей с шагом 0.3 wt.% Zn. Выбор концентрационного диапазона для цинка основывался на результатах проведенных ранее комплексных исследований серии монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, выращенных из расплава с различным содержанием цинка (4.02–8.91 mol.%) [8,30], позволивших определить оптимальные концентрации легирующей примеси в исходном расплаве, при которых возможно получение монокристаллов с высокой степенью химической, оптической и структурной однородности, высокой стойкостью к лазерному повреждению.

Монокристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ диаметром 30 mm и длиной цилиндрической части 30–35 mm были выращены в направлении (001) методом Чохральского из платиновых тиглей диаметром 80 mm в воздушной атмосфере [29]. С целью снятия термоупругих напряжений выращенные монокристаллы подвергали дополнительному отжигу при $T = 1240^\circ\text{C}$ в течение 15 h в отжиговой печи ПВК-1.4-25. Для определения степени химической однородности выращенных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ с конусной и торцевой частей каждой були срезали пластины толщиной 0.8 mm для определения в них концентрации Zn и Er. Содержание эрбия было определено методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии („Спектроскан МАКС-GV“), цинка — методом атомно-абсорбционной спектроскопии („ANALYST-400“).

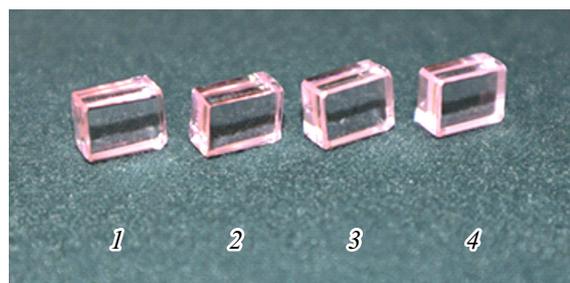


Рис. 1. Образцы монокристаллов ниобата лития $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 1–4), вырезанные в виде параллелепипедов.

Кристаллы были переведены в монокристаллическое состояние методом высокотемпературного электродиффузионного отжига (ВТЭДО) путем приложения постоянного электрического тока при охлаждении образцов в температурном интервале $1232.5\text{--}742^\circ\text{C}$ [29]. Контроль степени униполярности кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ осуществляли методом исследования статического пьезоэлектрического эффекта. Методика определения пьезомодуля (d_{333}) кристаллической заготовки представлена в [31].

Оптическое качество материала оценивали по количеству центров рассеяния в единице объема монокристаллической були согласно методике, представленной в [8]. Наличие центров рассеяния в кристаллах обусловлено дефектами структуры, а также внутренними напряжениями, возникающими в процессе роста и последующей обработки монокристалла.

Для получения коноскопических картин больших размеров применялся метод лазерной коноскопии [32]. Использовалось излучение лазера Nd:YAG MLL-100 ($\lambda = 532.0\text{ nm}$, $P = 1$ и 90 mW). Образцы для коноскопических картин представляли собой полированные пластины толщиной 3 mm, вырезанные в направлении (001). При проведении коноскопического эксперимента кристаллический образец устанавливался на подвижной двухкоординатной оптической подставке, что позволяло просканировать всю плоскость входной грани лазерным лучом и получить множество коноскопических картин, соответствующих различным участкам поперечного сечения исследуемого образца. Таким образом, оценивалась оптическая однородность в объеме выращенного кристалла. Более подробно установка и методика эксперимента по получению коноскопических картин в кристаллах LiNbO_3 описаны в работе [32].

Образцы для исследования фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) вырезались из монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ в форме параллелепипедов $8 \times 6 \times 4\text{ mm}$, ребра которых совпадали по направлению с кристаллографическими осями $X \times Y \times Z$, а грани тщательно полировались (рис. 1). В экспериментах по ФИРС применялся лазер Nd:YAG MLL-100 ($\lambda = 532.0\text{ nm}$, $P = 160\text{ mW}$). Исследуемый образец помещался на пути хода лазерного луча таким образом, чтобы волновой

вектор световой волны был направлен вдоль оси Y , по нормали к входной грани кристалла, а вектор напряженности электрического поля световой волны E был параллелен оси Z , совпадающей с направлением полярной оси кристалла ниобата лития P_s . В такой геометрии рассеяния эффект фоторефракции для кристалла LiNbO_3 проявляется наиболее ярко. Экспериментальная установка и методика определения индикатрисы ФИРС подробно описаны в [32,33].

2. Результаты и их обсуждение

Первый монокристалл из серии был выращен без добавления цинка [29]. Далее в одинаковых тепловых условиях и технологических режимах были получены монокристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ весом 122.8, 126.1, 124.1 и 130.5 г. Догрузка осуществлялась легированной шихтой $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ и оксидом цинка. Начальная концентрация эрбия в расплаве после выращивания первого монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ составила 0.79 mol.%. Концентрация цинка определялась первой загрузкой ZnO и составила 5.42 mol.%.

С целью исследования особенностей распределения легирующих компонентов в системе расплав–кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ на основании полученных ранее и представленных в работе [29] экспериментальных данных о концентрации легирующих компонентов в выращенных монокристаллах и согласно методике, представленной в [8,30], была определена исходная концентрация Er и Zn в расплаве $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ при выращивании каждого монокристалла, разница в концентрации легирующих компонентов в конусной и торцевой частях монокристаллов (ΔC), а так же величина оценочного коэффициента распределения примеси ($K_{0\text{eff}}$), характеризующая исследуемую многокомпонентную систему. Результаты экспериментальных и расчетных данных приведены в таблице.

Результаты, представленные в таблице, демонстрируют практически неизменную концентрацию эрбия и цинка вдоль оси роста монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$, выращенных из расплава во всем исследуемом концентрационном диапазоне ($C_{\text{Er}} = 0.79\text{--}0.85\text{ mol.}\%$, $C_{\text{Zn}} = 5.42\text{--}6.98\text{ mol.}\%$). Различие концентраций легирующих компонентов между конусной и торцевой частями монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ для цинка составляет не более 0.05 mol.%, для эрбия — не более 0.01 mol.% (см. таблицу). Это свидетельствует о высокой степени химической однородности монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$, характерной для кристаллов, выращенных из расплавов с $K_{0\text{eff}}$, близким к единице. Однако $K_{0\text{eff}} = C_S/C_L$, (где C_S — концентрация примеси в конусной части кристалла, C_L — концентрация примеси в расплаве), определяющий распределение примеси в системе расплав–кристалл, как для эрбия, так и для цинка, существенно меньше единицы и снижается

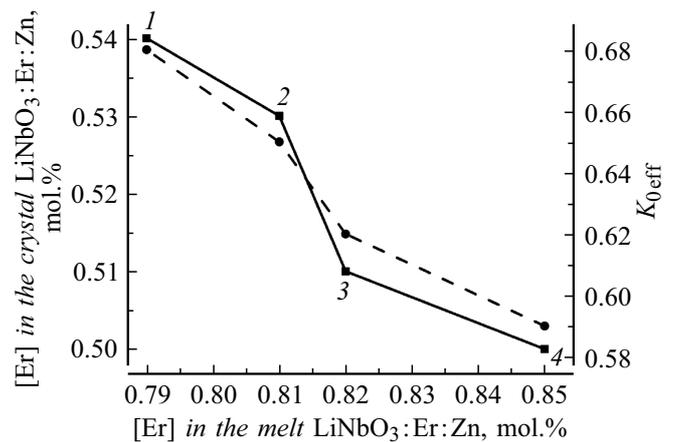


Рис. 2. Зависимости концентрации Er (сплошная линия, квадраты) и оценочного коэффициента распределения $K_{0\text{effEr}}$ (штриховая линия, кружки) в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ от концентрации Er в расплаве. Цифры соответствуют номерам монокристаллов (см. таблицу).

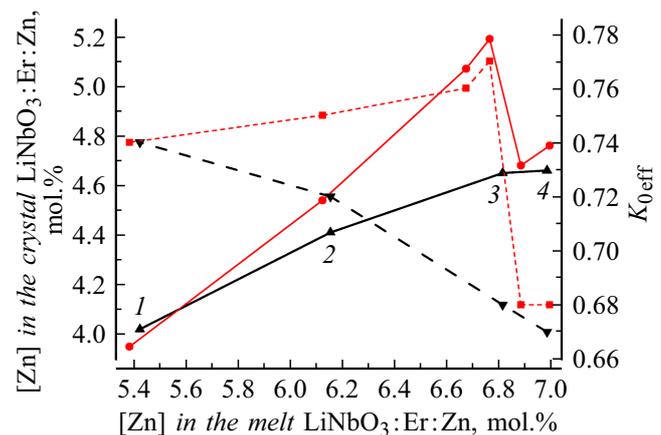


Рис. 3. Зависимости концентрации Zn (сплошная черная линия, треугольники) и оценочного коэффициента распределения $K_{0\text{effZn}}$ (штриховая черная линия, треугольники) в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ от концентрации Zn в расплаве. Цифры соответствуют номерам монокристаллов (см. таблицу). Для сравнения приведены зависимости концентрации Zn (сплошная красная линия (в онлайн версии), кружки) и оценочного коэффициента распределения $K_{0\text{effZn}}$ (штриховая красная линия (в онлайн версии), квадраты) в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ от концентрации Zn в расплаве [8,30].

с увеличением концентрации легирующего компонента в расплаве (см. таблицу).

Графики зависимостей $K_{0\text{eff}} = f(C_L)$, а так же $C_S = f(C_L)$ для эрбия и цинка в системе расплав–кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ представлены на рис. 2 и 3 соответственно. На рис. 3 также приведены аналогичные зависимости для системы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, соответствующей диапазону концентраций цинка в расплаве в границах II ($C_{\text{LZn}} = 5.4\text{--}6.8\text{ mol.}\%$) и III ($C_{\text{LZn}} > 6.8\text{ mol.}\%$) участков по материалам работ [8,30].

Концентрация легирующих примесей в исходном расплаве (C_{LZn} и C_{LEr} , mol.%), конусной (C_{cone}) и торцевой (C_{butt}) частях выращенных монокристаллов (C_{SZn} и C_{SEr}), параметр $\Delta C = C_{cone} - C_{butt}$ и коэффициенты распределения легирующих примесей K_{0effZn} и K_{0effEr}

№ монокристалла	Концентрация, mol.%						ΔC , mol.%		Коэффициент распределения	
	В расплаве		В кристалле							
	C_{LZn}	C_{LEr}	Конус		Торец		ΔC_{Zn}	ΔC_{Er}	K_{0effZn}	K_{0effEr}
			C_{SZn}	C_{SEr}	C_{SZn}	C_{SEr}				
1	5.42	0.79	4.02	0.54	4.02	0.53	0	0.01	0.74	0.68
2	6.15	0.81	4.41	0.53	4.44	0.54	-0.03	-0.01	0.72	0.65
3	6.81	0.82	4.65	0.51	4.70	0.51	-0.05	0	0.68	0.62
4	6.98	0.85	4.66	0.50	4.68	0.50	-0.02	0	0.67	0.59

Особенностью распределения Er в системе расплав–кристалл $LiNbO_3:Er:Zn$ является то, что содержание примеси в монокристаллах во всем исследуемом диапазоне находится на уровне ≈ 0.5 mol.% (рис. 2, см. таблицу). Однако практически одинаковые, в пределах ошибки измерения, значения концентрации Er в кристаллах $LiNbO_3:Er:Zn$ (№ 1 и 2), выращенных из расплавов с содержанием эрбия 0.79–0.81 mol.% и цинка 5.42–6.15 mol.%, несколько больше, чем в кристаллах $LiNbO_3:Er:Zn$ (№ 3 и 4), выращенных из расплавов $LiNbO_3:Er:Zn$ с содержанием эрбия 0.82–0.85 mol.% и цинка 6.81–6.98 mol.% (рис. 2, см. таблицу).

Зависимость $C_{SZn} = f(C_{LZn})$ для системы расплав–кристалл $LiNbO_3:Er:Zn$ имеет монотонный характер (рис. 3). Содержание цинка в кристаллах № 1–3, выращенных из расплава $LiNbO_3:Er:Zn$ с $C_{LZn} = 5.42$ –6.81 mol.%, увеличивается с увеличением концентрации цинка в расплаве и не изменяется в кристаллах № 3 и 4, выращенных из расплава $LiNbO_3:Er:Zn$ при $C_{LZn} = 6.81$ –6.98 mol.% (см. таблицу и рис. 3).

Распределение цинка в системе расплав–кристалл $LiNbO_3:Er:Zn$ (рис. 3) кардинальным образом отличается от такового в системе $LiNbO_3:Zn$ (рис. 3) не только за счет отсутствия резких, скачкообразных изменений концентрации, но и по причине того, что в области концентрации расплава 5.42–6.81 mol.% функция $K_{0effZn} = f(C_{LZn})$ в системе расплав–кристалл $LiNbO_3:Zn$ является возрастающей, в то время как коэффициент распределения цинка в системе расплав–кристалл $LiNbO_3:Er:Zn$ является функцией убывающей во всем исследуемом диапазоне (5.42–6.98 mol.%).

Кристаллы $LiNbO_3:Zn$ и $LiNbO_3:Er:Zn$ (№ 1), выращенные из расплавов с содержанием цинка, близким к малому концентрационному порогу $C_{LZn} = 5.36$ mol.% [8,30], имеют практически одинаковые значения C_{SZn} и K_{0effZn} (рис. 3).

С увеличением концентрации цинка в расплаве за счет увеличения K_{0effZn} в системе $LiNbO_3:Zn$ и уменьшения K_{0effZn} в системе $LiNbO_3:Er:Zn$ возникает разница между концентрациями цинка в кристаллах $LiNbO_3:Zn$ и $LiNbO_3:Er:Zn$. Вблизи основного концентрационного порога $C_L = 6.8$ mol.% Zn (рис. 3, кристалл № 3), разница концентраций цинка становится максимальной. Далее за счет резкого и скачкообразного уменьшения K_{0effZn} и C_{SZn} в системе расплав–кристалл $LiNbO_3:Zn$ (кристаллы III участка [8,30]) разница концентраций цинка в кристаллах $LiNbO_3:Zn$ и $LiNbO_3:Er:Zn$ (№ 4) становится минимальной (рис. 3).

Следует отметить, что суммарная концентрация легирующих компонентов Er и Zn в кристаллах $LiNbO_3:Er:Zn$ (№ 3, 4), полученных из расплавов с концентрацией цинка 6.81 и 6.98 mol.% соответственно, одинакова, составляет 5.16 mol.% и близка по своему значению к концентрации катионов цинка в кристалле $LiNbO_3:Zn$ (5.19 mol.%), выращенном из II концентрационного участка (6.76 mol.% ZnO в расплаве) [8,30]. Это является косвенным свидетельством „насыщения“ кристаллов $LiNbO_3:Er:Zn$ (№ 3, 4) катионами легирующих примесей (см. таблицу).

Экспериментальные данные показывают, что при комплексном рассмотрении системы расплав–кристалл $LiNbO_3:Er:Zn$ содержание эрбия в кристаллах № 1–4 в пределах ошибки измерения является постоянным и находится на уровне ~ 0.5 mol.%. Содержание цинка в кристаллах № 1 и 2 увеличивается, в то время как в кристаллах № 3 и 4 является постоянной величиной и не зависит от концентрации цинка в расплаве (см. таблицу, рис. 2 и 3).

Монокристаллы $LiNbO_3:Er:Zn$ (№ 1–4) отличаются высокой степенью химической однородности (см. таблицу). Кроме того, метод экспресс-оценки количества центров рассеяния, визуализируемых в монокристаллах при наличии протяженных и точечных дефектов, подтвердил их полное отсутствие во всех монокристаллах

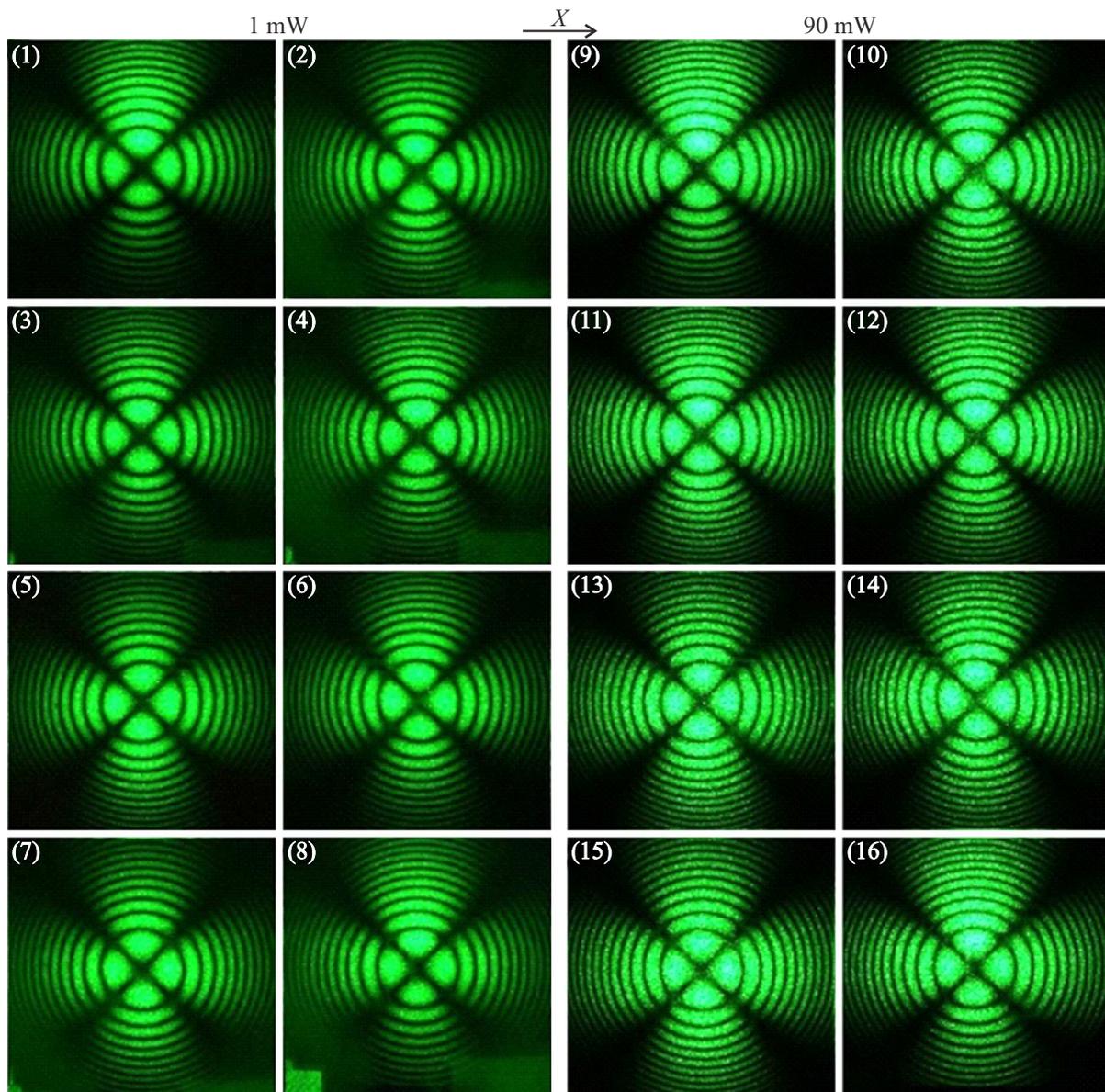


Рис. 4. Коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 1 (1), (2), (9), (10), № 2 (3), (4), (11), (12), № 3 (5), (6), (13), (14), № 4 (7), (8), (15), (16)), полученных при мощности лазерного излучения 1 (1)–(8) и 90 (9)–(16) мВт с пластин 3 мм при сканировании по плоскости входной грани. Ось Z перпендикулярна плоскости рисунка. $\lambda = 532.0$ нм.

выращенной серии $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$, что свидетельствует о высокой оптической чистоте материала [29].

Контроль оптической однородности выращенных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ осуществлялся методом лазерной коноскопии. Коноскопический контроль оптических свойств кристаллов ниобата лития является наглядным и доступным методом исследования, что обусловлено связью вида, структуры и свойств коноскопической картины со строением, оптическими свойствами, ориентацией кристалла, а также наличием в нем различного рода дефектов [34,35]. При облучении кристаллов излучением мощностью 1 мВт полученные коноскопические картины отражают состояние структурной дефектности кристалла в отсутствие эффекта фоторефракции. При

возбуждении излучением лазера мощностью 90 мВт в коноскопических картинах проявляются как собственная дефектность кристалла, определяемая его составом и условиями выращивания, так и дефектность, наведенная лазерным излучением. Таким образом, анализ пространственного распределения оптических аномалий, полученного коноскопическим методом, позволяет выявить даже незначительные изменения оптических характеристик кристалла при его легировании.

Коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 1–4), полученные при сканировании по плоскости входной грани при мощности лазерного излучения 1 и 90 мВт, представлены на рис. 4. Коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 1, 2), получен-

ные при мощности лазерного излучения 1 mW, имеют круговую симметрию, при которой черный „мальтийский крест“ сохраняет целостность в центре поля зрения, а изохромы представляют собой концентрические окружности с центром в точке выхода оптической оси (рис. 4, (1)–(4)). Результаты лазерного сканирования по плоскости входной грани показывают наличие практически не отличающихся коноскопических картин, что указывает на оптическую однородность выращенных кристаллов по объему (рис. 4, (1)–(4)). Именно такой вид коноскопических картин свидетельствует об оптической однородности образцов. Дополнительных искажений, появляющихся при увеличении мощности лазерного излучения до 90 mW, на коноскопических картинах не обнаружено, что косвенно подтверждает отсутствие фоторефрактивного отклика кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 1, 2) (рис. 4, (9)–(12)).

Результаты лазерного сканирования по плоскости входной грани кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 3, 4) (рис. 4, (5)–(8) и (13)–(16)) отличаются от результатов, полученных для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 1, 2). Для обоих кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 3, 4) получены коноскопические картины двух видов — как соответствующие одноосным кристаллам (рис. 4, (5), (7), (13), (15)), так и дефектные коноскопические картины, на которых проявляется аномальная двусосность (рис. 4, (6), (8), (14), (16)). Таким образом, при сканировании по плоскости входной грани исследуемых кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 1–4) получены коноскопические картины, соответствующие оптически однородным кристаллам (кристаллы № 1–4), а также ряд дефектных коноскопических картин с признаками аномальной оптической двусосности [32], соответствующих кристаллам № 3 и 4.

Коноскопические картины на рис. 4, (5), (7), (13), (15) имеют круговую симметрию, при которой черный „мальтийский крест“ сохраняет целостность в центре поля зрения, а изохромы представляют собой концентрические окружности с центром в точке выхода оптической оси. Но при этом на всех коноскопических картинах кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 3, 4) имеются аномалии: на верхней правой ветви „мальтийского“ креста присутствуют аномалии в виде смыкания 1–2, 3–4, 5–6 изохром (рис. 4, (5), (13)); в виде присутствия искажений на всех ветвях „мальтийского“ креста (рис. 4, (7), (15)). Коноскопические картины на рис. 4, (6), (8), (14), (16) содержат незначительные признаки аномальной оптической двусосности, при которой появляется деформация в центре черного „мальтийского креста“ в виде смещения от центра фрагментов креста (без разрыва) в вертикальном направлении, соответствующем направлению деформации оптической индикатрисы кристалла. Изохромы приобретают слабую эллиптичность, сохраняя правильную геометрическую форму (рис. 4, (6), (8), (14), (16)). На верхней левой и нижней правой ветвях „мальтийского“ креста коноскопической картины кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 3) присутствуют аномалии в

виде дополнительных систем интерференционных полос (рис. 4, (6), (14)). Для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 4) также зафиксированы дополнительные аномалии на ветвях „мальтийского“ креста в правой полуплоскости коноскопической картины (рис. 4, (8), (16)).

В связи с тем что монокристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 3, 4) обладают высокой степенью химической однородности и не имеют центров рассеяния [29], что является доказательством отсутствия в объеме кристаллов протяженных и точечных дефектов, искажения коноскопических картин могут быть вызваны дефектной структурой кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 3, 4), которая приводит к локальному изменению упругих характеристик кристалла и появлению в нем механических напряжений [32].

Вторичную (дефектную) структуру кристаллов ниобата лития принято описывать в рамках ряда вакансионных моделей [36,37]. В работе [26] с применением рентгеноструктурного метода анализа кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.74 mol.%), полученного методом Чохральского, было установлено, что катионы Er^{3+} локализуются в литиевом октаэдре структуры ($\text{Er}_{\text{Li}}^{2+}$) и смещаются к его центру, а содержание дефектов $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ (глубоких ловушек электронов — катионов ниобия, локализованных в положении катионов лития [38]) в данном кристалле стремится к нулю. При этом в исследуемом кристалле были обнаружены катионы ниобия, локализованные в вакантных октаэдрах структуры кристалла (дефект $\text{Nb}_{\text{V}}^{5+}$) и, как следствие, вакансии в позиции ниобия ($\text{V}_{\text{Nb}}^{5-}$) [26]. Полученные авторами работы [26] результаты свидетельствуют о реализации модели ниобиевых вакансий [36,37,39] в исследованном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.74 mol.%). Вероятно, подобные особенности дефектной структуры кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.74 mol.%) [26] можно спроецировать на особенности вторичной структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$, содержащих ~ 0.5 mol.% Er.

Согласно работам [11,40,41], легирование кристалла ниобата лития катионами Zn до основного порогового значения ≈ 7 mol.% (уточненное значение, согласно данным работ [8,30], составляет 6.8 mol.% в расплаве) приводит к существенному снижению концентрации дефектов $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ за счет их вытеснения легирующими катионами с образованием $\text{Zn}_{\text{Li}}^{+}$. Переход через основной концентрационный порог приводит к внедрению катионов цинка в ниобиевые октаэдры структуры кристалла ($\text{Zn}_{\text{Nb}}^{3-}$) [11,40,41]. Согласно рентгеноструктурным исследованиям кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ [8], дефекты $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ отсутствуют в кристалле, выращенном из расплава с $[\text{Zn}] = 6.12$ mol.%, и начинают появляться в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ при дальнейшем повышении концентрации легирующего компонента. Учитывая вышесказанное, а также практически неизменную (≈ 0.5 mol.%) концентрацию Er в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 1–4) и возрастающую в них концентрацию катионов Zn (см. таблицу), можно предположить, что количество дефектов

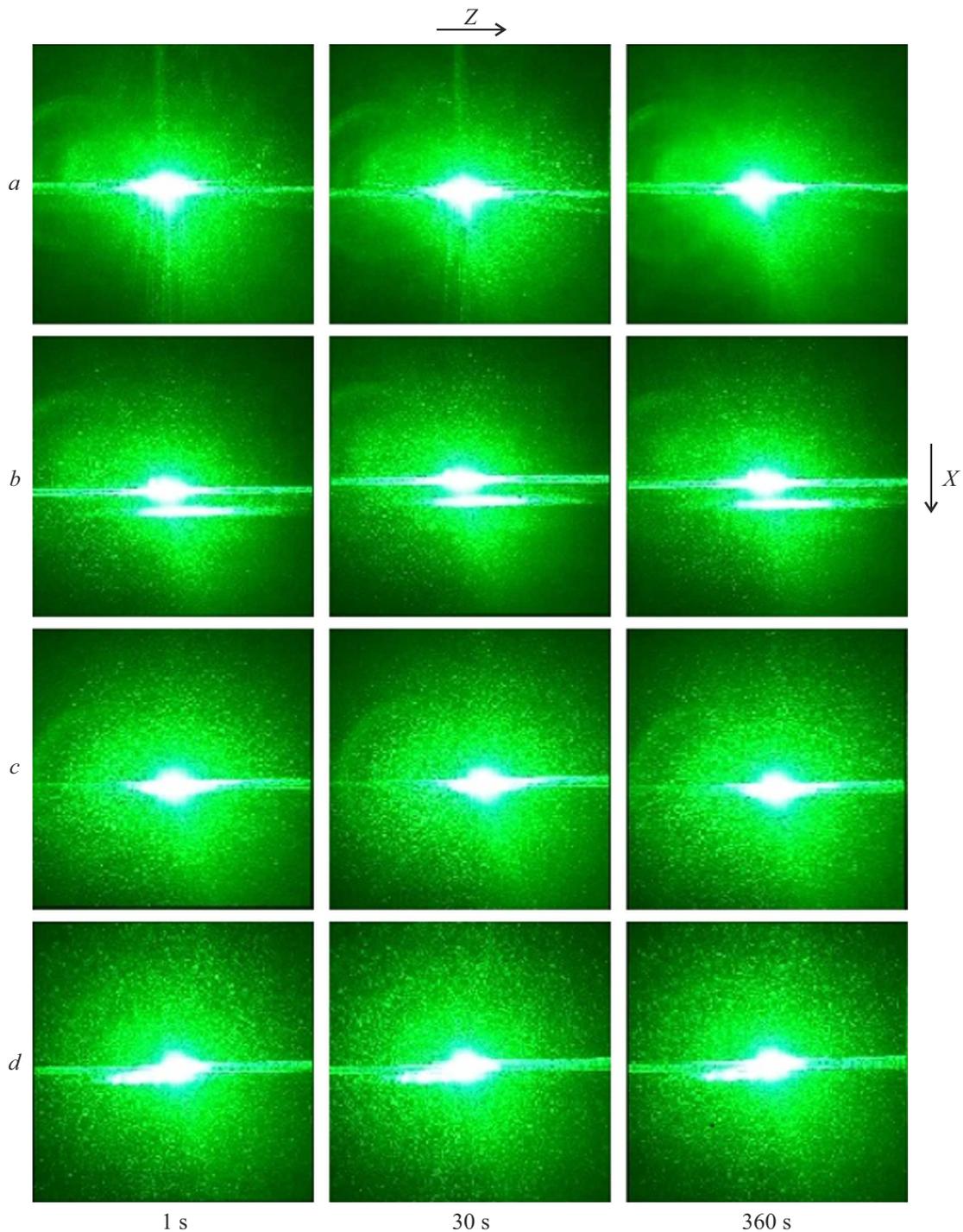


Рис. 5. Картины ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d)). $\lambda = 532.0 \text{ nm}$, $P = 160 \text{ mW}$.

$\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 1–4) будет сведено к минимуму. При этом в структуре кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 3, 4), по-видимому, происходит „насыщение“ легирующими катионами (5.16 mol.%), что может стать причиной внедрения катионов Zn в ниобиевые октаэдры структуры кристаллов с образованием дефектов $\text{Zn}_{\text{Nb}}^{3-}$. Данную гипотезу также подтверждает превышающее пороговое (6.8 mol.% [8,30]) содержание

цинка в расплавах, из которых были выращены кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 3, 4) (см. таблицу). Вероятно, в случае кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 3, 4) будет реализовываться сложный механизм самокомпенсации с участием Er_{Li}^+ , Zn_{Li}^+ , $\text{Nb}_{\text{V}}^{5+}$, $\text{Zn}_{\text{Nb}}^{3-}$, V_{Li}^- и $\text{V}_{\text{Nb}}^{5-}$, напоминающий механизм самокомпенсации для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, содержащих концентрацию примеси, превышающую пороговую [11,41].

Таким образом, для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 3, 4) может реализоваться принцип аддитивного воздействия легирующих элементов (Er, Zn) и их концентрации на количество и тип структурных дефектов в кристалле. Данный результат имеет важное практическое значение, поскольку распределение катионов металлов (собственных и примесных) в структуре и их положение в октаэдрах в значительной степени определяют сегнетоэлектрические и оптические свойства кристаллов LiNbO_3 [2].

Для изучения влияния ФИРС исследованные кристаллы предварительно облучались лазерным излучением мощностью $\sim 160\text{ mW}$. На рис. 4, (9)–(16) показаны коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ при мощности лазерного излучения 90 mW . Для всех исследованных кристаллов не было зафиксировано появления дополнительных искажений коноскопических картин, что косвенно подтверждает отсутствие фоторефрактивного отклика этих кристаллов. Результаты исследования кристаллов LiNbO_3 , полученные методом лазерной коноскопии, хорошо согласуются с данными фотоиндуцированного рассеяния света (рис. 5).

На рис. 5 представлены временные зависимости картин ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$. Вид спекл-структуры индикатрисы ФИРС является характерным для кристаллов ниобата лития. И все же для кристаллов разного состава, выращенных разными способами, спекл-структура ФИРС имеет свои тонкие особенности, по которым можно исследовать структуру, микро- и макрооднородность кристаллов. Из рис. 5 видно, что для исследованных кристаллов даже после облучения в течение 6 min лазерным излучением мощностью 160 mW , фоторефрактивный отклик отсутствует, индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах. Несмотря на то что эрбий является окрашивающей примесью, его введение в кристалл ниобата лития не вызывает проявления фоторефрактивного эффекта. По фоторефрактивным свойствам кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ близки к номинально чистым кристаллам конгруэнтного состава. Картины ФИРС не изменяются в течение всего эксперимента (рис. 5).

Эффект фоторефракции и фотоиндуцированное рассеяние света обуславливают сильную деструкцию лазерного луча в кристалле ниобата лития и являются мешающими факторами для генерации и преобразования излучения кристаллом [31]. По этой причине исследования, направленные на оптимизацию фоторефрактивных свойств кристалла ниобата лития, являются актуальными для создания материалов с заданными характеристиками. Полученные результаты указывают на то, что данные кристаллы ниобата лития перспективны в качестве нелинейно-оптических материалов с малым эффектом фоторефракции и малым уровнем ФИРС.

Заключение

Выполнены комплексные исследования кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$, содержащих $\sim 0.5\text{ mol.}\%$ эрбия и 4.02, 4.41, 4.65, 4.66 mol.% цинка. Все кристаллы, исследованные в работе, обладают высокой химической однородностью: максимальное отклонение концентрации легирующих компонентов вдоль оси роста исследуемых кристаллов составляет $|0.05|\text{ mol.}\%$. Для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$, исследованных в работе, фоторефрактивный отклик отсутствует, индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах.

Кристаллы, выращенные из расплава $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (0.79–0.85 mol.% Er, 5.42–6.98 mol.% Zn) обладают разной степенью оптической однородности. Результаты лазерной коноскопии показали, что кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 1 и 2, содержащие $\sim 0.5\text{ mol.}\%$ Er, 4.02 и 4.41 mol.% Zn соответственно) отличаются высокой степенью оптической однородности, в то время как кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 3 и 4, содержащие $\sim 0.5\text{ mol.}\%$ Er, $\sim 4.65\text{ mol.}\%$ Zn) характеризуются более низкой степенью оптической однородности. Это может быть связано как с „насыщением“ кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 3 и 4) катионами легирующих примесей ($C_{\text{Ser}} + C_{\text{SZn}} = 5.16\text{ mol.}\%$), так и концентрацией катионов цинка в расплаве, соответствующей (6.81 mol.%, кристалл № 3) и превышающей (6.98 mol.%, кристалл № 4) пороговую (6.8 mol.% [8,30]). Таким образом, оптимальные концентрационные диапазоны легирующих компонентов в исходном расплаве для получения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ (№ 1 и 2), обладающих одновременно высокой химической, оптической однородностью и стойкостью к оптическому повреждению, составляют 0.79–0.81 mol.% Er и 5.42–6.15 mol.% Zn.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, научная тема № 0186-2022-0002 (регистрационный номер FMEZ-2022-0016).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.E. Lines, A.M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford, Clarendon, 1977)
- [2] Ю.С. Кузьминов. *Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития* (Наука, М., 1987)
- [3] T. Volk, M. Wohlecke. *Lithium Niobate. Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching* (Springer, Berlin, 2008)

- [4] C. Guanyu, L. Nanxi, D.N. Jun, L. Hong-Lin, Z. Yanyan, H.F. Yuan, Y.T.L. Lennon, Y. Yu, L. Ai-Qun, J.D. Aaron. *Adv. Photon.*, **4** (3), 034003 (2022). DOI: 10.1117/1.AP.4.3.034003
- [5] T. Tian, Y. Wen, L. Wei, S. Hui, Z. Yan, C. Yaoqing, M. Yunfeng, X. Jiayue. *J. Cryst. Growth.*, **565**, 126132 (2021). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2021.126132
- [6] H. Huangpu, C. Lutong, H. Hui. *Opt. Mater.*, **42**, 47 (2015). DOI: 10.1016/j.optmat.2014.12.016
- [7] O. Sánchez-Dena, C.D. Fierro-Ruiz, S.D. Villalobos-Mendoza, D.M.C. Flores, J.T. Elizalde-Galindo, R. Farías. *Crystals*, **10** (11), 973 (2020). DOI: 10.3390/cryst10110973
- [8] 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)
- [9] T. Volk, M. Wohlecke, N. Rubinina, A. Reichert, N. Razumovski. *Ferroelectrics*, **183** (1), 291 (1996). DOI: 10.1080/00150199608224116
- [10] Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Н.А. Теплякова, И.В. Бирюкова, Р.А. Титов, О.В. Макарова, С.М. Маслобеова. *Монокристаллы ниобата и танталата лития разного состава и генезиса* (Изд-во РАН, М., 2022)
- [11] Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. *Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны* (Наука, М., 2003)
- [12] M. Aillerie, P. Bourson, M. Mostefa, F. Abdi, M.D. Fontana. *J. Phys. Conf. Ser.*, **416**, 012001 (2013). DOI: 10.1088/1742-6596/416/1/012001
- [13] L. Kovács, L. Kocsor, É. Tichy-Rács, K. Lengyel, L. Bencs, G. Corradi. *Opt. Mater. Express.*, **9** (12), 4506 (2019). DOI: 10.1364/OME.9.004506
- [14] K. Lengyel, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, L. Palfalvi, J. Hebling, M. Unferdorben, G. Dravecz, I. Hajdara, Z. Szaller, K. Polgar. *Appl. Phys. Rev.*, **2** (4), 040601 (2015). DOI: 10.1063/1.4929917
- [15] V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin. *Appl. Phys. Rev.*, **2** (4), 040604 (2015). DOI: 10.1063/1.4928591
- [16] Л.А. Алешина, А.В. Кадетова, О.В. Сидорова. *Труды КНЦ РАН: Химия и материаловедение*, **1** (9), 493 (2018). DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.493-498
- [17] M. Stoffel, H. Rinnert, E. Kokanyan, G. Demirkhanuan, H. Demirkhanuan, M. Aillerie. *Opt. Mater.*, **57**, 79 (2016). DOI: 10.1016/j.optmat.2016.04.013
- [18] C. Yang, X. Tu, S. Wang, K. Xiong, Y. Chen, Y. Zheng, E. Shi. *Opt. Mater.*, **105**, 109893 (2020). DOI: 10.1016/j.optmat.2020.109893
- [19] N. Mkhitarayan, J. Zaraket, N. Kokanyan, E. Kokanyan, M. Aillerie. *EPJ Appl. Phys.*, **85**, 30502 (2019). DOI: 10.1051/epjap/2019180317
- [20] Е.В. Строганова, В.В. Галуцкий, Н.Н. Налбантов, А.С. Козин. *Автометрия*, **53** (1), 94 (2017). DOI: 10.15372/AUT20170111 [E.V. Stroganova, V.V. Galutskiy, N.N. Nalbantov, A.S. Kozin. *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing*, **53** (1), 77 (2017). DOI: 10.3103/S8756699017010113]
- [21] P.L. Pernas, M.J. Hernandez, E. Ruiz, E. Cantelar, R. Nevado, C. Morant, G. Lifante, F. Cusso. *Appl. Surf. Sci.*, **161** (1–2), 123 (2000). DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00147-1
- [22] Q. Yannan, W. Rui, X. Lili, X. Yanling, Y. Chunhui, L. Xinrong. *Cryst. Res. Technol.*, **46** (11), 1137 (2011). DOI: 10.1002/crat.201100254
- [23] Q. Yannan, W. Rui, X. Lili, X. Yanling, Y. Chunhui. *Opt. Commun.*, **285** (13–14), 2986 (2012). DOI: 10.1016/j.optcom.2012.02.066
- [24] T.R. Volk, V.I. Pryalkin, N.M. Rubinina. *Opt. Lett.*, **15** (18), 996 (1990). DOI: 10.1364/OL.15.000996
- [25] X. Zhen, R. Wang, W. Zheng, L. Zhao, Y. Xu. *Proc. SPIE: Optoelectronics, Materials, and Devices for Communications*, **4580**, 546 (2001). DOI: 10.1117/12.445013
- [26] М.Н. Палатников, А.В. Кадетова, Л.А. Алешина, О.В. Сидорова, Н.В. Сидоров, И.В. Бирюкова, О.В. Макарова. *Opt. Laser Technol.*, **147**, 107671 (2022). DOI: 10.1016/j.optlastec.2021.107671
- [27] V. Bermudez, M.D. Serrano, J. Tornero, E. Dieguez. *Solid State Commun.*, **112** (12), 699 (1999). DOI: 10.1016/S0038-1098(99)00419-6
- [28] X.H. Zhen, W.S. Xu, C.Z. Zhao, L.C. Zhao, Y.H. Xu. *Cryst. Res. Technol.*, **37** (9), 976 (2002). DOI: 10.1002/1521-4079(200209)37:9<976::AID-CRAT976>3.0.CO;2-F
- [29] И.Н. Ефремов, И.В. Бирюкова, О.Э. Кравченко, М.Н. Палатников. *Труды КНЦ РАН. Серия: Технические науки*, **1** (13), 90 (2022). DOI: 10.37614/2949-1215.2022.13.1.015
- [30] М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, О.В. Макарова, В.В. Ефремов, О.Э. Кравченко, В.И. Скиба, Н.В. Сидоров, И.Н. Ефремов. *Неорг. матер.*, **51** (4), 428 (2015). DOI: 10.7868/S0002337X15040120 [M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, O.V. Makarova, V.V. Efremov, O.E. Kravchenko, V.I. Skiba, N.V. Sidorov, I.N. Efremov. *Inorg. Mater.*, **51** (4), 375 (2015). DOI: 10.1134/S0020168515040123]
- [31] М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров, И.Н. Ефремов, О.В. Макарова. *Приборы и техника эксперимента*, **3**, 104 (2020). DOI: 10.31857/S0032816220040084 [M.N. Palatnikov, V.A. Sandler, N.V. Sidorov, I.N. Efremov, O.V. Makarova. *Instrum. Exp. Tech.*, **63** (3), 383 (2020). DOI: 10.1134/S0020441220040089]
- [32] Н.В. Сидоров, О.Ю. Пикуль, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников. *Лазерная конюскопия и фотоиндуцированное рассеяние света в исследованиях свойств нелинейно-оптического кристалла ниобата лития* (Изд-во РАН, М., 2019)
- [33] В.А. Максименко, А.В. Сюй, Ю.М. Карпец. *Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития* (Физматлит, М., 2008)
- [34] К.А. Рудой, Б.В. Набатов, В.И. Строганов, А.Ф. Константинова, Л.В. Алексеева, Е.А. Евдищенко, Б.И. Кидяров. *Кристаллография*, **48** (2), 334 (2003). [K.A. Rudoi, V.I. Stroganov, L.V. Alekseeva, B.V. Nabatov, A.F. Konstantinova, E.A. Evdishchenko, B.I. Kidyarov. *Crystallogr. Rep.*, **48** (2), 300 (2003). DOI: 10.1134/1.1564211]
- [35] O.Y. Pikoul. *J. Appl. Crystallogr.*, **43**, 955 (2010). DOI: 10.1107/S0021889810022375
- [36] N. Zotov, H. Boysen, F. Frey, T. Metzger, E. Born. *J. Phys. Chem. Solids*, **55** (2), 145 (1994). DOI: 10.1016/0022-3697(94)90071-X
- [37] O. Sánchez-Dena, S.D. Villalobos-Mendoza, R. Farías, C.D. Fierro-Ruiz. *Crystals*, **10** (11), 990 (2020). DOI: 10.3390/cryst10110990
- [38] D.M. Smyth. *Ferroelectrics*, **50** (1), 93 (1983). DOI: 10.1080/00150198308014437

- [39] G.E. Peterson, A. Carnevale. J. Chem. Phys., **56** (10), 4848 (1972). DOI: 10.1063/1.1676960
- [40] Т.С. Черная, Б.А. Максимов, Т.Р. Волк, Н.М. Рубинина, В.И. Симонов. Письма в ЖЭТФ, **73** (2), 110 (2001). [T.S. Chernaya, B.A. Maksimov, T.R. Volk, N.M. Rubinina, V.I. Simonov. JETP Lett., **73** (2), 103 (2001). DOI: 10.1134/1.1358430]
- [41] T.R. Volk, B. Maximov, T. Chernaya, N. Rubinina, M. Wohlecke, V. Simonov. Appl. Phys. B-Lasers O., **72** (6), 647 (2001). DOI: 10.1007/s003400100548