

Научная статья
УДК 66.091:548.55:546.34'882
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.024

ПОЛУЧЕНИЕ КРУПНОГАБАРИТНЫХ НЕФОТОРЕФРАКТИВНЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО ИЗ РАСПЛАВА

**Илья Николаевич Ефремов¹, Ирина Викторовна Бирюкова²,
Наталья Александровна Теплякова³, Михаил Николаевич Палатников⁴**

^{1–4}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия

¹i.efremov@ksc.ru

Аннотация

Разработаны технологические подходы к получению крупногабаритных, диаметром 80 мм, монокристаллов ниобата лития $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$. Проведены исследования оптического качества монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$.

Ключевые слова:

кристалл, ниобат лития, легирование, плотность микродефектов, пьезомодуль, монодоменизация

Для цитирования:

Получение крупногабаритных нефоторефрактивных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ методом Чохральского из расплава / И. Н. Ефремов, И. В. Бирюкова, Н. А. Теплякова, М. Н. Палатников // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 132–137. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.024.

Original article

OBTAINING LARGE-SIZED NON-PHOTOREFRACTIVE $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ CRYSTALS BY THE CHOKHRALSKY METHOD FROM A MELT

Ilya N. Efremov, Irina V. Biryukova, Natalia A. Teplyakova, Mikhail N. Palatnikov

^{1–4}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

Abstract

Technological approaches have been developed to obtain large-sized, 80 mm diameter single crystals of lithium niobate $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$. Studies of the optical quality of $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ single crystals have been carried out.

Keywords:

crystal, lithium niobate, doping, density of microdefects, piezomodule, monodomenization

For citation:

Obtaining large-sized non-photorefractive $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ crystals by the Chokhralsky method from a melt / I. V. Efremov, I. V. Biryukova, N. A. Teplyakova, M. N. Palatnikov // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 132–137. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.024.

Введение

Получение оптических материалов с контролируемыми оптическими свойствами на основе монокристаллов LiNbO_3 , легированных нефоторефрактивными примесями (Zn, Mg) и обладающих высокой концентрационной и оптической однородностью, стойкостью к лазерному повреждению является важнейшим условием их применения в широком массовом производстве комплектующих для телекоммуникационного оборудования, при создании преобразователей лазерного излучения на периодически поляризованных структурах.

Немаловажным фактором при этом является возможность создания технологии выращивания методом Чохральского из расплава крупногабаритных легированных монокристаллов с однородным распределением примеси в объеме були, позволяющей получать материал с высокой воспроизводимостью оптических характеристик.

Кристаллы ниобата лития, легированные магнием ($\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$), показали свою эффективность и уже используются в промышленном производстве, в то же время кристаллы ниобата лития легированные цинком ($\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$), до сих пор не нашли коммерческого применения.

Предшественниками создания технологии получения крупногабаритных монокристаллов методом Чохральского являются проведенные ранее подробные исследования системы расплав-

кристалл-примесь $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ в широком концентрационном диапазоне расплава, при выращивании серий легированных монокристаллов диаметром 40 мм из расплава различной концентрации цинка. Благодаря методике, впервые примененной при получении серий монокристаллов LiNbO_3 легированных рядом редкоземельных элементов (РЗЭ) [1], были исследованы особенности распределения примеси и определены с высокой точностью «пороговые» концентрации системы $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$, а также получены базовые зависимости концентрации цинка в кристалле ($C_{\text{кр}}$), оценочного коэффициента распределения ($K_{\text{эфф}}$) от концентрации примеси в расплаве (C_p) [2, 3]. Показано, что, несмотря на величину $K_{\text{эфф}} < 1$, при $C_p < 5,5$ мол. % цинка в расплаве возможно получение монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$, обладающих высокой концентрационной, оптической однородностью и нефоторефрактивными свойствами [3].

Таким образом, целью настоящей работы является исследование возможности получения однородных крупногабаритных монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ оптического качества из предварительно полученной легированной цинком шихты ниобата лития.

Результаты исследований

На основании ранее проведенных исследований [2, 3] были определены оптимальные концентрации легирующей примеси (2,4 и 2,66 мас. % Zn) в исходной шихте.

Таблица 1

Технологические режимы выращивания крупногабаритных монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$

Технологические параметры процесса	Кристалл 1	Кристалл 2
Температурный градиент, град/см	1,4	
Диаметр тигля, мм	120	
Диаметр кристалла, мм	80	
Длина цилиндрической части, мм	47	50
Скорость перемещения при выращивании цилиндрической части, мм/ч	0,9	
Скорость роста при выращивании цилиндрической части, мм/ч	1,79	
Скорость вращения при выращивании цилиндрической части, об/мин	12	
Скорость приращения массы, г/мин	0,659	
Скорость программного охлаждения град/час	50	
Продолжительность естественного охлаждения теплового узла до комнатной температуры, ч	22	

С целью повышения степени гомогенизации расплава $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ и получения кристаллов, свободных от структурных дефектов (кольца, полосы роста), наблюдающихся у кристаллов, выращенных методом прямого легирования [3], была синтезирована ТВС (твердофазный синтез) шихта. Гранулированная шихта ниобата лития конгруэнтного состава ($[\text{Li}_2\text{O}]/[\text{Nb}_2\text{O}_5] = 0,946$), легированная цинком, была получена методом синтеза-грануляции из смеси особо чистых $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{:Nb}_2\text{O}_5\text{:ZnO}$. Предварительная подготовка карбоната лития, пентаоксида ниобия проводилась согласно работе [1]: оксид цинка марки ОСЧ предварительно отжигали при 650 °С в течение 6 ч. Расчет необходимого количества карбоната лития, обеспечивающего конгруэнтное соотношение основных компонентов, проводили с учетом содержания цинка в исходной смеси. После механоактивации реагентов в течение 24 ч в «пьяной бочке» смесь помещали в платиновый тигель и слегка подпрессовывали. Синтез-грануляцию смеси проводили в отжиговой печи ПВК 1,4-25 при температуре 1238 °С в течение 22 ч. Скорость нагрева смеси от 100 до 1238 °С составляла 400 °С/час.

В отличие от серий монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ малого диаметра (40 мм), полученных из расплава методом Чохральского на модернизированной ростовой установке «Кристалл-2», оснащенной тиристорным генератором (рабочая частота 8 кГц), выращивание крупногабаритных

монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ проводилось на ростовой установке индукционного типа «Гранат», оснащенной системой автоматического контроля диаметра и тиристорным генератором с рабочей частотой 2,5 кГц

Для выращивания крупногабаритных (диаметром 80 мм) легированных цинком кристаллов на установке «Гранат», было синтезировано по 3,5 кг шихты каждой концентрации (2,66 и 2,4 мас. % Zn в исходной шихте).

Далее была произведена сборка теплового узла, измерен температурный градиент тепловой зоны, определены технологические режимы выращивания кристаллов в новых условиях.

Величина осевого температурного градиента непосредственно над расплавом составила 1,4 °C/см, осевой температурный градиент в области послеростового отжига составил 0,5 °C/см.

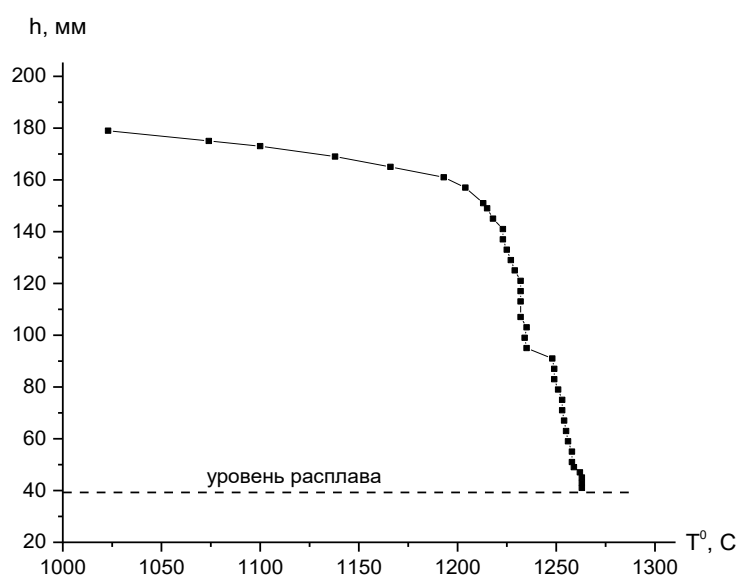


Рис. 1. Температурный градиент теплового узла

Таблица 2

Концентрации легирующих примесей в монокристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$, эффективный коэффициент распределения

Номер кристалла	[Zn] в расплаве, мас. %	[Zn] в кристалле, мас. %		$K_{эф}$
		конус	торец	
1	2,66	2,18	2,09	0,82
2	2,4	2,05	2,04	0,85

В результате работы были выращены два кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ с диаметром цилиндрической части 80 мм. Сведения о концентрации легирующей примеси в расплаве и кристалле и об эффективном коэффициенте распределения даны в табл. 2.

С целью формирования монокристаллического состояния выращенных кристаллов был проведен высокотемпературный электродиффузионный отжиг (ВТЭДО, монодоменизация) образцов в установке «Лантан» путем приложения постоянного электрического тока при охлаждении образцов в температурном интервале 1232,5...742 °C. Контроль результатов монодоменизации полученных кристаллов осуществлялся методом исследования статического пьезоэлектрического эффекта. Структура установки и методика измерений описаны в работе [4].

На рис. 2 приведены зависимости $Q_p(F)$ для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$. Каждая из представленных зависимостей получена в серии из трех измерений. Подобранные режимы монодоменизации выращенных кристаллов позволили получить отчетливый пьезоэлектрический эффект (зависимости 1, 2), что обусловлено появлением устойчивой униполярности легированных кристаллов ниобата лития.

Оптическое качество монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ оценивали по количеству центров рассеяния, обусловленных дефектами структуры и внутренними напряжениями, возникающими в процессе роста

и последующей технологической обработки, а также присутствием примесных катионов. Описание установки и методика измерений приведены в [5]. Полученные расчетным путем значения плотности микродефектов кристалла 1 (2,66 мас. % Zn) и кристалла 2 (2,4 мас. % Zn) равняются $5,1 \cdot \text{см}^{-3}$ и $4,5 \cdot \text{см}^{-3}$ соответственно, что согласуется с оптическим качеством данных образцов.

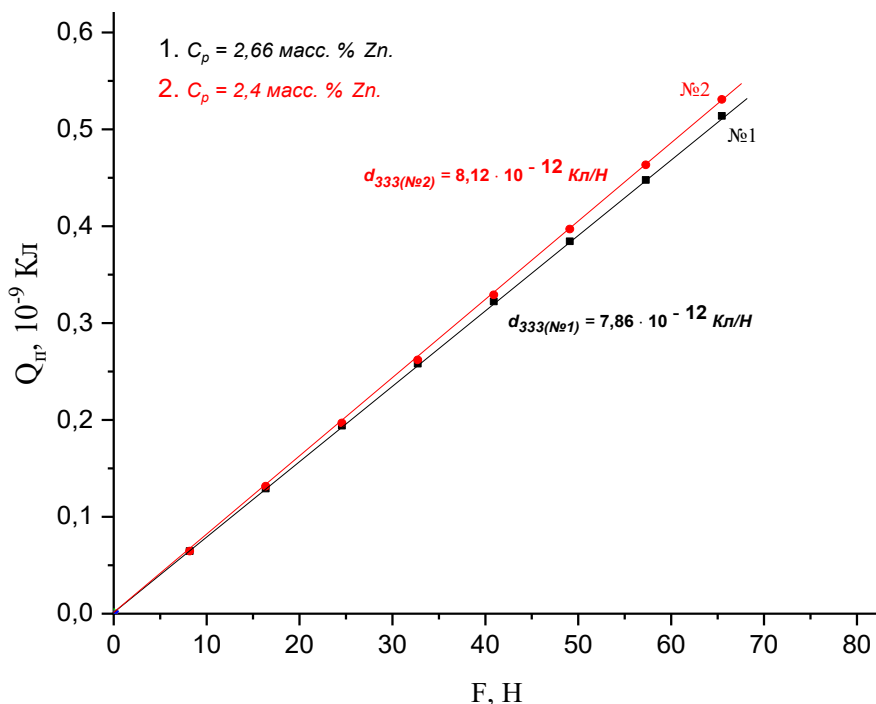


Рис. 2. Зависимости $Q_p(F)$ для $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$

В экспериментах по фотоиндуцированному рассеянию света (ФИРС) в полученных кристаллах вектор напряженности E электрического поля лазерного излучения параллелен полярной оси Z кристалла, лазерный луч направлен вдоль оси Y (рис. 3).

В исследованных кристаллах 1 и 2 фоторефрактивный отклик отсутствует. Картины рассеяния не изменяются во времени и сохраняют форму на протяжении всего эксперимента. Даже при мощности возбуждающего излучения в 160 мВт индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах.

Были проведены исследования коноскопических картин полученных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$. Для исследованных образцов при сканировании по плоскости входной грани получены незначительно различающиеся коноскопические картины (рис. 4), соответствующие коноскопическим картинам одноосного кристалла хорошего оптического качества. В то же время имеющиеся незначительные признаки аномальной оптической двуосности могут указывать на незначительную оптическую неоднородность исследованных кристаллов по объему. Признаки аномальной оптической двуосности для обоих кристаллов незначительные, проявляются в вытягивании «мальтийского» креста в вертикальном направлении от центра, что соответствует направлению деформации оптической индикатрисы кристалла. Разрыва «мальтийского» креста в центре не наблюдается. Изохроны сохраняют круговую симметрию.

При увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт дополнительных искажений коноскопической картины не наблюдается, что указывает на отсутствие фоторефрактивного отклика исследованного кристалла и подтверждается результатами исследования картин ФИРС (рис. 3). Коноскопические картины исследованных кристаллов в целом указывают на их достаточно хорошее оптическое качество.

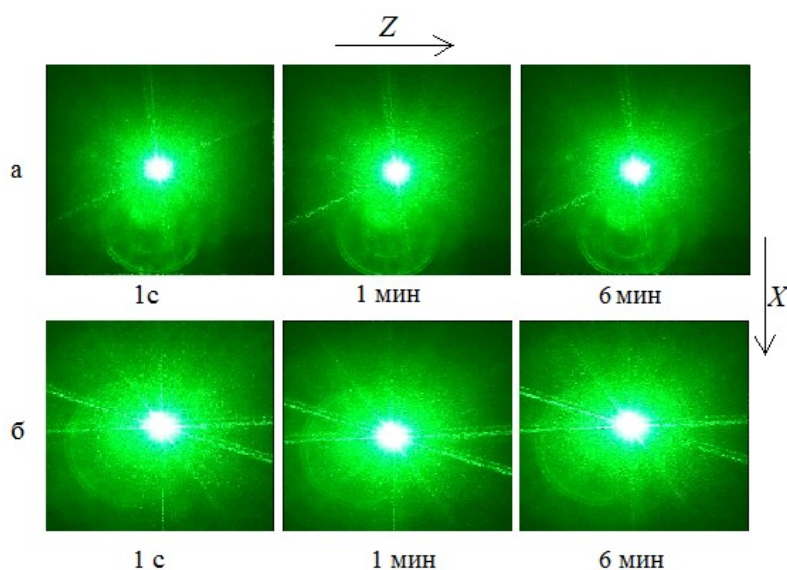


Рис. 3. Картины ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$:

a — кристалл 1 (2,66 мас. % Zn); *б* — кристалл 2 (2,4 мас. % Zn); X - Y - $Z = 10$ -6-8; λ — 532 нм; P — 160 мВт

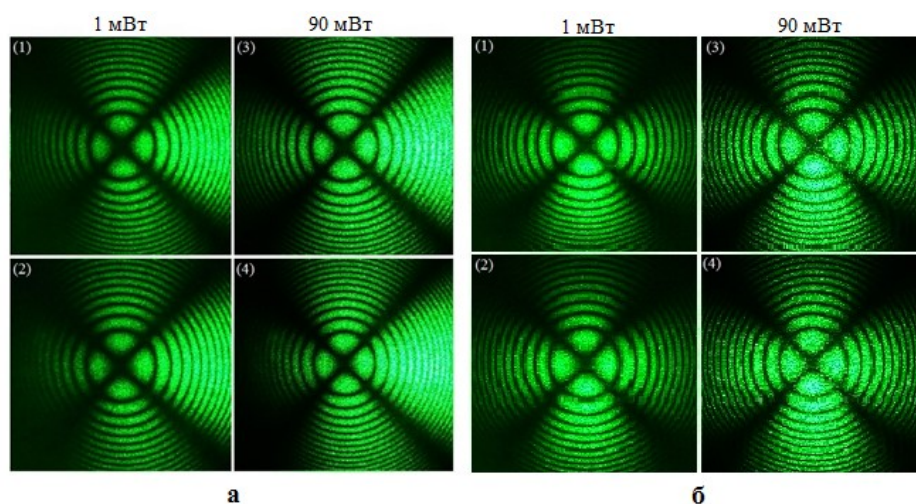


Рис. 4. Коноскопические картины кристаллов:

a — кристалл 1; *б* — кристалл 2; λ — 532 нм; P — 1 и 90 мВт

Выводы

Разработана и изготовлена конструкция теплового узла, обеспечивающая малый осевой температурный градиент на границе раздела фаз и в зоне послеростового отжига — 1,4 и 0,5 град/см. соответственно. Подобраны технологические режимы выращивания кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ диаметром 80 мм. Из гранулированной шихты ниобата лития конгруэнтного состава, легированной цинком, выращены два кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ с диаметром цилиндрической части 80 мм. Определены оптимальные режимы отжига и монодоменизации для данных кристаллов. Результаты проведенных исследований показали высокую степень монодоменности и хорошее оптическое качество полученных образцов.

Список источников

1. Бирюкова И. В. Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития: дис. ... канд. тех. наук. Апатиты, 2005. 132 с.

2. Выращивание сильнолегированных кристаллов LiNbO_3 «Zn» / М. Н. Палатников [и др.] // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 4. С. 428–432.
3. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития / М. Н. Палатников [и др.]; ФАНО России; КНЦ ИХТРЭМС. Апатиты, 2017.
4. Методы контроля степени униполярности крупногабаритных кристаллов LiNbO_3 / М. Н. Палатников [и др.] // Приборы и техника эксперимента. 2020. № 3. С. 104–108.
5. Получение и исследование монокристалла ниобата лития, легированного бором / С. М. Маслбоева [и др.] // Неорганические материалы. 2020. Т. 56, № 11. С. 1208–1214.

References

1. Biryukova I. V. *Vysokotemperaturnyj sintez i modifikaciya svojstv segnetoelektricheskikh monokristallov i shihty niobata i tantalata litiya*. Diss. kand. tekhn. nauk [High-temperature synthesis and modification of the properties of ferroelectric single crystals and charge of lithium niobate and tantalate. [Dr. Sci. (Psychology) PhD (Engineering) diss.]. Apatity, 2005, 132 p.
2. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Efremov V. V., Kravchenko O. E., Skiba I. V., Sidorov N. V., Efremov I. N. Vyrashchivanie sil'nolegirovannykh kristallov LiNbO_3 «Zn» [Growth of strongly doped crystals of LiNbO_3 «Zn»]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2015, Vol. 51, No. 4, pp. 428–432. (In Russ.).
3. Palatnikov M., Sidorov N., Makarova O., Biryukova I. *Fundamental'nye aspekty tekhnologii sil'no legirovannykh kristallov niobata litiya* [Fundamental aspects of the technology of strongly doped lithium niobate crystals]. Apatity, 2017.
4. Palatnikov M., Sandler V., Sidorov N., Efremov I., Makarova O. Metody kontrolya stepeni unipolyarnosti krupnogabaritnykh kristallov LiNbO_3 [Methods for controlling the degree of unipolarity of large-sized LiNbO_3 crystals]. *Pribory i tekhnika eksperimenta* [Instruments and experimental techniques], 2020, No. 3, pp. 104–108. (In Russ.).
5. Masloboeva S., Efremov I., Biryukova I., Palatnikov M. Poluchenie i issledovanie monokristalla niobata litiya, legirovannogo borom [Preparation and investigation of a boron-doped lithium niobate single crystal]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2020, Vol. 56, No. 11, pp. 1208–1214. (In Russ.).

Информация об авторах

И. Н. Ефремов — младший научный сотрудник;

И. В. Бирюкова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

Н. А. Теплякова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

М. Н. Палатников — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

I. N. Efremov — Junior Researcher;

I. V. Biryukova — PhD (Engineering), Senior Researcher;

N. A. Teplyakova — PhD (Engineering), Senior Researcher;

M. N. Palatnikov — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 12.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.

The article was submitted 12.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.