

В.В. Атучин¹, В.Г. Кеслер², Л.Д. Покровский¹

Структурные и химические характеристики оптических поверхностей кристаллов LiB_3O_5 , $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ и CsB_3O_5

¹ *Институт физики полупроводников СО РАН,
Сектор оптических материалов и структур;*

² *Технический центр, г. Новосибирск*

Поступила в редакцию 15.11.2005 г.

Проведен сравнительный анализ структурных характеристик и химического состава механически полированных поверхностей нелинейных кристаллов LiB_3O_5 , $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ и CsB_3O_5 методами ДЭВЭО и РФЭС. Показано, что оптические поверхности данных кристаллов обычно покрыты слоем аморфизованного материала толщиной более 5 нм. Данный модифицированный слой может быть удален дополнительной механохимической обработкой без потери оптического качества, что сопровождается существенным повышением химической стабильности поверхности при контакте с атмосферой.

Введение

Нелинейно-оптические боратные кристаллы в большинстве своем характеризуются широкой областью оптического пропускания, относительно низкими нелинейными коэффициентами и достаточно хорошими механическими свойствами [1–3]. Принципиально важными для практического применения особенностями материалов на основе оксидов бора являются прозрачность в ближней ультрафиолетовой области (УФ) спектра и рекордно высокие пороги оптического повреждения, делающие возможным эффективное получение гармоник в УФ-диапазоне при накачке от твердотельных источников ближнего инфракрасного (ИК) диапазона. Наиболее широко в технике для создания нелинейных элементов применяются кристаллы $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (ВВО), LiB_3O_5 (ЛВО) и CsB_3O_5 (СВО), для которых разработанные технологии выращивания обеспечивают необходимый уровень оптического качества кристаллов [4–8].

Помимо структурного совершенства исходного кристалла ключевой технологической проблемой изготовления элементов для УФ-диапазона является получение полированных оптических поверхностей с минимальным количеством дефектов. Для этого обычно применяется механическая полировка в водных суспензиях различных мелкодисперсных абразивов [3, 9]. Однако комбинация таких материальных свойств боратов, как невысокая твердость, низкая химическая стойкость по отношению к гидратации и легкость аморфизации, по-видимому, из-за того что B_2O_3 является классическим стеклообразователем, приводит к ряду эффектов, снижающих качество полученных поверхностей. В частности, возможны захват микрочастиц абразива, формирование развитого аморфизованного слоя, быстрая деградация оптической поверхности при контакте с атмосферой вплоть до механического разрушения кристалла [3,

10–12]. Все эти факторы со временем приводят к ухудшению эксплуатационных характеристик нелинейно-оптических элементов, включая снижение порогов оптических повреждений. Таким образом, основной целью данной работы являются сравнительный анализ физико-химических характеристик механически полированных поверхностей ЛВО, ВВО и СВО и разработка путей стабилизации их параметров.

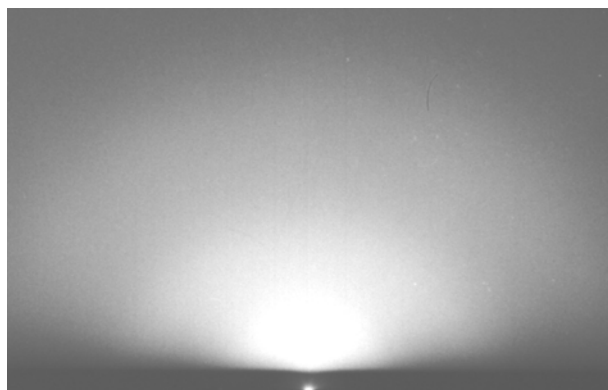
1. Методы исследования

Оптически полированные поверхности ЛВО (100), ВВО (001) и СВО (001) были получены механической полировкой в водной суспензии наномалмазов. Кристаллографические характеристики поверхности исследовались методом дифракции электронов высоких энергий на отражение (ДЭВЭО) при энергии электронов 50 кэВ. Для устранения зарядки поверхности в процессе измерений использовалась пушка медленных электронов.

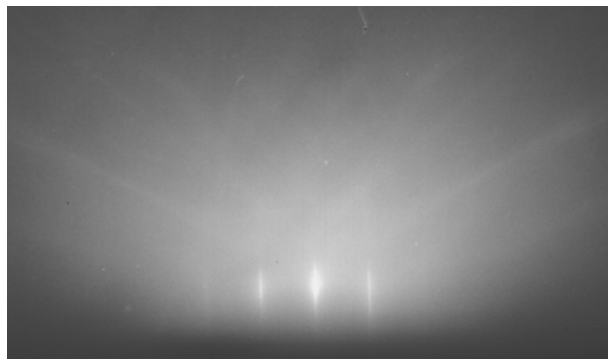
Химический состав и электронные свойства поверхности контролировались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Фотоэлектронные спектры были получены с помощью анализатора MAC-2 (RIBER) с применением монохроматизированного излучения MgK_α -линии (1253,6 эВ). Спектральное разрешение составляло 0,5 эВ. Шкала энергий выхода фотоэлектронов калибровалась по отношению к линиям $\text{Cu } 2p$ (932,7 эВ), $\text{Cu } 3p$ (75,1 эВ), что обеспечивало точность определения энергетического положения элементных линий $\Delta E \pm 0,1$ эВ по всему доступному диапазону энергий. Эффекты зарядки поверхности учитывались по отношению к линиям $\text{C } 1s$ (284,6 эВ) или $\text{Ag } 2p_{3/2}$ (242,3 эВ). Слабое легирование поверхности аргоном наблюдалось в результате ионного распыления.

2. LiB_3O_5

На электронограммах, полученных методом ДЭВЭО для свежеприготовленных поверхностей LBO из различных партий образцов, наблюдается комбинация Кикучи-линий, монокристалльных рефлексов и гало с различным соотношением интенсивностей перечисленных компонентов. Расшифровка показала, что кристаллическая фаза полностью соответствует структуре LBO. Наличие Кикучи-линий говорит о высоком структурном совершенстве объемного материала, а интенсивное гало, в качестве характерного примера представленное на рис. 1, *а*, свидетельствует о присутствии на поверхности аморфной фазы.



а



б

Рис. 1. Картины дифракции электронов высокой энергии (50 кэВ) от поверхности (100) LBO: *а* – после механической полировки и *б* – после дополнительной механохимической обработки. Пучок электронов направлен вдоль [010]

Из практического опыта известно, что на изначально гладкой полированной поверхности LBO приблизительно на 3-и сут контакта с атмосферой при комнатных условиях начинают проявляться ранее не видимые мелкие царапины. В течение данного интервала времени интенсивность фона и гало на картинах ДЭВЭО нарастает, что говорит об увеличении относительного количества аморфного вещества в пределах анализируемой толщины $\sim 50 \text{ \AA}$.

Ранее было показано, что одним из конечных продуктов наблюдаемой при $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$ химической реакции является частично кристаллизованная ме-

таборная кислота HBO_2 , а при $T \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается дегидратация поверхностного слоя с выделением при $T \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ различных боратов лития, иных по отношению к LiB_3O_5 [13]. Указанные температурные интервалы в целом соответствуют характерным температурам дегидратации водородсодержащих боратов, происходящей с выделением безводных аморфных фаз [14].

Таким образом, можно предположить следующую последовательность процессов, происходящих на поверхности LBO. На заключительных стадиях полировки мелкие царапины и дефекты заполняет аморфизованный материал, создавая иллюзию бездефектной плоской поверхности. Точный химический состав аморфной фазы весьма неопределен и, очевидно, зависит от особенностей технологического процесса полировки. При контакте с атмосферой указанный материал взаимодействует с парами воды, увеличивая свой физический объем, что приводит к нарушению плоскостности оптической поверхности кристалла.

Следует отметить, что в тех случаях, когда непосредственно после механической полировки или с помощью специальной дополнительной механохимической обработки в глицеринсодержащих средах удается получить поверхность LBO оптического качества и без присутствия аморфной фазы, долговечность кристалличности поверхности не наблюдается в течение 1 мес [15, 16]. Картина дифракции от такого рода поверхности LBO показана на рис. 1, *б*. Высокая стабильность кристаллической поверхности LBO косвенно подтверждается квантово-химическими расчетами, показавшими, что кристаллическая решетка данного кристалла не захватывает молекулы адсорбированной H_2O [12].

3. $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$

Для полированной поверхности BBO методом ДЭВЭО обнаружено наличие только фоновой засветки без каких-либо признаков картины дифракции от кристаллической решетки. Типовая картина электронной дифракции для данного материала практически не отличается от представленной на рис. 1, *а*, т.е. поверхность кристалла покрыта толстым слоем аморфного материала. Толщина данного слоя, оцененная методом эллипсометрии, составила $\sim 300 \text{ нм}$ [11]. Анализ химического состава поверхности методом РФЭС показал, что кроме базовых элементов Ba, B и O аморфная фаза содержит значительные количества углерода, по крайней мере в двух различных состояниях. Детальный спектр РФЭС для уровня C 1s показан на рис. 2, где спектральная компонента с энергией 284,6 эВ соответствует адсорбированным из атмосферы углеводородам, а менее интенсивная компонента с энергией 288,0 эВ характерна для карбонатных групп CO_3^{2-} .

Близкая по энергии линия на 289,1 эВ наблюдается для порошка BaCO_3 . Анализ детальных спектров остальных элементных линий и валентной зоны показал, что основными химическими компонентами

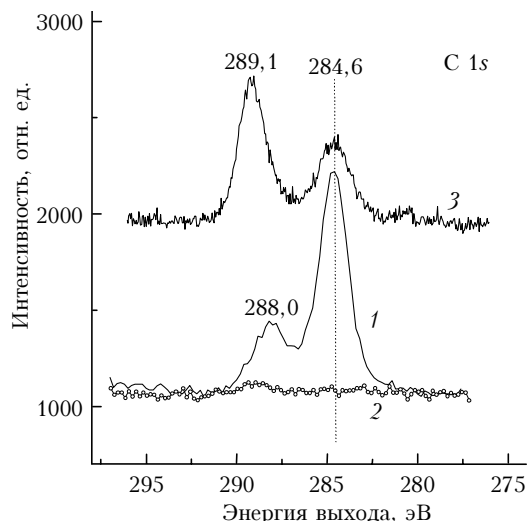


Рис. 2. Детальный РФЭС-спектр уровня C 1s: 1 – для полированной поверхности ВВО; 2 – той же поверхности после ионного распыления в течение 95 мин; 3 – для порошка BaCO₃

аморфного слоя, созданного в результате полировки, являются аморфизованный ВВО, Ba(OH)₂ и карбонаты [11]. Данный аморфный слой может быть полностью удален путем бомбардировки поверхности ионами Ag⁺ с энергией 3 кэВ. Очищенная таким способом поверхность хотя и имеет электронные параметры, характерные для чистого кристаллического ВВО [17], однако она совершенно аморфна. Таким образом, ВВО легко аморфизуется под действием ионной бомбардировки и химическая стабильность такой поверхности при контакте с воздухом должна быть исследована дополнительно. По-видимому, более перспективен для получения химически чистой кристаллической поверхности ВВО метод механохимической полировки [17].

4. CsB₃O₅

Картины ДЭВЭО для полированной поверхности показали только диффузный фон, сопровождающийся Кикучи-линиями при больших углах дифракции [18]. Таким образом, и в этом случае относительно толстый аморфный слой толщиной ~ 5 нм покрывает структурно совершенный материал подложки. В спектрах РФЭС для исходной поверхности доминируют линии основных элементов Cs, В и О [19]. Главной посторонней примесью на поверхности является углерод, относящийся к адсорбированным углеводородам. Спектры РФЭС, записанные последовательно для линий перечисленных элементов при профилировании по глубине, осуществленном методом ионного распыления поверхности, показали также наличие карбонатных групп и некоторое количество Na в толще аморфного слоя. Полученные профили интенсивностей линий основных элементов и углерода по глубине показаны на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что примесь углерода сосредоточена в поверхностном слое и полностью отсутствует в спектрах РФЭС после 50 мин распыления.

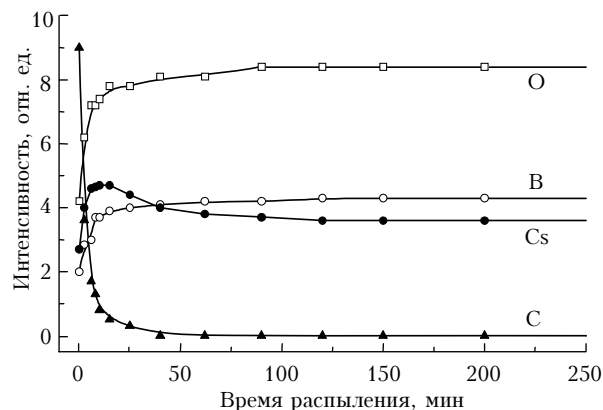


Рис. 3. Профили интенсивностей линий Cs 3d_{5/2}, В 1s, О 1s и C 1s в зависимости от времени ионного распыления поверхности СВО

Интенсивности линий основных элементов стабилизируются после ~ 100 мин бомбардировки на уровне, близком к номинальному химическому составу CsB₃O₅. При больших временах, по-видимому, происходит распыление материала подложки. На начальных этапах распыления наблюдается максимум сигнала Cs, что говорит о существенном (~ 25%) обогащении поверхностного слоя цезием. Особенно интересно, что после распыления хранение образца в сверхвысоковакуумной камере или на воздухе при комнатной температуре ведет к постепенному росту интенсивности сигнала от уровня Cs 3d_{5/2}, т.е. обогащенный цезием поверхностный слой постепенно восстанавливается за счет диффузии Cs из подложки при T = 22 °С. Точная природа повышенного содержания цезия на поверхности СВО пока не установлена, однако можно предположить, что данный эффект связан с начальными стадиями формирования фазы, более богатой цезием, чем СВО.

Заключение

Проведенное исследование физико-химических характеристик полированных поверхностей трех боратных кристаллов, наиболее широко применяемых в нелинейной оптике, позволило выявить ряд эффектов, определяемых спецификой данных материалов. Как и следовало ожидать, наиболее общей особенностью боратных кристаллов, подвергнутых механической полировке, является практически полная аморфизация поверхностного слоя подложек этих относительно мягких материалов. Указанный модифицированный слой во многом определяет химическую стабильность оптических поверхностей LBO, ВВО и СВО при контакте с воздухом. Аморфизованный слой может быть практически полностью удален в ходе дополнительной механохимической обработки в специальных средах без потери оптического качества поверхности. Полученная данным методом кристаллическая поверхность LBO относительно стабильна на воздухе при комнатных температурах, а для кристалла СВО, как показывают расчеты, деградация будет продолжаться за счет захвата паров воды из атмосферы [12].

Важнейшим параметром нелинейно-оптических элементов является стойкость поверхности кристалла и нанесенных просветляющих покрытий к оптическим повреждениям. По имеющимся в литературе сведениям, в частности для кристалла CsLiB₆O₁₀, стойкость существенно повышается после удаления верхнего слоя полированной поверхности методом ионной бомбардировки [3, 20]. Видимо, аналогичного улучшения оптической прочности следует ожидать и для кристаллических поверхностей LBO, ВВО и СВО, полученных механохимической обработкой. Однако данное предположение требует экспериментальной проверки.

1. *Nikogosyan D.N.* Beta barium borate (BBO) // *Appl. Phys. A.* 1991. V. 52. P. 359–368.
2. *Nikogosyan D.N.* Lithium triborate (LBO) // *Appl. Phys. A.* 1994. V. 58. P. 181–190.
3. *Sasaki T., Mori Y., Yoshimura M., Knin Yap Y., Kamimura T.* Recent development of nonlinear optical borate crystals: key materials for generation of visible and UV light // *Mater. Sci. Eng.: R: Reports.* 2000. V. 30. N 1–2. P. 1–54.
4. *Tsvetkov E.G., Khranenko G.G., Solntsev V.P.* General approaches to design of a reproducible technique for the growth of large crystals of barium metaborate (BBO) for industrial application // *J. Cryst. Growth.* 2005. V. 275. N 1–2. P. e2123–e2128.
5. *Atuchin V.V., Remesnik V.G., Tsvetkov E.G., Zubrinov I.I.* Growth and acoustical properties of β -BaB₂O₄ crystals // *Proc. SPIE.* 2005. V. 5851. P. 381–385.
6. *Vasilenko A.P., Kolesnikov A.V., Trukhanov E.M., Pylneva N.A., Yurkin A.M., Atuchin V.V.* X-ray topography study of LiB₃O₅ crystals grown from molybdate flux // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2003. V. 15. N 40. P. 6801–6808.
7. *Saji T., Hisaminato N., Nishioka M., Yoshimura M., Mori Y., Sasaki T.* Growth of nonlinear optical crystal CsB₃O₅ from self-flux solution // *J. Cryst. Growth.* 2005. V. 274. N 1–2. P. 183–190.
8. *Saji T., Yoshimura M., Hisaminato N., Mori Y., Sasaki T., Katsura T., Kojima T., Nishimae J.* 355-nm UV light generation in high-quality CsB₃O₅ fabricated by post-growth heat treatment // *Jap. J. Appl. Phys.* 2005. V. 44. N 14. P. L422–L424.
9. *Prochmow E., Edwards D.F.* The precision hand polishing of BBO and LBO // *Appl. Opt.* 1998. V. 37. N 34. P. 8130–8131.
10. *Morimoto Y., Miyazawa S., Kagebayashi Y., Kitachi N., Yokota T., Sakuma J.* Water-associated surface degradation of CsLiB₆O₁₀ crystal during harmonic generation in the ultraviolet region // *J. Mater. Res.* 2001. V. 16. N 7. P. 2082–2090.
11. *Atuchin V.V., Hasanov T., Kesler V.G., Kokh A.E., Pokrovsky L.D.* Amorphization and chemical modification of β -BaB₂O₄ surface by polishing // *Opt. Mater.* 2003. V. 23. N 1–2. P. 385–392.
12. *Lin Zheshuai, Xu L.F., Li R.K., Wang Zhizhong, Chen Chuangtian, Lee Ming-Hsien, Wang E.G., Wang D.-S.* Ab initio study of the hygroscopic properties of borate crystals // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70. N 23. P. 233104.
13. *Григорьева Т.И., Зилинг К.К., Исаенко Л.И., Покровский Л.Д., Губенко Л.И.* Структурные изменения в поверхностных слоях LiB₃O₅ под воздействием атмосферы // Тр. IV Междунар. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение», 18–22 октября, 1999. Александров, Россия. 1999. Т. 2. С. 57–63.
14. *Touboul M., Penin N., Nowogrocki G.* Borates: a survey of main trends concerning crystal-chemistry, polymorphism and dehydration process of alkaline and pseudo-alkaline borates // *Solid State Sci.* 2003. V. 5. N 10. P. 1327–1342.
15. *Atuchin V.V., Kesler V.G., Lisova I.A., Pokrovsky L.D., Pylneva N.A., Yurkin A.M.* Stabilization of LiB₃O₅ crystal surface // *Proc. SPIE.* 2001. V. 4513. P. 107–113.
16. *Atuchin V.V., Pokrovsky L.D., Kesler V.G., Isaenko L.I., Gubenko L.I.* Structure and chemistry of LiB₃O₅ (LBO) optical surfaces // *J. Ceram. Proc. Res.* 2003. V. 4. N 2. P. 84–87.
17. *Atuchin V.V., Kesler V.G., Kokh A.E., Pokrovsky L.D.* X-ray photoelectron spectroscopy study of β -BaB₂O₄ optical surface // *Appl. Surface Sci.* 2004. V. 223. N 4. P. 352–360.
18. *Atuchin V.V., Kesler V.G., Pokrovsky L.D., Maklakova N.Yu., Yoshimura M., Ushiyama N., Matsui T., Kamimura K., Mori Y., Sasaki T.* Structure and chemical composition of CsB₃O₅ (CBO) optical surface // *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 2003. V. 13. N 1. P. 19–23.
19. *Atuchin V.V., Pokrovsky L.D., Kesler V.G., Maklakova N.Yu., Yoshimura M., Ushiyama N., Matsui T., Kamimura K., Mori Y., Sasaki T.* Cesium accumulation at CsB₃O₅ optical surface // *Opt. Mater.* 2003. V. 23. N 1–2. P. 377–383.
20. *Бабаянц Г.И., Гаранин С.Г., Жупанов В.Г., Клюев Е.В., Савкин А.В., Сухарев С.А., Шаров О.А.* Разработка и исследование диэлектрических покрытий с высокой лучевой прочностью // *Квант. электрон.* 2005. Т. 35. № 7. С. 663–666.

V.V. Atuchin, V.G. Kesler, L.D. Pokrovsky. **Structural and chemical properties of optical surfaces of LiB₃O₅, β -BaB₂O₄ and CsB₃O₅ crystals.**

Comparative analysis of structural and chemical properties of mechanically polished surfaces of nonlinear crystals LiB₃O₅, β -BaB₂O₄ and CsB₃O₅ has been conducted by RHEED and XPS methods. Optical surfaces of the crystals are typically covered by thick, > 5 nm, amorphous layer. This modified layer can be removed by subsequent mechano-chemical treatment without a loss of optical quality that increases chemical stability of the surface at the contact with air.