

**ИССЛЕДОВАНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ, ОПТИЧЕСКИХ И
ФОТОРЕФРАКТИВНЫХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ
НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ В ОБЛАСТИ
КОНЦЕНТРАЦИЙ 5,38-9,0 МОЛ.% Zn**

И.Н. Ефремов, С.М. Маслобоева, И.В. Бирюкова, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников
*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального
исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»
184209, Россия, Мурманская область, Апатиты, Академгородок, 26а
sofia_masloboeva@mail.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.085

Аннотация: Получение оптических материалов на основе ниобата лития с контролируемыми оптическими свойствами является важной задачей современного материаловедения. До настоящего времени не решена проблема получения сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$ оптического качества с макроскопически однородным распределением примеси. В данной работе проведен сравнительный анализ исследований акустических, оптических и фоторефрактивных свойств монокристаллов ниобата лития $LiNbO_3:Zn$, полученных способами прямого и гомогенного легирования из расплавов с концентрациями 5,38-9,0 мол.% Zn. Использованы методы: пьезоакустики, фотоиндуцированного рассеяния света и лазерной коноскопии. Определены значения статического пьезоэлектрического модуля, в соответствии с которыми все кристаллы являются монокристаллами. Исследования кристаллов подтвердили отсутствие в них фоторефрактивного эффекта. Установлено, что кристаллы $LiNbO_3:Zn$, выращенные на основе метода гомогенного легирования с концентрациями в расплаве 6,8-9,0 мол.% Zn, характеризуются наибольшей структурной и оптической однородностью, что представляет интерес для технологии выращивания методом Чохральского крупногабаритных легированных цинком кристаллов ниобата лития.

Ключевые слова: ниобат лития, легирование цинком, монокристалл, статический пьезомодуль, фотоиндуцированное рассеяние света, лазерная коноскопия, оптическая однородность.

1. Введение и постановка задачи

Ниобат лития конгруэнтного состава является универсальным диэлектриком, интегрированным в оптоэлектронные и лазерные устройства. Он перспективен для использования в новых разработках оптических датчиков и быстрой оптической связи. Основным недостатком этого материала является низкий порог оптического повреждения [1-4], который может быть значительно увеличен за счет введения в кристалл $LiNbO_3$ легирующих ионов [5]. Некоторые исследования указывают на то, что двухвалентные ионы, такие как например Zn^{2+} [4, 6, 7], могут существенно улучшать стойкость к оптическим повреждениям кристаллов в области определенных концентраций примеси. Однако при сильном легировании, вследствие неравномерного распределения по объему

кристалла легирующей добавки, возрастает композиционная неоднородность монокристалла $LiNbO_3$, что приводит к заметному ухудшению многих физических характеристик материала. Важное значение имеет также генезис выращиваемых кристаллов [8-10]. В связи с этим исследования, направленные на выяснение особенностей влияния легирующей добавки и способа легирования на композиционную однородность и оптические свойства монокристаллов $LiNbO_3$ ввиду его широкого применения в качестве функционального нелинейно-оптического материала [11-19], являются актуальными и имеют большую практическую значимость.

В работе [9] авторы, исследуя монокристаллы ниобата лития $LiNbO_3:Zn$ различного генезиса, определили три концентрационных участка, для которых характерно изменение свойств кристаллов: 1-ый – от 4,02 до 5,38 мол.% Zn ; 2-ой – от 5,38 до 6,8 мол.% Zn ; 3-ий – от 6,8 до 9,0 мол.% Zn . Для выбора оптимальной технологии выращивания крупногабаритных кристаллов $LiNbO_3:Zn$ важным является оценка их акустических, оптических и фоторефрактивных свойств в этих диапазонах концентраций примеси цинка. В работе [19] приведены результаты исследований монокристаллов ниобата лития, легированных в области первого концентрационного участка 4,02-5,38 мол.% Zn .

Цель настоящей работы заключается в сравнительном анализе исследований степени монодоменности, фоторефрактивных свойств, структурной и оптической однородности монокристаллов $LiNbO_3:Zn$, полученных из шихты различного генезиса и выращенных методом Чохральского из расплавов с высокой концентрацией примеси цинка (от 5,38 до 9,0 мол.% Zn).

2. Результаты и обсуждение

Монокристаллы $LiNbO_3:Zn$ выращены из шихты ниобата лития, синтезированной способами гомогенного легирования из прекурсора $Nb_2O_5:Zn$ и Li_2CO_3 (кристаллы $LiNbO_3:Zn$ (ГМЛ)) и твердофазным синтезом из гомогенизированной смеси $Li_2CO_3:Nb_2O_5:ZnO$ (кристаллы $LiNbO_3:Zn$ (ПЛ)). Условия роста кристаллов с последующей их термической обработкой и монодоминезацией описаны в работе [19].

В соответствии с методиками, изложенными в [17], определена степень монодоменности кристаллов $LiNbO_3:Zn$ в диапазоне концентраций 5,38-9,0 мол.% Zn . В Таблице 1 приведены значения статического пьезоэлектрического модуля d_{333} , полученные для монокристаллов $LiNbO_3:Zn$, выращенных из шихты различного генезиса.

Данные Таблицы 1 свидетельствуют, что все исследуемые кристаллы успешно прошли процесс монодоменизации и характеризуются достаточно высокими значениями пьезомодуля. При одних и тех же режимах монодоменизации для кристаллов $LiNbO_3:Zn$ (ПЛ) с увеличением концентрации легирующей примеси Zn уменьшается степень их монодоменичности, в то время как для кристаллов $LiNbO_3:Zn$ (ГМЛ) она практически не меняется. Для достижения более высоких значений пьезомодуля в кристаллах с повышением концентрации Zn в расплаве необходима более тщательная отработка режимов монодоменизации.

Таблица 1. Величина пьезомодуля d_{333} в зависимости от концентрации примеси цинка в кристаллах $LiNbO_3:Zn$.

Кристаллы $LiNbO_3:Zn$ (ПЛ)		Кристаллы $LiNbO_3:Zn$ (ГМЛ)	
Содержание Zn в расплаве, мол.%	Значение пьезомодуля $d_{333} \cdot 10^{-12}$, Кл/Н	Содержание Zn в расплаве, мол.%	Значение пьезомодуля $d_{333} \cdot 10^{-12}$, Кл/Н
5,46	9,85	5,40	7,65
5,48	10,0	5,57	7,85
5,53	8,70	7,48	7,00
5,61	7,20	7,76	7,20
5,91	7,80	7,82	7,20
6,15	8,45	8,07	7,10
6,40	7,80		
6,76	7,80		
6,93	6,51		
7,80	7,05		
8,91	6,05		

Эффект фоторефракции и оптическое качество выращенных монокристаллов оценивались методами фотоиндуцированного рассеяния света и лазерной коноскопии, позволяющими наблюдать на большом экране и исследовать коноскопические картины значительной апертуры, высокой контрастности и разрешения, а также обрабатывать их математически [18].

Исследование структурной и оптической однородности кристалла $LiNbO_3:Zn$ (ГМЛ), выращенного из расплава, содержащего 5,4 мол.% Zn , относящегося ко 2-му концентрационному участку приведено в работе [16]. Согласно исследованиям, временные зависимости картин ФИРС не изменяются во времени или изменяются очень незначительно. Индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах, при этом картина рассеяния сохраняет форму близкую к кругу на протяжении всего эксперимента. Однако, в отличие от положительных результатов ФИРС, в

коноскопических картинах наблюдается снижение четкости и контрастности изображения. Появляются признаки аномальной оптической двуосности: «мальтийский крест» вытянут в вертикальном направлении, изохромы имеют вид эллипсов. Вероятно, такая деформация коноскопической картины кристалла связана с большей рассеивающей способностью и фоторефрактивной чувствительностью по сравнению с монокристаллами $LiNbO_3:Zn$ (ГМЛ), выращенными из 1-ого концентрационного участка, данные по которым приведены в [19]. Однако, результаты исследований кристалла $LiNbO_3:Zn$ (ПЛ) с концентрацией $C_p = 6,1$ мол.% Zn [16] показали, что он обладает наибольшей структурной и оптической однородностью и наименьшей фоторефрактивной чувствительностью по сравнению с кристаллом $LiNbO_3:Zn$ (ГМЛ) $C_p = 5,4$ мол.% Zn , но при этом коэффициент распределения $K_{ef} = 0,89$ у кристалла $LiNbO_3:Zn$ (ГМЛ) существенно выше. Более низкая степень оптической и структурной однородности кристалла ($C_p = 5,4$ мол.% Zn) по данным работы [16] скорее всего связана с присутствием остаточных доменов или не уравновешенных зарядов, оставшихся после прохождения процесса монодоменизации, так как данный образец демонстрирует высокую степень химической однородности (равномерное распределение примеси цинка по длине кристалла, разница концентраций Zn в конусе C_k и торце C_T кристалла составляет $-0,07$ мол.% Zn).

Методами лазерной коноскопии и ФИРС проведены исследования кристаллов $LiNbO_3:Zn$ (ГМЛ) и $LiNbO_3:Zn$ (ПЛ), с концентрациями легирующей примеси цинка в области 3-го концентрационного участка, данные по которым приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Концентрации цинка в исходном расплаве C_p , конусе C_k и торце C_T выращенных монокристаллов и коэффициент распределения легирующей примеси K_{ef} .

Кристаллы	C_p , мол.%	C_k , мол.%	C_T , мол.%	K_{ef}	Образцы для исследования
1. $LiNbO_3:Zn$ (ГМЛ)	7,82	6,16	6,69	0,79	Параллелепипеды 6×8×10 мм ($Z = 10$)
2. $LiNbO_3:Zn$ (ПЛ)	7,80	5,19	5,49	0,67	
3. $LiNbO_3:Zn$ (ГМЛ)	8,07	6,52	6,31	0,81	Пластина 1 мм
4. $LiNbO_3:Zn$ (ПЛ)	8,91	5,84	6,84	0,66	Пластина 3 мм

Временные зависимости картин ФИРС кристаллов 1 и 2, полученные при мощности возбуждающего лазерного излучения ($\lambda_0 = 532$ нм) 160 мВт, представлены на рис. 1. ФИРС кристаллов 3 и 4 не получить, так как это пластины. Волновой вектор возбуждающего лазерного излучения

направлен вдоль оси Y , по нормали к входной грани кристалла, вектор напряженности электрического поля лазерного излучения E параллелен полярной оси Z кристалла. В такой геометрии максимально проявляется эффект фоторефракции. Картины ФИРС кристаллов 1 и 2 практически не изменяются во времени (см. рис. 1). Для этих кристаллов даже при мощности возбуждающего излучения в 160 мВт фоторефрактивный отклик отсутствует, индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах. При этом картина рассеяния сохраняет форму близкую к кругу на протяжении всего эксперимента (360 секунд). Однако, необходимо отметить, что между собой картины ФИРС исследованных кристаллов отличаются: для кристалла 1 угол рассеяния ФИРС составляет $\sim 5,8^\circ$, для кристалла 2 угол рассеяния ФИРС составляет $\sim 9^\circ$, что указывает на худшее оптическое качество кристалла 2, по сравнению с кристаллом 1.

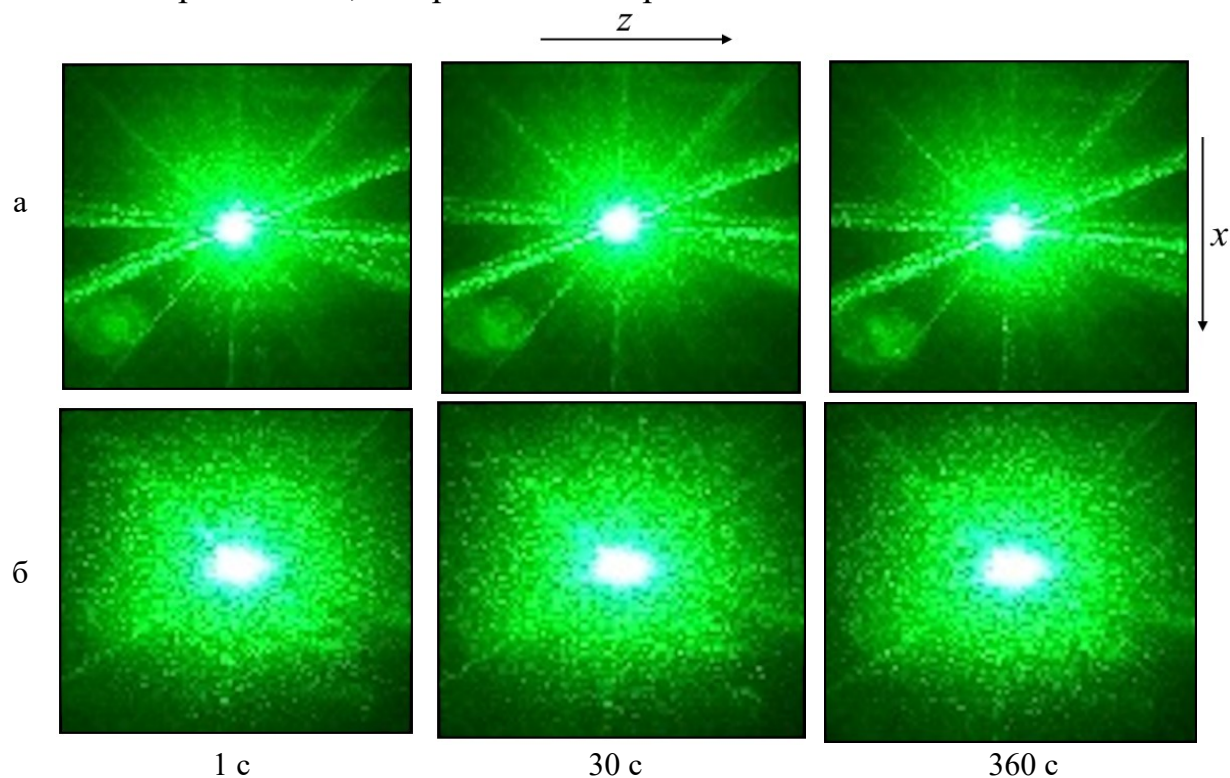


Рис. 1. Картины ФИРС кристаллов $LiNbO_3:Zn$: а – кристалл 1, б – кристалл 2, $\lambda = 532$ нм, $P = 160$ мВт.

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 выращенного кристалла по объему [18]. На рис. 2 представлены

коноскопические картины кристаллов 1 и 2, полученные при разной мощности излучения ($P = 1$ и 90 мВт). При малой мощности лазерного излучения (~ 1 мВт) искажения коноскопических картин легированных кристаллов связаны с их структурной неоднородностью, например, вследствие неравномерного вхождения легирующего компонента в процессе роста кристалла. Искажения коноскопических картин, появляющихся дополнительно при увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт, дают информацию об искажениях структуры кристаллов, вызванных действием лазерного луча.

Коноскопическая картина кристалла 1 (см. рис. 2 а) при мощности лазерного излучения 1 мВт имеет практически стандартный вид, характерный для одноосного кристалла. Наблюдается круговая симметрия, при которой черный контрастный «мальтийский крест» сохраняет целостность в центре поля зрения, а изохромы представляют собой концентрические окружности с центром в точке выхода оптической оси. Такая коноскопическая картина свидетельствует об оптической однородности образца и хорошем оптическом качестве. Однако в верхней полуплоскости коноскопической картины имеются незначительные искажения (см. рис. 2 а). А именно, в области верхней правой ветви «мальтийского» креста со второй по девятую изохрому наблюдается дополнительная система интерференционных полос. В области верхней левой ветви «мальтийского» креста наблюдается снижение контраста изображения и некоторая размытость. Подобные искажения коноскопической картины, вероятно, связаны со структурной неоднородностью кристалла 1, например, вследствие неравномерного вхождения легирующего компонента в процессе роста кристалла. При увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт не обнаружено появления дополнительных аномалий в коноскопических картинах этого кристалла (см. рис. 2 б), обусловленных наличием статических и флуктуирующих дефектов, наведенных в фоторефрактивном кристалле лазерным излучением, что хорошо согласуется с результатами исследования ФИРС в этом кристалле (см. рис. 1 а). На коноскопической картине присутствуют искажения в верхней полуплоскости, аналогичные искажениям, обнаруженным при малой мощности лазерного излучения (см. рис. 2 а).

Коноскопические картины кристалла 2 гораздо более дефектные (см. рис. 2 в, г), чем коноскопические картины кристалла 1 (см. рис. 2 а, б). Как при малой, так и при большой мощности лазерного излучения для кристалла 2 также получены практически стандартные коноскопические картины одноосного кристалла (см. рис. 2 в, г). Наблюдается круговая симметрия, при которой контрастный «мальтийский крест» сохраняет

целостность в центре поля зрения, а изохромы представляют собой концентрические окружности с центром в точке выхода оптической оси. Однако в нижней полуплоскости обеих коноскопических картин наблюдаются значительные аномалии. А именно, присутствуют дополнительные системы интерференционных полос: на нижней правой ветви «мальтийского» креста с третьей по двенадцатую изохромю, на нижней левой ветви «мальтийского» креста с третьей по десятую изохромю. Подобные искажения коноскопической картины также связаны со структурной неоднородностью кристалла 2, например, вследствие неравномерного вхождения легирующего компонента в процессе роста кристалла. При увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт (см. рис. 2 г), появления дополнительных искажений коноскопической картины кристалла 2 также не зафиксировано, что связано с отсутствием фоторефрактивного отклика для этого кристалла (см. рис. 1 б).

Худшее оптическое качество кристалла 2 по сравнению с кристаллом 1 очевидно связано с большим содержанием легирующей примеси и особенностями выращивания данных кристаллов. Из Таблицы 2 видно, что концентрация цинка в кристаллах 1 и 2 отличается при одинаковых ее значениях в их расплавах. При использовании гомогенного легирования концентрация цинка в выращенном кристалле, а также коэффициент распределения легирующей примеси больше, чем при использовании прямого легирования.

С целью проследить зависимость коэффициента вхождения и распределения примеси от способа легирования были выращены кристаллы 3 и 4 (см. Таблицу 2) с большим содержанием цинка в расплаве по сравнению с кристаллами 1 и 2, но при меньшей концентрации цинка в расплаве кристалла 3 по сравнению с кристаллом прямого легирования 4. Было обнаружено, что в выращенных кристаллах, несмотря на меньшую концентрацию цинка в расплаве, концентрация цинка в конусе кристалла 3 больше, чем в конусе кристалла 4. Коэффициент распределения легирующей примеси в кристалле 3 также больше, чем при использовании прямого легирования. Распределение цинка от конуса к торцу кристалла 4 имеет значительный разброс. Кроме того, несмотря на большую концентрацию цинка в расплаве кристаллов 3 и 4, чем для кристаллов 1 и 2, коэффициент распределения легирующей примеси в кристалле 3 увеличивается, а в кристалле 4 уменьшается по сравнению с соответствующими кристаллами 1 и 2 (см. Таблицу 2).

Для исследования оптической однородности были изучены коноскопические картины кристаллов 3 и 4 (см. рис. 3). Для кристалла 3 получены практически идеальные коноскопические картины,

соответствующие коноскопическим картинам одноосного кристалла хорошего оптического качества (см. рис. 3 а, б).

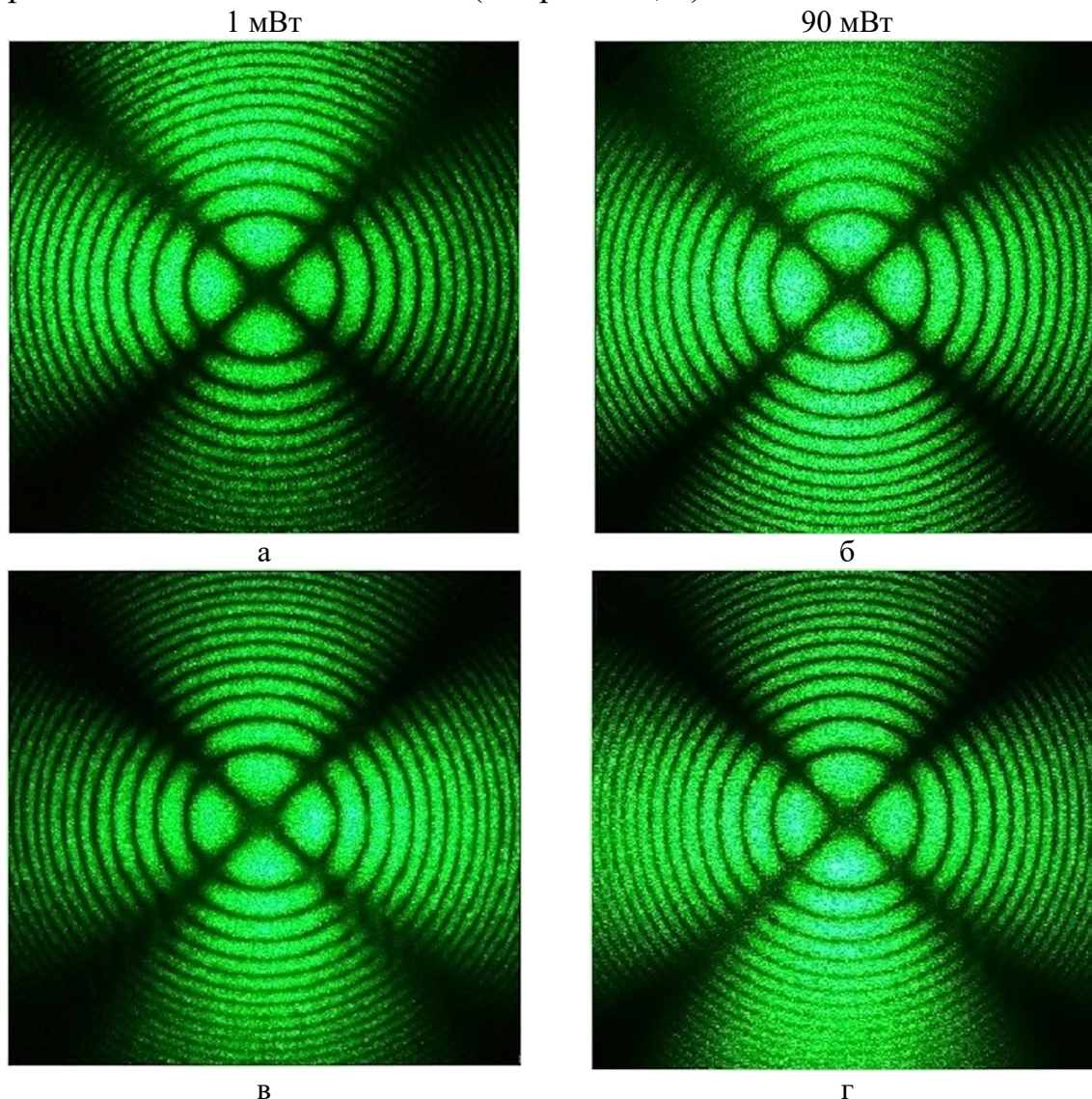


Рис. 2. Коноскопические картины кристаллов $LiNbO_3:Zn$: а, б – кристалл 1; в, г – кристалл 2; $\lambda = 532$ нм; $P = 1$ и 90 мВт.

Эти результаты указывают на хорошую оптическую однородность исследованного кристалла. Изохромы сохраняют круговую симметрию, аномалий не наблюдается. При увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт дополнительных искажений коноскопической картины не наблюдается, что косвенно подтверждает отсутствие фоторефрактивного отклика исследованного кристалла. Коноскопические картины кристалла 4, также полученные при мощности лазерного излучения 1 и 90 мВт (см. рис. 3 в, г), отличаются от соответствующих коноскопических картин кристалла 3 (см. рис. 3 а, б), большим количеством дефектов (наблюдаются дополнительные системы интерференционных полос на верхней левой и нижней правой ветвях «мальтийского» креста), что указывает на худшее

оптическое качество кристалла 4 по сравнению с кристаллом 3. Это подтверждает результаты, полученные для пары кристаллов 1 и 2. Дополнительных искажений, вызванных действием лазерного луча, на коноскопических картинах кристалла 4 также не наблюдается, что косвенно свидетельствует об отсутствии фоторефрактивного отклика исследованного кристалла.

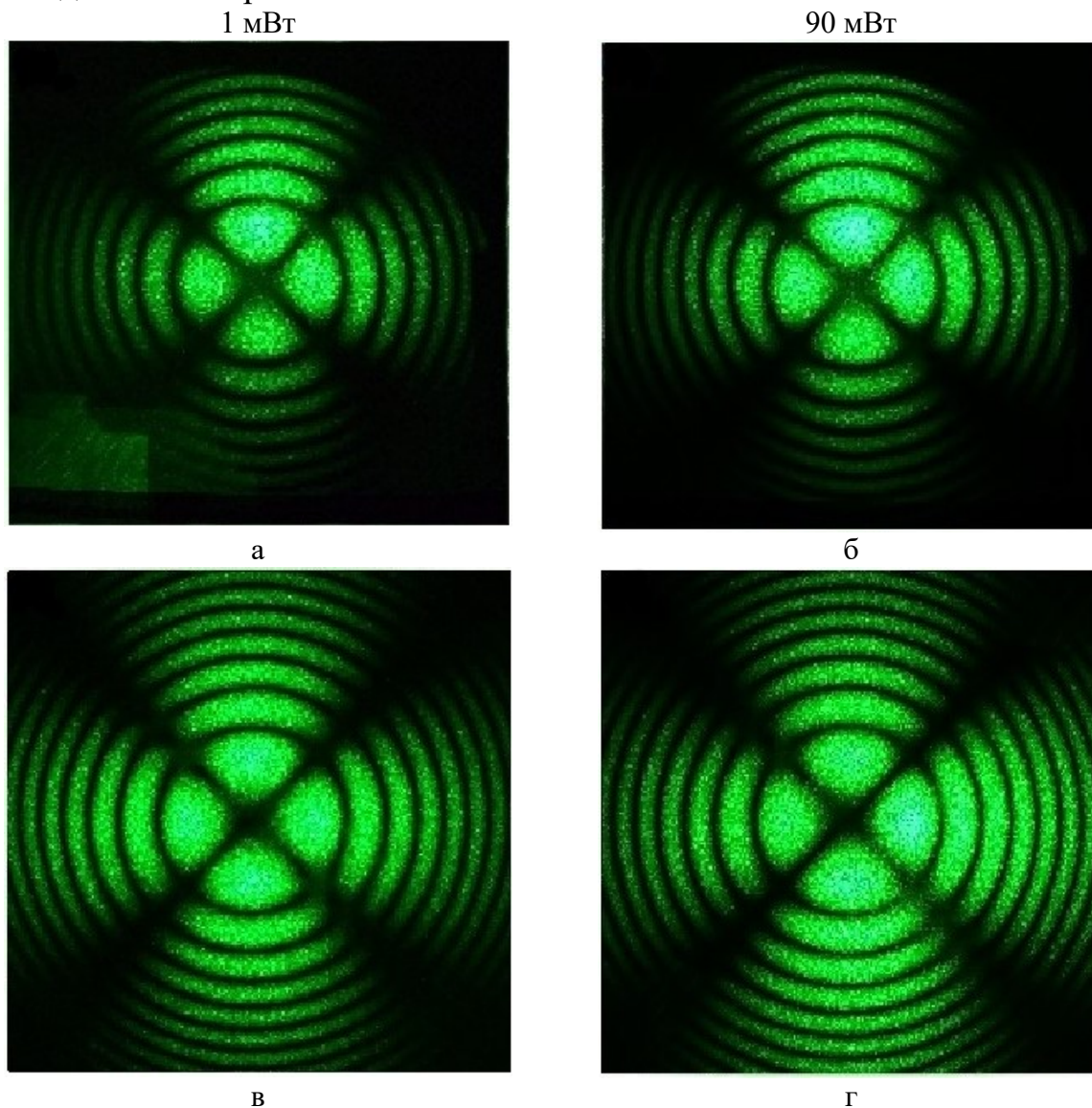


Рис. 3. Коноскопические картины кристаллов $LiNbO_3:Zn$: а, б – кристалл 3; в, г – кристалл 4; $\lambda = 532$ нм; $P = 1$ и 90 мВт.

Исследования ФИРС и коноскопии показали, что наряду с полным подавлением фоторефрактивного эффекта кристаллы $LiNbO_3:Zn$ (ГМЛ) в области концентраций $C_p = 6,8 - 9$ мол.% Zn отличаются более высокой оптической однородностью по сравнению с кристаллами, выращенными с содержанием легирующей примеси в расплаве из 1-го и 2-го концентрационных участков.

3. Заключение

Проведен анализ исследований свойств монокристаллов ниобата лития, полученных из шихты различного генезиса и легированных цинком в области концентраций в расплаве 5,38 – 9 мол.% Zn. На основе пьезоакустического метода подтверждена их монокристаллическая структура. Установлено, что для всех изученных монокристаллов $LiNbO_3:Zn$ гомогенного и прямого легирования в этом концентрационном диапазоне наблюдается эффективное подавление фоторефрактивного эффекта, что указывает на их стойкость к лазерному повреждению.

Кристаллы $LiNbO_3:Zn$ (ГМЛ), выращенные из расплавов с $C_p=5,38 – 6,8$ мол.% Zn, имеют минимальное изменение концентрации примеси по длине кристалла ($\leq 0,05$ мол.%), характеризуются низким значением фоторефракции, но по оптической однородности уступают кристаллам $LiNbO_3:Zn$ (ПЛ), полученным в этом концентрационном диапазоне.

Показано, что из всего ряда изученных кристаллов различного генезиса гомогенно легированные кристаллы $LiNbO_3:Zn$ (ГМЛ), выращенные из расплава с концентрацией 7,82 и 8,07 мол.% Zn, являются наилучшими по своим фоторефрактивным свойствам, оптической и структурной однородности, и характеризуются более высокими значениями эффективных коэффициентов распределения примеси цинка.

Результаты свидетельствуют, что для выращивания крупногабаритных кристаллов $LiNbO_3:Zn$ методом Чохральского наиболее эффективным является получение их из расплава гомогенного легирования с содержанием легирующей примеси цинка, соответствующей 3-му концентрационному участку.

Полученные данные важны для разработки промышленной технологии монокристаллов $LiNbO_3:Zn$ с целью последующего их практического приложения.

Библиографический список:

1. **Furukawa, Y.** Optical damage resistance and crystal quality of $LiNbO_3$ single crystals with various [Li]/[Nb] ratios / Y. Furukawa, M. Sato, K. Kitamura et al. // The Journal of Applied Physics. – 1992. – V. 72. – I. 8. – P. 3250-3254. DOI: 10.1063/1.351444.2.
2. **Fontana, M.** Optical damage resistance in undoped $LiNbO_3$ crystals / M. Fontana, K. Chah, M. Aillerie et al. // Optical Materials. – 2001. – V. 16. – I. 1-2. – P. 111-117. DOI: 10.1016/S0925-3467(00)00066-5.
3. **Bryan, D.A.** Increased optical damage resistance in lithium niobate / D.A. Bryan, R. Gerson, H.E. Tomaschke // Applied Physics Letters. – 1984. – V. 44. – I. 9. – P. 847-849. DOI: 10.1063/1.94946.
4. **Volk, T.R.** Optical-damage-resistant Impurities in Lithium Niobate / T.R. Volk, N.M. Rubinina, M. Woehlecke // Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics. – 1994. – V. 11. – I. 9. – P. 1681-1687. DOI:10.1364/JOSAB.11.001681.
5. **Abdi, F.** Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure $LiNbO_3$ and its relationship to optical properties / F. Abdi, M.D. Fontana, M. Aillerie et al. // The Journal of Applied Physics A. – 2006. – V. 83. – I. 3. – P. 427-434. DOI:10.1007/S00339-006-3565-5.
6. **Volk, T.R.** Optical-damage-resistant $LiNbO_3:Zn$ crystal / T.R. Volk, V.I. Pryalkin, N.M. Rubinina // Optics

- Letters. – 1990. – V. 15. – I. 18. – P. 996-998. DOI:10.1364/OL.15.000996.
7. **Aillierie, M.** Photorefractive damage in congruent LiNbO₃. Part I. Zinc doped lithium niobate crystals / M. Aillierie, P. Bourson, M. Mostefa et al. // *The Journal of Physics: Conference Series*. NAMES10: «New achievements in materials and environmental sciences», 26-29 October 2010, Nancy, France. – 2013. – V. 416. – Art. № 012001. – 10 p. DOI: 1742-6596/416/1/012001.
8. **Sidorov, N.V.** Synthesis of homogeneous doping with zinc charge of lithium niobate and comparative study of LiNbO₃:Zn crystals of different genesis / N.V. Sidorov, L.A. Bobreva, S.M. Masloboeva et al. // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2019. – V. 10. – I. 5. – P. 1196-1203. DOI: 10.1134/S2075113319050307.
9. **Палатников, М.Н.** Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова. – Апатиты: КИЦ РАН, 2017. – 241 с.
10. **Palatnikov, M.N.** The search of homogeneity of LiNbO₃ crystals grown of charge with different genesis / M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, S.M. Masloboeva et al. // *The Journal of Crystal Growth*. – 2014. – V. 386. – P. 113-118. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.09.038.
11. **Zhao, L.** ZnO-doped LiNbO₃ single crystals studied by X-ray and density measurements / L. Zhao, X. Wang, B. Wang et al. // *Applied Physics B*. – 2004. – V. 78. – I. 6. – P. 769-774. DOI: 10.1007/s00340-004-1503-9.
12. **Zhang, Y.** Growth and properties of Zn doped lithium niobate crystal / Y. Zhang, Y.H. Xu, M.H. Li et al. // *The Journal of Crystal Growth*. – 2001. – V. 233. – I. 3. – P. 537-540. DOI: 10.1016/S0022-0248(01)01614-1.
13. **Chernaya, T.S.** Threshold concentrations in zinc-doped lithium niobate crystals and their structural conditionality / T.S. Chernaya, T.R. Volk, I.A. Verin et al. // *Crystallography Reports*. – 2008. – V. 53. – I. 4. – P. 573-578. DOI: 10.1134/S106377450804007X.
14. **Sidorov, N.V.** Photorefractive properties of congruent lithium niobate crystals doped with zinc / N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, N.A. Teplyakova et al. // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2016. – V. 7. – I. 2. – P. 170-176. DOI: 10.1134/S2075113316020209.
15. **Sidorov, N.V.** Complex investigations of structural and optical homogeneities of low-photorefractivity lithium niobate crystals by the conoscopy and photoinduced and raman light scattering methods / N.V. Sidorov, O.Yu. Pikoul, A.A. Kruk et al. // *Optics and spectroscopy*. – 2015. – V. 118. – I. 2. – P. 259-268. DOI: 10.1134/S0030400X15020174.
16. **Palatnikov, M.N.** Investigation of structural and optical homogeneity of LiNbO₃:ZnO crystals of different genesis / M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, A.V. Kadetova et al. // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2020. – V. 11. – I. 2. – P. 320-329. DOI: 10.1134/S207511332002029X.
17. **Masloboeva, S.M.** Growth and characterization of a boron-doped lithium niobate single crystal / S.M. Masloboeva, I.N. Efremov, I.V. Biryukova et al. *Inorganic Materials*. – 2020. – V. 56. – I. 11. – P. 1147-1152. DOI: 10.1134/S0020168520110072.
18. **Сидоров, Н.В.** Лазерная коноскопия и фотоиндуцированное рассеяние света в исследованиях свойств нелинейно-оптического кристалла ниобата лития / Н.В. Сидоров, О.Ю. Пикуль, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников. – Москва: РАН, 2019. – 350 с.
19. **Biryukova I.V.** Preparation and characterization of lithium niobate single crystals doped with 4.02-5.38 mol % Zn / I.V. Biryukova, S.M. Masloboeva, I.N. Efremov et al. // *Inorganic Materials*. – 2023. – V. 59. – I. 2. – P. 164-170. DOI: 10.1134/S0020168523020048.

References:

1. Furukawa Y., Sato M., Kitamura K. et al. Optical damage resistance and crystal quality of LiNbO₃ single crystals with various [Li]/[Nb] ratios, *The Journal of Applied Physics*, 1992, vol. 72, issue 8, pp. 3250-3254. DOI: 10.1063/1.351444.2.
2. Fontana M., Chah K., Aillierie M. et al. Optical damage resistance in undoped LiNbO₃ crystals, *Optical Materials*, 2001, vol.16, issue 1-2, pp. 111-117. DOI: 10.1016/S0925-3467(00)00066-5.
3. Bryan D.A., Gerson R., Tomaschke H.E. Increased optical damage resistance in lithium niobate, *Applied Physics Letters*, 1984, vol. 44, issue 9, pp. 847-849. DOI: 10.1063/1.94946.
4. Volk T.R., Rubinina N.M., Woehlecke M. Optical-damage-resistant Impurities in lithium niobate, *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics*, 1994, vol. 11, issue 9, pp. 1681-1687. DOI: 10.1364/JOSAB.11.001681.
5. Abdi F, Fontana M.D., Aillierie M. et al. Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure LiNbO₃ and its relationship to optical properties, *The Journal of Applied Physics A*, 2006, vol. 83, issue 3, pp. 427-434. DOI: 10.1007/S00339-006-3565-5.
6. Volk T.R., Pryalkin V.I., Rubinina N.M. Optical-damage-resistant LiNbO₃:Zn crystal, *Optics Letters*, 1990,

vol. 15, issue 18, pp. 996-998. DOI: 10.1364/OL.15.000996.

7. Aillerie M., Bourson P., Mostefa M. et al. Photorefractive damage in congruent LiNbO₃. Part I. Zinc doped lithium niobate crystals, *The Journal of Physics: Conference Series*, NAMES10: «New achievements in materials and environmental sciences», 26-29 October 2010, Nancy, France, 2013, vol. 416, art. no. 012001, 10 p. DOI: 1742-6596/416/1/012001.

8. Sidorov N.V., Bobreva L.A., Masloboeva S.M. et al. Synthesis of homogeneous doping with zinc charge of lithium niobate and comparative study of LiNbO₃:Zn crystals of different genesis, *Inorganic Materials: Applied Research*, 2019. vol. 10, issue 5, pp. 1196-1203. DOI: 10.1134/S2075113319050307.

9. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Makarova O.V., Biryukova I.V. *Fundamental'nye aspekty tekhnologii sil'no legirovannykh kristallov niobata litiya* [Fundamental aspects of the technology of heavily doped lithium niobate crystals]. Apatity, KNC RAN Publ., 2017, 241 p. (In Russian).

10. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Masloboeva S.M. et al. The search of homogeneity of LiNbO₃ crystals grown of charge with different genesis, *The Journal of Crystal Growth*, 2014, vol. 386, pp. 113-118. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.09.038.

11. Zhao L., Wang X., Wang B. et al. ZnO-doped LiNbO₃ single crystals studied by X-ray and density measurements, *Applied Physics B*, 2004, vol. 78, issue 6, pp. 769-774. DOI: 10.1007/s00340-004-1503-9.

12. Zhang Y., Xu Y.H., Li M.H. et al. Growth and properties of Zn doped lithium niobate crystal, *The Journal of Crystal Growth*, 2001, vol. 233, issue 3, pp. 537-540. DOI: 10.1016/S0022-0248(01)01614-1.

13. Chernaya T.S., Volk T.R., Verin I.A. et al. Threshold concentrations in zinc-doped lithium niobate crystals and their structural conditionality, *Crystallography Reports*, 2008, vol. 53, issue 4, pp. 573-578. DOI: 10.1134/S106377450804007X.

14. Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Teplyakova N.A. et al. Photorefractive properties of congruent lithium niobate crystals doped with zinc, *Inorganic Materials: Applied Research*, 2016, vol. 7, issue 2, pp. 170-176. DOI: 10.1134/S2075113316020209.

15. Sidorov N.V., Pikoul O.Yu., Kruk A.A. et al. Complex investigations of structural and optical homogeneities of low-photorefractivity lithium niobate crystals by the conoscopy and photoinduced and raman light scattering methods, *Optics and spectroscopy*, 2015, vol. 118, issue 2, pp. 259-268. DOI: 10.1134/S0030400X15020174.

16. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Kadetova A.V. et al. Investigation of structural and optical homogeneity of LiNbO₃:ZnO crystals of different genesis, *Inorganic Materials: Applied Research*, 2020, vol. 11, issue 2, pp. 320-329. DOI: 10.1134/S207511332002029X.

17. Masloboeva S.M., Efremov I.N., Biryukova I.V. et al. Growth and characterization of a boron-doped lithium niobate single crystal, *Inorganic Materials*, 2020, vol. 56, issue 11, pp. 1147-1152. DOI: 10.1134/S0020168520110072.

18. Sidorov N.V., Pikoul O.Yu., Teplyakova N.A., Palatnikov M.N. *Lazernaya konoskopiya i fotoindutsirovannoe rasseyaniye sveta v issledovaniyakh svoystv nelinejno-opticheskogo kristalla niobata litiya* [Laser conoscopy and photoinduced light scattering in research of properties of optically nonlinear lithium niobate crystal]. Moscow, RAS Publ., 2019, 350 p. (In Russian).

19. Biryukova I.V., Masloboeva S.M., Efremov I.N. et al. Preparation and characterization of lithium niobate single crystals doped with 4.02–5.38 mol % Zn, *Inorganic Materials*, 2023, vol. 59, issue 2, pp. 164-170. DOI: 10.1134/S0020168523020048.

Original paper

**INVESTIGATION OF ACOUSTIC, OPTICAL AND PHOTOREFRACTIVE PROPERTIES
OF MULTICRYSTALS OF LITHIUM NIOBATE DOPED WITH ZINC IN THE AREA OF
CONCENTRATIONS OF 5,38-9,0 MOL.% Zn**

I.N. Efremov, S.M. Masloboeva, I.V. Biryukova, N.A. Teplyakova, M.N. Palatnikov
*Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of
the Russian Academy of Sciences», Apatity, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.085

Abstract: Obtaining optical materials based on lithium niobate with controlled optical properties is an important task of modern materials science. To date the problem of obtaining heavily doped LiNbO₃ crystals of optical quality with a macroscopically uniform impurity distribution has not been solved. In this work a comparative analysis of studies of the acoustic, optical and photorefractive properties of LiNbO₃:Zn lithium niobate single crystals obtained by direct and homogeneous doping from melts with concentrations of 5,38-9,0 mol% Zn has been carried out. The following methods have been used: piezoacoustics, photoinduced light scattering and laser conoscopy. The values of the static

piezoelectric modulus have been determined. According to these values, all crystals are single-domain. Studies of crystals have confirmed the absence of a photorefractive effect in them. It was established that $LiNbO_3:Zn$ crystals grown on the basis of the method of homogeneous doping with concentrations in the melt of 6,8-9,0 mol% Zn are characterized by the highest structural and optical uniformity. This is of interest for the technology of growing large zinc-doped lithium niobate crystals by the Czochralski method.

Keywords: lithium niobate, zinc doping, single crystal, static piezoelectric module, photoinduced light scattering, laser conoscopy, optical uniformity.

Ефремов Илья Николаевич – младший научный сотрудник лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Маслобоева Софья Михайловна – к.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Бирюкова Ирина Викторовна – к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Теплякова Наталья Александровна – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Палатников Михаил Николаевич – д.т.н., и.о. главного научного сотрудника с сохранением обязанностей заведующего лабораторией материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Ilya N. Efremov – Junior Researcher, Materials of Electronic Engineering Laboratory, I.V. Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

Sofia M. Masloboeva – Ph. D., Assistant Professor, Leading Researcher, Materials of Electronic Engineering Laboratory, I.V. Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

Irina V. Biryukova – Ph. D., Senior Researcher, Materials of Electronic Engineering Laboratory, I.V. Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

Natalya A. Teplyakova – Ph. D., Senior Researcher, Materials of Electronic Engineering Laboratory, I.V. Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

Mikhail N. Palatnikov – Dr. Sc., Chief Researcher and acting Head of Materials of Electronic Engineering Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

Поступила в редакцию/received: 01.06.2023; после рецензирования/ revised: 26.06.2023; принята/accepted: 03.07.2023.