

О ВОЗМОЖНЫХ МЕХАНИЗМАХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИМЕСЕЙ, ВВЕДЕННЫХ В РАСПЛАВ, НА ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

Э.С. ВАРТАНЯН, Л.М. КАЗАРЯН, Р.С. МИКАЕЛЯН, Р.К. ОВСЕПЯН,
А.Р. ПОГОСЯН, П.Р. РУСЯН

Институт физических исследований НАН Армении

(Поступила в редакцию 23 августа 1994 г.)

Проведены исследования по выявлению возможных механизмов воздействия примесей, введенных в расплав, на основные параметры кристаллов ниобата лития. Выделены два основных механизма такого воздействия: через изменение физико-химических свойств расплава и путем непосредственного вхождения примеси в решетку кристалла.

Влияние на параметры кристаллов ниобата лития примесей, введенных в расплав при их выращивании, общеизвестно. Наиболее яркими примерами такого влияния являются примесь магния, повышающего устойчивость ниобата лития к фоторефракции, и примесь железа, наоборот, увеличивающая фоторефрактивную чувствительность. Концентрация примесей, вводимых в расплав, колеблется обычно от 0,01 мас.%, сравнимых или немногим превышающих количество неконтролируемых примесей, до 5-6 мас.%, приближающих условия выращивания к ситуации, реализуемой в расплав-растворном методе. В этих условиях основные параметры ниобата лития могут формироваться как из-за внедрения атомов примеси в решетку кристалла, так и за счет изменения состава выращенного кристалла по основным компонентам.

В настоящей работе мы попытались разделить эти две возможности воздействия на параметры выращенных кристаллов и определить круг примесей, влияющих на параметры кристалла преимущественно по одному или другому механизму.

В качестве контролируемых параметров для кристаллов ниобата лития рассматривались и измерялись температура синхронизма при преобразовании $1,06 \rightarrow 0,53$ в направлении $\langle 010 \rangle$, температуры начала (T_s) и окончания (T_L) плавления шихты и выращенного кристалла, а также концентрация примесей в выращенном кристалле. Измерения T_s и T_L проводились на дериватографе Q-1500 и уточнялись на установке визуально-политермического анализа. Кроме того, для кристаллов ниобата лития, представляющих интерес из-за их фоторефрактивных свойств, были измерены основные фоторефрактивные и спектральные характеристики.

Результаты измерений основных характеристик кристалла и расплава приведены в таблицах 1 и 2. В работе изменение состава расплава рассматривается как добавление к конгруэнтно плавящемуся составу [1] примеси Li_2O , а изменение основных параметров – как их изменение от соответствующих параметров кристалла, выращенного из конгруэнтного состава.

Таблица 1. Изменение температуры плавления шихты ниобата лития в зависимости от наличия примесей.

Примесь	Параметр				
	C_m , масс. %	T_s , °K ± 8	T_L , °K ± 5	ΔT_s , ± 5	$\Delta T_s / C_m$ ± 5
—	0	1524	1526	—	—
(Li_2O)	0.55	1460	1526	64	116
(Li_2O)	1.55	1433	1521	91	59
(Na_2O)	2	1389	1496	135	67.5
(K_2O)	4	1245	1488	279	69.8
(Cs_2O)	2	1233	1513	291	145.5
(Rb_2O)	2	1233	1493	291	145.5
(BaO)	2	1500	1519	24	12
(MgO)	0.52	1512	1525	2	3.8
(MgO)	1.14	1519	1525	5	4.5
(Ho_2O_3)	0.65	1517	1526	7	11
(Nd_2O_3)	0.65	1512	1524	12	18.5
(Er_2O_3)	0.65	1512	1524	12	18.5
(Fe_2O_3)	0.03	1514	1525	10	330

Из таблицы 1 видно, что добавление примесей практически не изменяет температуру окончания плавления T_L , но существенно

изменяет температуру начала плавления T_s . Поэтому влияние примесей на физико-химические параметры рассмотрено как изменение T_s на 1 процент примеси в шихте ($T_s / c_{ш}$). Очевидно, что если Li_2O , Na_2O , K_2O , Cs_2O , Rb_2O и Fe_2O_3 можно отнести к примесям, существенно меняющим T_s расплава, то влиянием MgO можно пренебречь, а влияние таких примесей как BaO , Er_2O_3 и Nd_2O_3 не является определяющим.

В выращенных кристаллах определялась концентрация примеси и пересчитывалась на содержание грамм-молей соответствующего оксида в одном грамм-моле ниобата лития (c_k моль.%). В случае примеси лития это содержание определялось из состава кристалла, определенного по температуре плавления и температуре синхронного преобразования T_m .

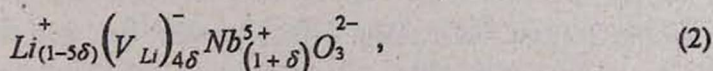
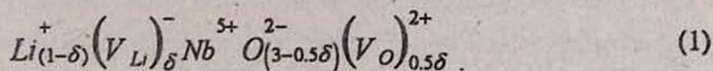
Таблица 2. Температура синхронизма в зависимости от примесей в кристалле ниобата лития.

Примеси	Параметр						
	c_k , мол. %	Температура плавления крис.		ΔT_m	$R_{экв}$	$\Delta T_m / c_k$	$\Delta n / c_k$ 10^{-3}
		$T_s \pm 8$	$T_L \pm 5$				
—	10	1524	1526	273	0.946	—	—
(Li_2O)	1.2	1520	1526	323	0.97	41.6	2.5
(Li_2O)	2.0	1514	1524	407	0.983	67	4
(Na_2O)	0.19	1517	1525	387	0.989	600	35
(K_2O)	0.03	1510	1524	430	0.986	5230	308
(Cs_2O)	0.02	1513	1526	400	0.982	6350	375
(Rb_2O)	0.017	1515	1525	396	0.981	7235	426
(BaO)	0.27	1524	1526	291	0.955	52	3
(MgO)	2.5	1522	1524	314	0.968	16.14	0.97
(MgO)	5.0	1519	1522	356	0.975	16.6	0.98
(Fe_2O_3)	0.05	1519	1524	287	0.953	280	16.5
(Ho_2O_3)	0.03	1524	1526	243	0.92	1000	59
(Nd_2O_3)	0.03	1524	1526	243	0.92	1000	59

В таблице 2 приведены результаты этих измерений. Здесь, как и в предыдущем случае, влияние примеси рассматривается как изменение температуры синхронного преобразования относительно

этой же температуры для конгруэнтного состава. Считая, что изменение температуры синхронизма обусловлено изменением одного только необыкновенного показателя преломления [2], воздействие примеси можно охарактеризовать изменением показателя преломления на 1% примеси (n/c_K). В первых двух случаях, когда рассматривается примесь лития, воздействие ее ($\sim 2-4 \cdot 10^{-3}$) достоверно и характеризует возможные величины изменения показателя преломления из-за вхождения примесей в кристалл. В то же время, как видно из таблицы 2, для объяснения с помощью такого механизма воздействия примесей Na_2O , K_2O , Cs_2O или Rb_2O необходимо допустить, что влияние этих примесей на коэффициент преломления на два порядка выше, что, по-видимому, маловероятно. Зато из таблицы 1 легко увидеть, что это воздействие проще объясняется изменением состава кристалла по содержанию лития. Действительно, изменение T_s от 4 мас.% примеси K_2O составляет 279K, что значительно превышает T_s при добавлении 2 мас.% Li_2O . Последнее приводит к сдвигу состава выращенного кристалла к стехиометрическому (напомним, что 1 моль.% примеси оксида лития в кристалле изменяет показатель преломления примерно на $4 \cdot 10^{-3}$). Таким образом, примесь калия именно за счет смещения состава кристалла может приводить к существенному изменению показателя преломления и температуры синхронизма. В случае же примеси магния, наоборот, по таблице 1 изменение физико-химических свойств расплава незначительно для увеличения концентрации лития в кристалле, а сам Mg вполне мог вызвать изменение показателя преломления $\Delta n/c_K$ порядка 10^{-3} .

Первый из приведенных механизмов связан с управлением составом кристалла. Нестехиометрия кристаллов ниобата лития и связанная с ней дефектная структура обсуждались в [3-5], их основные варианты для случая низких температур могут быть представлены следующим образом:



а для концентрации дефектов при высоких температурах, когда все дефекты ионизированы:

$$\begin{aligned} m[V_{Nb}^{(m+1)}] + [Li^+] + 5[Nb^{5+}] + 4[Nb_{Li}^{4+}] = \\ = 5[V_{Nb}^{5-}] + [V_{Li}^-] + 4[Li_{Nb}^{4+}] + 2[O^{2-}] + [e^-] \end{aligned} \quad (3)$$

Как в (1), так и в (3) концентрация дефектов определяется двумя параметрами: составом кристалла (Li_2O/Nb_2O_5) и парциальным давлением кислорода (PO_2). В [6] также показано, что основной причиной нарушения стехиометрии ниобата лития является дефицит кислорода в Nb_2O_5 , приводящий к появлению Nb^{4+} на литиевых местах в кристалле. Следовательно, повышение парциального давления кислорода приведет к уменьшению $[V_O]$, а значит и $[V_{Li}]$. Последнее означает сдвиг состава кристалла в сторону стехиометрического. Поэтому изменение парциального давления кислорода также может быть одним из возможных способов воздействия на параметры ниобата лития.

Таблица 3. Зависимость параметров кристаллов ниобата лития от парциального давления кислорода при выращивании.

N°	Состав атм.		Сост. распл.	Состав затрав.	Темп. плав., К	Темп. затрав.	T _m , К
	P _{Ar}	P _{O₂}	R _m	R ₃	T _s -T _L	T ₃ , °K	
1	1	0	1	0.946	1509-1525	1501	323
2	1.8	0.2	1	0.946	1512-1525	1516	326
3	0.8	1	1	0.946	1514-1526	1520	329
4	0.6	1.3	1	0.946	1517-1526	1522	329.6
5	0.6	1.4	1	0.946	1518-1525	1523	331
6	1.8	0.2	1	1.1	—	—	332
7	1.8	0.2	0.946	0.946	1525-1526	—	271.5

В Таблице 3 приведены результаты экспериментов по выращиванию кристаллов ниобата лития при различных парциальных давлениях кислорода. Как и в предыдущих случаях, измерялись T_s и T_L выращенных кристаллов. Кроме этого, контролировалась температура равновесного существования затравки с расплавом. В экспериментах исходный состав всегда был стехиометрическим, а

затравка применялась из кристалла конгруэнтного состава. Только в одном контрольном эксперименте с парциальным давлением кислорода 0,2 атм. и расплав, и затравка были взяты конгруэнтного состава.

Рассмотрение таблицы 3 позволяет заключить, что повышение парциального давления кислорода приводит к повышению температуры равновесного существования затравки с расплавом и к повышению температуры начала плавления (T_s) кристалла. Как следствие этого происходит повышение содержания лития в кристалле и повышение температуры синхронизма, то есть кислород действует подобно примесям K_2O , Na_2O , Cs_2O , Rb_2O .

Таким образом, из рассмотренных примесей по механизмам их воздействия на параметры кристаллов ниобата лития можно выделить три группы. Элементы первой группы Na, K, Cs, Rb являются типичными представителями примесей, управляющих составом выращенного кристалла через изменение физико-химических свойств расплава (к этой группе по механизму воздействия можно отнести и кислород). Изменения параметров кристаллов, выращенных из расплавов с примесью элементов первой группы, могут быть достигнуты и путем выращивания кристаллов из расплава, обогащенного литием. К элементам второй группы относятся примеси Mg и Ba, воздействие которых преимущественно проявляется от непосредственного вхождения в решетку и изменения показателя преломления кристалла. К третьей группе элементов относятся примеси Fe, Nb и Er, для которых мы вынуждены допустить оба механизма воздействия.

Перейдем к вопросу о влиянии примесей на фоточувствительные свойства кристаллов ниобата лития. Исходя из вышеизложенного, элементы первой группы не могут вносить существенных изменений в фоточувствительные свойства кристаллов, так как эти свойства не зависят от стехиометрического состава кристаллов, а определяются наличием и параметрами фоточувствительных центров в кристалле. Исключением из этого является примесь калия, для которого мы обнаружили существенное снижение температуры стирания фоторефракции, не коррелирующее

с концентрацией примеси в расплаве или кристалле.

В то же время элементы второй и третьей групп, непосредственно входящие в кристалл, могут образовывать в нем fotocувствительные центры и, соответственно, влиять на fotocувствительные свойства кристаллов ниобата лития (в частности, на фоторефрактивные, фотовольтаические и фотохромные). Мы подробно исследовали влияние этих примесей (в том числе и путем двойного легирования, то есть введения одновременно в кристалл сочетаний примесей, в частности, Fe:Cu, Fe:Mn, Fe:Ti, Fe:Hf и т.д.) на фоторефрактивные параметры кристаллов ниобата лития. Полученные результаты детально описаны в ранее опубликованных нами работах [7,8], и поэтому мы их здесь не приводим. Однако отметим, что эти исследования показали реальную возможность управления фоторефрактивными параметрами кристаллов ниобата лития путем введения примесей и их сочетаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. R.L.Byer, J.F.Young, R.S.Feigelson. J.Appl.Phys., 41, 2320 (1970).
2. J.H.Bergman, A.A.Ashkin, et al. Appl.Phys., 12, 92 (1968).
3. W.Bollman, M.Gernard. Phys.Stat.Sol.(a), 9, 301 (1972).
4. W.Bollman. Phys.Stat.Sol. (a), 40, 83 (1977).
5. H.Fay, W.J.Alford, H.M.Dess. Appl.Phys.Lett., 12, 89 (1968).
6. Ю.С.Кузьминов, В.В.Осико, Noustoichiometry in lithium niobate crystals. 530-535, Кристаллография, 39, 530 (1994).
7. Э.С.Вартанян, Р.К.Овсепян, А.Р.Погосян, Photorefractive and photochrome effects in lithium niobate crystals with double doping. Кристаллография, 35, 905 (1990).
8. G.T.Avanessian, E.S.Vartanyan, et al. Phys. Stat. Sol.(a), 126, 245 (1991).

ON POSSIBLE MECHANISMS OF INFLUENCE OF IMPURITIES, INTRODUCED INTO THE MELT, ON LITHIUM NIOBATE CRYSTALS PARAMETERS

E.S.VARTANYAN, L.M.KAZARYAN, R.S.MIKAELYAN,
R.K.HOVSEPYAN, A.R.POGOSYAN, and P.R.RUSYAN

The investigations of the possible mechanisms of influence of the impurities, introduced into the melt, on basic parameters of the lithium niobate crystals have been carried out. The two fundamental mechanisms of such influence are distinguished: by change of the physical and chemical properties of the melt and by means of the direct entry of impurity in the crystal lattice.