

Научная статья
УДК 535.375.54
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.012

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ ОДИНАРНОГО И ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ — ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

Михаил Николаевич Палатников¹, Николай Васильевич Сидоров², Владимир Абрамович Сандлер³, Ольга Викторовна Макарова⁴, Наталья Александровна Теплякова⁵, Ирина Викторовна Бирюкова⁶, Софья Михайловна Маслобоева⁷, Александра Владимировна Кадетова⁸

^{1–8}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹m.palatnikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9686-0563>

²n.sidorov@ksc.ru

³v.sandler@ksc.ru

⁴o.makarova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3310-8830>

⁵n.tepliakova@ksc.ru

⁶i.biriukova@ksc.ru

⁷s.masloboeva@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9954-8479>

⁸ttyc9@mail.ru

Аннотация

По единой методике выращены серии из шести кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($[\text{Tb}] = 0,1\text{--}2,89$ мас. %) и семи кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ ($[\text{Er}] = 0,08\text{--}2,71$ мас. %). Проведены сравнительные исследования оптической однородности и оптической стойкости кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ различного химического состава. Методами полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов определены периоды кристаллической решетки и проанализированы модели атомной структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ при изменении концентрации легирующей добавки. В серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ впервые обнаружен концентрационный порог вблизи концентрации тербия $\sim 2,2\text{--}2,3$ мас. %. В серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ концентрационный порог обнаружен вблизи концентрации эрбия $\sim 2,4\text{--}2,5$ мас. %. В области концентрационного порога наблюдаются выраженные аномалии физико-химических, оптических и структурных характеристик. Методами оптической и атомно-силовой микроскопии в as-grown кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ выявлены ростовые нерегулярные и регулярные доменные микроструктуры. Методами спектроскопии КРС, ФИРС, лазерной коноскопии и оптической микроскопии изучены структурные характеристики и пороговые эффекты в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd,Cu}$. В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ подавление фоторефрактивного эффекта наблюдается уже при концентрации $[\text{Gd}] = 0,05$ мас. %. Для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd,Cu}$ наблюдается отчетливый фоторефрактивный отклик, возрастающий при увеличении концентрации Cu.

На примере кислородно-октаэдрических структур типа перовскита и псевдоильменита экспериментально подтвержден и термодинамически обоснован эффект ассоциации дефектов (носителей) при осуществлении ионной проводимости в определенном температурном интервале. Обнаруженное явление чрезвычайно важно для создания и оценки температурного интервала работоспособности ионных источников тока.

Ключевые слова:

ниобат лития, кристаллы, структура, легирование, пороговые эффекты, ионная проводимость

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2022-0016.

Для цитирования:

Исследование свойств монокристаллов ниобата лития одинарного и двойного легирования — функциональных материалов оптоэлектроники / М. Н. Палатников [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 69–73. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.012

Original article

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF SINGLE AND DOUBLE DOPED LITHIUM NIOBATE SINGLE CRYSTALS — FUNCTIONAL MATERIALS OF OPTOELECTRONICS

Mikhail N. Palatnikov¹, Nikolai V. Sidorov², Vladimir A. Sandler³, Olga V. Makarova⁴, Natalya A. Teplyakova⁵, Irina V. Biryukova⁶, Sofya M. Masloboeva⁷, Alexandra V. Kadetova⁸

^{1–8}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹m.palatnikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9686-0563>

²n.sidorov@ksc.ru

³v.sandler@ksc.ru

⁴*o.makarova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3310-8830>*

⁵*n.tepliakova@ksc.ru*

⁶*i.biriukova@ksc.ru*

⁷*s.masloboeva@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9954-8479>*

⁸*ttyc9@mail.ru*

Abstract

A series of six $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ ($[\text{Tb}] = 0.1 — 2.89 \text{ wt\%}$) crystals and seven $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ ($[\text{Er}] = 0.08–2.71 \text{ wt\%}$) crystals were grown according to a single methodology. Optical uniformity and optical resistance were compared in $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ and $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ of various chemical composition. The periods of the crystal lattice were determined by the methods of a full -profile analysis of the XRD patterns of polycrystals; models of the atomic structure of $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ and $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ crystals were analyzed with a change in the dopant concentration. In a series of $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ crystals, a concentration threshold near the concentration of terbium $\sim 2.2 — 2.3 \text{ wt\%}$ was discovered for the first time. A concentration threshold near the concentration of erbium $\sim 2.4 — 2.5 \text{ wt\%}$ was discovered in $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$. In the area of the concentration threshold, pronounced anomalies of physicochemical, optical and structural characteristics are observed. Growth irregular and regular domain microstructures were revealed in as-grown $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ and $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ crystals by optical and atomic force microscopy. Structural characteristics and threshold effects are studied in $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ and $\text{LiNbO}_3\text{:Gd,Cu}$ crystals by Raman spectroscopy, PILS, laser conoscopy and optical microscopy. In $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ crystals the photorefractive effect is suppressed at as low concentration as $[\text{Gd}] = 0.05 \text{ wt\%}$. For $\text{LiNbO}_3\text{:Gd,Cu}$ crystals a distinct photorefractive response is observed, it increases with increasing Cu concentration.

The effect of the association of defects (carriers) is experimentally confirmed and thermodynamically justified by the example of oxygen-octahedron structures such as perovskite and pseudolamellar during ion conduction in a certain temperature interval. The discovered phenomenon is extremely important for creating and evaluating the temperature range of operability of ion current sources.

Keywords:

lithium niobate, crystals, structure, doping, threshold effects, ionic conductivity

Acknowledgments:

the article was made with the support of the federal budget on the topic of the state task for. Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No FMEZ-2022-0016.

For citation:

Investigation of the properties of single and double doped lithium niobate single crystals — functional materials of optoelectronics / M. N. Palatnikov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 69–73. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.012

Кристаллы ниобата лития (LiNbO_3) обладают удачным сочетанием оптических, пьезоэлектрических, пьезоэлектрических характеристик. Это один из самых известных и востребованных функциональных материалов, имеющий порядка 80 различных приложений [1–5]. Важнейшим потребителем номинально чистых и легированных кристаллов ниобата лития (LiNbO_3) являются фирмы, производящие комплектующие для телекоммуникационного оборудования, для которых особенно важным является использование оптических материалов с контролируемыми оптическими свойствами, в частности, с высокой оптической однородностью и стойкостью к оптическому повреждению. Исследования оптически нелинейных кристаллов для генерации и преобразования лазерного излучения в настоящее время успешно развиваются.

Особый интерес вызывают легированные лантаноидами активно-нелинейные кристаллы LiNbO_3 , которые сочетают в себе активные (лазерные) свойства и нелинейно-оптические свойства матрицы-основы. В таких кристаллах возможно осуществление процессов самопреобразования частоты лазерной генерации, когда в одном кристалле одновременно происходят лазерная генерация излучения на определенной частоте и нелинейно-оптическое преобразование этой частоты [1, 6].

Влияние легирующего катиона на свойства кристаллов LiNbO_3 носит скачкообразный характер [5], что определяется термином «концентрационный порог» (КП). При этом осуществляется такая перестройка структуры кристалла LiNbO_3 , при которой пространственная группа симметрии его элементарной ячейки не изменяется даже при концентрациях легирующих добавок, превышающих пороговые значения. При изменении состава расплава изменяется преимущественно дефектная структура кристалла LiNbO_3 , связанная с формированием кластеров структуры, точечных собственных и примесных структурных дефектов. Исследование изменения дефектной структуры кристалла ниобата лития при изменении состава представляет несомненный интерес, поскольку именно ее состояние в значительной степени определяет особенности нелинейно-оптических характеристик и стойкость

к оптическому повреждению. Обычно максимальное повышение оптической стойкости наблюдается при превышении в легированном кристалле «пороговых» значений концентрации примеси. При этом существенно изменяются структура расплава и механизм вхождения легирующих катионов в структуру.

По одинаковой методике выращены серии из шести кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($[\text{Tb}] = 0,1\text{--}2,89$ мас. %) и семи кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ ($[\text{Er}] = 0,08\text{--}2,71$ мас. %). Проведены сравнительные исследования оптической однородности и оптической стойкости кристаллов различного химического состава. В серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ впервые обнаружен КП вблизи концентрации $\text{Tb} \sim 2,2\text{--}2,3$ мас. %. В серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ КП обнаружен вблизи концентрации $\text{Er} \sim 2,4\text{--}2,5$ мас. %. В области КП наблюдаются выраженные аномалии физико-химических, оптических и структурных характеристик. Методами полнопрофильного анализа рентгенограмм определены периоды кристаллической решетки и проанализированы модели атомной структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ при изменении концентрации легирующей добавки.

Проведены сравнительные исследования оптической однородности и оптической стойкости кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ различного химического состава. Установлено резкое уменьшение композиционной и оптической однородности, а также стойкости к оптическому повреждению в «послепороговых» кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($[\text{Tb}] > \sim 2,2\text{--}2,3$ мас. %). Методами оптической и атомно-силовой микроскопии в as-grown кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ изучены ростовые нерегулярные и регулярные доменные структуры. Сделано предположение, что в легированных тербием и эрбием кристаллах ниобата лития, наряду с регистрируемыми методами атомно-силовой микроскопии периодическими микро- и наноструктурами в области масштабов ~ 10 нм — 100 мкм, могут, по-видимому, формироваться также упорядоченные подрешетки кластерных дефектов с шагом 1–2 нм.

При исследовании люминесцентных свойств кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ранее была показана возможность создания на их основе лазеров, излучающих в синей области видимого спектра [7]. Лазер на кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ может генерировать непрерывное синее излучение. Существует несколько способов генерировать излучение в синей области видимого спектра. Это газовые лазеры на азоте, которые могут быть только импульсными. Это полупроводниковые лазеры, которые сравнительно дешевы, но отличаются невысоким качеством оптического излучения из-за уширения и раздвоения линии генерации, а также изотопического эффекта. Непрерывное синее излучение высокого оптического качества генерируют газовые лазеры на парах кадмия. Но они дороги и неустойчивы в работе: нужно периодически «тренировать» трубку, со временем неизбежно ее старение и деградация, что приводит к необходимости замены. Непрерывные лазеры на кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ по цене и качеству излучения будут занимать некоторое промежуточное положение между полупроводниковыми и газовыми лазерами на парах кадмия. При этом, в отличие от последних, они будут обладать большей устойчивостью и неограниченным сроком эксплуатации. Кристаллы, легированные эрбием, находят применение в оптических линиях связи в качестве усилителей. Ионы Er^{3+} являются одним из наиболее эффективных типов активных примесных ионов, так как они имеют излучательный переход $4\text{I}_{13/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$, спектральный пик которого приходится на длину волны 1,54 мкм, которая является оптимальной для использования в волоконно-оптических линиях [8].

Проведенные исследования позволили также провести выбор наиболее оптимальных составов нелинейно-оптических кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ как материалов для генерации и преобразования лазерного излучения в синей и зеленой областях спектра соответственно.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, ФИРС, лазерной коноскопии и оптической микроскопии были изучены структурные характеристики и пороговые эффекты в кристаллах LiNbO_3 с одинарным и двойным легированием — $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}, \text{Cu}$.

В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ заметное подавление фоторефрактивного эффекта наблюдается уже при концентрации $[\text{Gd}] = 0,05$ мас. %. Для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ наблюдается отчетливый фоторефрактивный отклик, возрастающий при увеличении концентрации Cu . Исследование спектров КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ показало наличие дополнительных линий КРС с частотами 175 и 603 см^{-1} . При увеличении концентрации меди (с 0,041 до 0,57 мас. %) интенсивность линии 603 см^{-1} становится выше интенсивности фундаментальной моды $8\text{E}(x, y)\text{TO}$ с частотой 585 см^{-1} . Это можно объяснить

проявлением фоторефрактивного эффекта вследствие перезарядки катионов меди под действием лазерного излучения. При увеличении концентрации Gd край фундаментального поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ сдвигается в коротковолновую область. Край поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ сильно сдвинут в длинноволновую область, и выше 700 нм наблюдается широкая полоса поглощения. Отличие спектров поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ от кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ объясняется отличием дефектной структуры: в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ имеет место конкуренция за позиции лития между катионами меди и гадолиния, что приводит к изменению количества и типа электронных дефектов. Несмотря на неравновесные процессы кристаллизации, при росте кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ обнаружен состав четырехкомпонентной системы $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-CuO-Gd}_2\text{O}_3$, позволяющий выращивать кристаллы с высокой композиционной и оптической однородностью. При исследовании макро- и микроструктуры as-grown кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ получена информация о физико-химических характеристиках системы кристалл — расплав и механизмах роста кристаллов. Кристаллизация кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ носит весьма неравновесный характер: в системе расплав — кристалл обнаруживается способность к самоорганизации, приводящая к формированию классических фрактальных структур, близких по форме к треугольнику Серпинского.

Материалы на основе кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ — потенциальные материалы для преобразования и модуляции лазерного излучения, а кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Gd,Cu}$ — для лазерных затворов и голографической записи информации.

Впервые на примере кислородно-октаэдрических структур типа перовскита и псевдоильменита однозначно экспериментально подтвержден и термодинамически обоснован эффект ассоциации дефектов (носителей) при осуществлении ионной проводимости в определенном температурном интервале. Для этого выполнено детальное исследование диэлектрических свойств и проводимости кристалла SrTiO_3 и кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$, Mg в диапазоне температуры $\sim 300\text{--}900$ К. Экспериментальные данные для кристаллов SrTiO_3 и кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$, Mg однозначно подтверждают ассоциацию дефектов при высоких величинах ионной проводимости, по крайней мере для случая кислородно-октаэдрических структур (типа LiNbO_3 и SrTiO_3). Причем эффект ассоциации дефектов при сравнительно высоких температурах и высокой ионной проводимости не зависит от конкретных особенностей структуры кристалла (структура перовскита — кристалл SrTiO_3 и структура псевдоильменита — кристалл LiNbO_3) и от типа носителя (O^{2-} или Li^+) и, вероятно, распространяется на любые структуры с ионной проводимостью. Показано, что при высоких величинах ионной проводимости и, соответственно, высокой концентрации дефектов в ионных проводниках существует температурная область, в которой ионные ассоциаты определяют характер ионного транспорта наряду с одиночными носителями заряда. При этом резко возрастает энтальпия активации проводимости H_a . Предельная температура существования ионных ассоциатов (T^*) — это температура, при которой $kT^* > E_c$, где E_c — энергия связи ассоциата. При $T > T^*$ ионные ассоциаты разрушаются и ионная проводимость опять осуществляется только одиночными носителями с соответствующим уменьшением энтальпии активации проводимости H_a . Очевидно, что, чем выше величина ионной проводимости, тем ниже по температурной шкале будет температурный диапазон проявления эффекта ассоциации дефектов. Обнаруженное явление чрезвычайно важно для создания и оценки температурного интервала работоспособности ионных источников тока.

Список источников

1. Abrahams S. C. Properties of Lithium Niobate. New York. 1989. 234 p
2. Gunter P. and Huignard J. P. Photorefractive Materials and Their Applications. Part 1. Berlin: Springer-Verlag, 2006. 243 p
3. Prokhorov A. M., Kuz'minov Yu. S. Physics and Chemistry of Crystalline Lithium Niobate. Adam Hilger. New York, 1990. 237 p.
4. Lines, M. E.; Glass, A. M. Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials; Clarendon Press: Oxford, UK, 1977; p. 680.
5. Volk T., Wohlecke M. Lithium Niobate. Defects, Photorefraction, and Ferroelectric Switching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
6. Rauber A. Chemistry and physics of lithium niobate. Current topic in materials science. V. 1. Elsevier, Amsterdam, 1978. P. 481.
7. Ryba-Romanowski W., Golab S., Dominiak-Dzik G., Palatnikov M., Sidorov N. Influence of temperature on luminescence of terbium ions in LiNbO_3 // Applied physics letters. 2001. Vol. 78, № 23. pp. 3610–3611.

8. Mkhitarian N., Zaraket J., Kokanyan N., Kokanyan E., Aillerie M. Electro-optic properties of singly and doubly doped lithium niobate crystal by rare earth elements for optoelectronic and laser applications // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 85 (3). p. 30502.

References

1. Abrahams S. C. Properties of Lithium Niobate. New York, 1989, 234 p
2. Gunter P. and Huignard J. P. Photorefractive Materials and Their Applications. Part 1. Berlin, Springer-Verlag, 2006, 243 p
3. Prokhorov A. M., Kuz'minov Yu. S. Physics and Chemistry of Crystalline Lithium Niobate. Adam Hilger. New York, 1990, 237 p.
4. Lines, M. E., Glass, A. M. Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials; Clarendon Press, Oxford, UK, 1977, p. 680.
5. Volk T., Wohlecke M. Lithium Niobate. Defects, Photorefractive, and Ferroelectric Switching. Berlin, Springer, 2008, 250 p.
6. Rauber A. Chemistry and physics of lithium niobate. Current topic in materials science. V. 1. Elsevier, Amsterdam, 1978, p. 481.
7. Ryba-Romanowski W., Golab S., Dominiak-Dzik G., Palatnikov M., Sidorov N. Influence of temperature on luminescence of terbium ions in LiNbO_3 . *Applied physics letters*, 2001, Vol. 78, no. 23, pp. 3610–3611.
8. Mkhitarian N., Zaraket J., Kokanyan N., Kokanyan E., Aillerie M. Electro-optic properties of singly and doubly doped lithium niobate crystal by rare earth elements for optoelectronic and laser applications. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 2019, Vol. 85 (3), p. 30502.

Информация об авторах

М. Н. Палатников — доктор технических наук, заведующий лабораторией;
Н. В. Сидоров — доктор физико-математических наук, профессор;
В. А. Сандлер — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;
О. В. Макарова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Н. А. Теплякова — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник;
И. В. Бирюкова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
С. М. Маслобоева — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
А. В. Кадетова — инженер.

Information about the authors

M. N. Palatnikov — Dr. Sc. (Engineering), Head of laboratory;
N. V. Sidorov — Dr. Sc. (Physics), professor;
V. A. Sandler — PhD (Physics), lead researcher;
O. V. Makarova — PhD (Technical), senior researcher;
N. A. Tepliakova — PhD (Physics), senior researcher;
I. V. Birukova — PhD (Technical), senior researcher;
S. M. Masloboeva — PhD (Technical), lead researcher;
A. V. Kadetova — engineer.

Статья поступила в редакцию 20.01.2022; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 20.01.2022; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.