https://doi.org/10.52150/2522-9117-2024-38-542-565

УДК 669.017

О. І. Бабаченко¹, чл.-кор. НАН України, д.т.н., с.н.с., ORCID 0000-0003-4710-0343

І. М. Любека^{1,2}, аспірант, начальник виробничого відділу, ORCID 0009-0005-2440-5496

Г. А. Кононенко^{1,3,4}, д.т.н., с.н.с., ORCID 0000-0001-7446-4105

Р. В. Подольський^{1,3}, Ph. D., н. с., ORCID 0000-0002-0288-0641

О. А. Сафронова¹, м.н.с., аспірант, ORCID 0000-0002-4032-4275

К. В. Агарков², оператор з вирощування кристалів, ORCID 0000-0002-3418-3664

¹ Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України

² TOB «Kpuc-Tex»

³ TOB «Additive Laser Technology of Ukraine»

⁴ НТУ «Дніпровська політехніка»

ОТРИМАННЯ КРИСТАЛІВ ТеО2 ДЛЯ АКУСТООПТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ: СИРОВИНА, РІСТ, ВЛАСТИВОСТІ. (ОГЛЯД)

Анотація. Незважаючи на глибокий інтерес матеріалознавців до росту кристалів діоксиду телуру (TeO₂), не існує єдиного джерела, до якого дослідники могли б звернутися для отримання вичерпних знань щодо протоколів синтезу цього матеріалу, його фізичних властивостей та характеристик, переліку виробів на його основі. З огляду на це, дана оглядова робота спрямована на заповнення цієї прогалини. Кристали TeO₂ з унікальними оптичними та акустооптичними властивостями знаходяться у центрі уваги через їх високу ефективність при використанні у спектральних, телекомунікаційних та оборонних технологіях. Завдяки напрочуд високій анізотропії та високим акустооптичним властивостям вони широко використовуються y акустооптичних таких як модулятори, дефлектори, приладах, та перенастроювані фільтри. Існують певні виклики у вирощуванні великих монокристалів TeO₂, зокрема чутливість до термічних градієнтів та необхідність підтримання високої чистоти сировини. У цій оглядовій роботі зосереджено увагу на деяких аспектах підготовки сировини, різних методах вирощування, та огляді типових приладів, які виготовляються на основі цих кристалів. Також обговорено важливі оптичні та пружні характеристики TeO₂, та окреслено основні невирішені питання, що залишаються актуальними для подальших досліджень. У цій оглядовій статті розглянуто потенціал розвитку ринку кристалів TeO2 з застосуванням у телекомунікаціях, лазерних системах, оборонних та інших високотехнологічних галузях, що вказує на важливість

© Видавець Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України, 2024



Це стаття відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND 4.0 https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode.uk подальшого вдосконалення технологій вирощування та обробки цього матеріалу.

Ключові слова: акустооптика, монокристали, діоксид телуру, ріст кристалу, метод Чохральского.

Посилання для цитування: Отримання кристалів TeO₂ для акустооптичного застосування: сировина, ріст, властивості (Огляд) / О. І. Бабаченко, І. М. Любека, Г. А. Кононенко, Р. В. Подольський, О. А. Сафронова, К. В. Агарков // Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії. 2024. Вип. 38. С. 542-565. https://doi.org/10.52150/2522-9117-2024-38-542-565.

Вступ. Телур був вперше ідентифікований як елемент у 1798 році. Телур (від лат. telluris-Земля, латинська назва Tellurium) – Те, хімічний елемент VI-А групи періодичної системи, який належать до халькогенів (ті, що народжують руди), яка також включає кисень, сірку та селен. Атомний номер 52, атомна маса 127,6. [1]. Телур є надзвичайно рідкісним у природі, його середній вміст у земній корі оцінюється в 3 частини на мільярд (ppb), що менше, ніж у золота чи платини (рис. 1, а).



Atomic Number

Рисунок 1 – Присутність Те у земній корі та поділ між галузями використання [3]: а) знаходження елементів в Земній корі у частинах на мільярд (ppb); б) розподіл використання металевого телуру в різних галузях промисловості (%)

Через низьку поширеність телуру та відсутність основних джерел видобутку він був класифікований як майже критичний елемент у Звіті Міністерства енергетики США 2010 року про критичні матеріали. У поточному списку критичних мінералів телур також залишається [2].

Перше промислове використання телуру було для процесу

вулканізації гуми. На 2019 рік воно складало до 5% від усього промислового застосування телуру [3] (рис. 1, б).

Ще 15% виробленого металевого телуру [3] використовується в металургії для легування сталі та чавуну. Додавання телуру (0,03-0,04 %) обмежує поглинання азоту чавуном, подрібнює зерно в сталі, підвищує її міцність і корозійну стійкість. Легування чавуну телуром збільшує його ковкість і стійкість до утворення тріщин. У кольоровій металургії телур застосовують для покращення оброблюваності мідних сплавів, міцнісних та пластичних характеристик сплавів на основі свинцю. Легований олова. алюмінію та телуром свинець стійких оболонок використовують для виготовлення кабелів занурювальних нафтових насосів. Крім того, телур використовується в процесах позапічної обробки сталі для покращення властивостей готових продуктів. Його також застосовують у виробництві спеціальних сплавів, які знаходять застосування в авіаційній та космічній промисловості.

30% телуру [3] використовується у вигляді бісмут-телуридних (Ві₂Те₃) сполук, що мають велике значення у термоелектричних застосуваннях [4]:

1. Термоелектричні генератори. Ві $_2$ Те $_3$ є одним із найефективніших матеріалів для генерації електроенергії з тепла. Він використовується в термоелектричних генераторах, які перетворюють теплову енергію в електричну, зокрема у промислових та військових застосуваннях, де необхідна автономна електроенергія.

2. Термоелектричне охолодження. Сплави на основі Ві₂Те₃ широко застосовуються в охолоджувачах (термоелектричних модулях або елементах Пельтьє). Вони здатні створювати різницю температур між двома сторонами модуля, що використовується для охолодження електроніки, міні-холодильників, кондиціонерів і навіть для охолодження процесорів у комп'ютерах.

3. Теплові насоси. Застосовуються у теплових насосах, які можуть використовуватися для обігріву або охолодження приміщень.

4. *Енергетичне використання відходів*. Ві₂Те₃ використовується для збору тепла, яке виділяється у процесі роботи різного обладнання або двигунів внутрішнього згоряння, і перетворення його в електричну енергію, що підвищує енергоефективність і зменшує витрати.

Бісмут-телуридні матеріали важливі завдяки своїм унікальним властивостям, зокрема високому коефіцієнту термоелектричної ефективності (високому значенню коефіцієнта добротності), що робить їх незамінними в системах, де необхідне ефективне перетворення теплової енергії в електричну або навпаки.

Ще одна унікальна сполука телуру – кадмій телурид (CdTe) – це

напівпровідниковий матеріал, який має широке застосування. Обсяг його застосування постійно збільшується і на 2019 рік займає нішу у 40% від усього телуру, що споживається [3]. Ось основні сфери його використання:

1. Сонячні батареї. СdTe є одним з найбільш ефективних матеріалів для виробництва тонкоплівкових сонячних елементів [5]. Сонячні панелі на основі CdTe мають високу ефективність перетворення сонячної енергії в електричну, особливо при виготовленні панелей великої площі. Вони також відомі своєю низькою вартістю виробництва в порівнянні з іншими типами сонячних елементів, такими як кремнієві.

2. Інфрачервоні детектори. СdTe використовується в інфрачервоних детекторах і оптиці завдяки своїм чудовим оптичним властивостям. Він здатен поглинати інфрачервоне світло, що робить його корисним у різних оптичних пристроях, включаючи камери для нічного бачення та інфрачервоні спектрометри.

3. Рентгенівські детектори. СdTe має високу здатність поглинати рентгенівські промені, що робить його ідеальним матеріалом для виготовлення рентгенівських детекторів. Ці детектори широко використовуються в медицині для діагностичних знімків і в промисловості для неруйнівного контролю.

4. Гама-детектори. Завдяки своїм властивостям поглинати високоенергетичні фотони, СdTe використовується в детекторах гамавипромінювання. Ці детектори знаходять застосування в ядерній медицині, безпекових системах і в космічних дослідженнях.

5. *Електроніка*. CdTe також використовується в тонкоплівковій електроніці, зокрема в транзисторах і діодах, завдяки своїм напівпровідниковим властивостям.

СdTe є важливим матеріалом для сучасної електроніки та відновлюваної енергетики, особливо через його ефективність у перетворенні енергії та здатність працювати в умовах, де інші матеріали можуть виявитися менш ефективними. Найчистіший кристал CdTe став основою для квантового стрибка в технології комп'ютерної томографії (KT) і призвів до створення першого у світі фотонно-лічильного KTсканера NAEOTOM Alpha. [6].

Ще біля 10% телуру знайшли своє місце для використання у вигляді монокристалів діоксида телуру IV.

Сировина. Відомі оксиди телуру [1], наведені в табл. 1.

Оксид телуру ТеО існує у газовій фазі. Утворюється шляхом нагрівання ТеО₂ за температур понад 1 273 К:

$$2\text{TeO}_2(z) \leftrightarrow 2\text{TeO}(z) + O_2.$$
 (1)

Таблиця 1 - Оксиди телуру [1]

TeO	α -TeO ₂ [7]	β-TeO ₂ [8]	γ-TeO ₂ [9,10]	Te ₄ O ₃	Te ₂ O ₅	α-TeO ₃	β-TeO ₃
газ	без- барвний	без- барвний	без- барвний	сірий	сірий	яскраво- жовтий	сірий

Температура переходу α-TeO₂ у β-TeO₂ становить 758 К. У разі нагрівання вище температури плавлення 1006 К. Його одержують унаслідок таких реакцій [1]:

• взаємодії телуру з водяною парою (373-433 К):

$$Te + 2H_2O(napa) = TeO_2 + 2H_2\uparrow;$$
(2)

• окиснення телуру киплячою концентрованою нітратною (V) кислотою:

$$2\text{Te} + 8\text{HNO}_3 (\kappa o \mu \mu) = 2\text{TeO}_2 \downarrow + 8\text{NO}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O};$$
(3)

• окиснення телуру калій нітратом за умови спікання (673–703 К):

$$Te + 2KNO_3 = TeO_2 \downarrow + 2KNO_2;$$
(4)

• окиснення телуру киснем за температури понад 723 К:

$$Te + O_2 = TeO_2; (5)$$

• розкладання телуритної кислоти за температури вищій ніж 313 К:

$$H_2 TeO_3 = TeO_2 + H_2O; \tag{6}$$

• обробка натрій телуриту розведеною нітратною (V) кислотою:

$$Na_2TeO_3 + 2HNO_3 (pose. cap.) = TeO_2 + 2NaNO_3 + H_2O;$$
 (7)

• нагрівання ортотелуратної кислоти за температури 673-873 К:

$$2H_6TeO_6 = 2TeO_2 + O_2 + 2H_2O.$$
 (8)

Для вирощування якісних акустооптичних (AO) кристалів зазвичай потрібен вихідний порошок TeO_2 із високою чистотою (99,995% або вище). При цьому окрім сторонніх металевих домішок, навіть незначна кількість надлишкового металевого телуру, що випадає в осад у TeO_2 , може впливати на поведінку росту кристала та на його кінцеві AO властивості. Відомо декілька методів отримання початкової сировини для вирощування монокристалів TeO_2 для AO застосування. Найчастіше використовуються два різні підходи до синтезу високоякісного вихідного матеріалу TeO_2 , обидва з використанням Te чистотою 99,9995% як прекурсора [11].



Рисунок 2 – Загальна схематична схема апарату для високотемпературного окислення [11]

У першому випадку, через процес високотемпературного окислення, де дрібний порошок Те піддається багатоступеневому процесу окислення, що відбувається у паровій або твердій фазі.

У другому випадку, за допомогою гідрометалургійного методу, порошок Те розчиняється у азотній кислоті, після чого осаджується у вигляді TeO₂.

$$2\text{Te} + 8\text{HNO}_3 (\kappa o H \mu) = 2\text{TeO}_2 \downarrow + 8\text{NO}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O};$$
(9)

Всі отримані порошки мають різний вигляд та властивості (рис. 3).



Рисунок 3 – Зображення порошків TeO₂, отриманих за допомогою скануючої електронної мікроскопії, вироблених шляхом: (а) високотемпературного окислення у послідовних паровій і твердій фазах, (b) високотемпературного окислення у два етапи у твердому стані, (c) класичного хімічного методу [11]

У роботі [11] досліджено чистоту та стехіометричність отриманої сировини. Найкраща стехіометрія отримується при використанні вологого хімічного процесу, проте не досліджено як ці методи впливають на кінцевий результат росту монокристала.

У роботі [12], присвяченій дослідженню безнейтринного подвійного бета-розпаду з використанням високочистих монокристалів TeO_2 до мокрого хімічного процесу додається етап очищення через утворення газової сполуки TeCl₄. Але для цього застосування критично було позбавитись радіоактивних ізотопів, а не отримати якісне AO середовище.

З урахуванням цього, питання вибору методів отримання сировини потребує фундаментального розуміння їх впливу на оптичні та АО параметри кристалів і потребує подальших досліджень з врахуванням вимог, що висуваються до АО приладів.

Ріст. Відомо декілька методів отримання монокристалів діоксиду телура. Найбільш розповсюджені – вирощування за методом Чохральского з розтопу, вирощування за методам Бриджмена та вирощування з насичених розчинів.

У роботах [13, 14] вперше описується підготовка сировини, ріст методом Чохральского та гідротермальним методом. Максимальні розміри отриманих кристалів були до 25 мм у діаметрі. Також подаються перші значення виміряних оптичних характеристик. Такі як показники заломлення, значення оптичної активності та полоса прозорості.

В період з 1970 р по 1980 р публікуються декілька робіт за авторством Міязава Ш., які присвячені підготовці сировини, вирощуванню монокристалів та встановленню залежностей між якістю кристала та параметрами росту. Встановлено [15], що швидкість витягування менше 2 мм/год була необхідною для отримання монокристалів без макроскопічних дефектів, таких як газові бульбашки, структурні дефекти та тріщини. Швидкість обертання затравки також була одним із важливих факторів, від якого залежить форма фронту роста кристала (рис. 4), що впливає на захоплення газових дефектів. Оптимальна швидкість обертання затравки становила близько 40– 50 об/хв. Витягування у напрямку [110] призводило до отримання кращих кристалів, ніж витягування вздовж осі c (001). Були наведені візуальні відмінності формування габітусу в залежності від напрямків росту (рис. 5).

Також дослідження показали, що присутність домішок, таких як Fe та Al, суттєво впливає на оптичну прозорість та інші характеристики матеріалу.

У роботі 1973 року [16] вдосконалюються методи підготовки сировини, глибше досліджується залежність фронту кристалізації від обертів та вплив його форми на якість кристалу. Проведені симуляційні експерименти для виявлення основних факторів, які пояснюють ці залежності. Кипляча водяна баня (рис. 6) відтворює температурний розподіл у розплаві, що може бути присутнім у реальному розплаві, нагрітому в печі. Для розплаву використовували гліцерин і розчин гліцерину з водою (4 частини гліцерину на 1 частину води за об'ємом) для дослідження впливу в'язкості розплаву. Для спостереження за схемою течії в розплаві поряд із модельним кристалом з алюмінію додавали чорнило з такою ж в'язкістю, як і розплав.





Рисунок 4 – Залежність між формою межі твердого і рідкого станів та швидкістю обертання затравки (швидкість витягування: 1,5 мм/год, діаметр кристала: приблизно 20 мм) [15] Рисунок 5 – Борозни росту на поверхнях кристала, витягнутих уздовж осі с та напряму [110] (а); стереографічна проекція композиційних площин борозен росту (b); борозни росту, очікувані за результатами графічного визначення (c) [15]



Рисунок 6 – Типові схеми течії в розплаві: зліва – при низькій швидкості обертання, справа – при високій швидкості обертання [16]

Висунуте припущення що залежності, форми фронту від обертання, зумовлені відмінностями у в'язкості між розплавами і що домішки Si і Fe можуть впливати на в'язкість розплаву TeO₂.

Припускається, що в сировині TeO_2 можуть існувати двовалентні або шестивалентні іони телуру і що іони Te^{+2} і Te^{+6} слід вважати домішками разом з іншими металевими іонами.

Автори емпірично встановили, що сировина, яка кристалізується у формі голок із темно-сірим кольором, підходить для вирощування

якісних монокристалів парателуриту.

Наступна робота [17] досліджує захоплення газових бульбашок у монокристалах TeO₂, вирощених методом Чохральського. Проаналізовано такі захоплення з точки зору конвекції потоків у розплаві. Було встановлено, що захоплення тісно пов'язане з формою фронту росту між твердою і рідкою фазами. Беручи до уваги взаємозв'язок між режимами потоків і рідким шаром, перенасиченим газами, який прилягає до межі росту, де гази, відторгнуті з поверхні росту, частково перенасичуються, захоплення газових бульбашок було якісно пояснено через форму фронту кристалізації. Встановлено залежність між діаметром кристала та швидкістю його обертання, яка робить фронт кристалізації пласким (рис. 7).



Рисунок 7 – Залежність між діаметром кристала і швидкістю обертання для TeO₂. Суцільна лінія відповідає умовам плаского фронту кристалізації [17]

Пізніше були спроби вирощувати монокристали TeO₂ з насичених розчинів. У 1985 р. публікується спроба виростити кристали парателуриту з водного розчину азотної кислоти при нормальному тиску за температури кипіння [18]. Одним із основних елементів установки для вирощування був модифікований екстрактор Тілепапе (рис. 8, а). Конденсований розчинник із конденсатора проходив через екстракційну камеру, що містила шматочки TeO₂. Перенасичений розчин знову стікав у киплячий розчин. Таким чином було досягнуто замкнутої циркуляційної системи, в якій розчинник транспортував матеріал від джерела сировини до кристалів, що росли через випаровування за температури кипіння.

Циркуляційна система була необхідною, оскільки розчинність TeO₂ у водних розчинах азотної кислоти є досить низькою. Розчин у сферичній колбі нагрівався за допомогою двозонної електричної печі, контрольованої змінним автотрансформатором. Температура кипіння

розчину становила 120°С. Рефлюкс перенасиченого розчину складав 5– 6 крапель за хвилину.

Затравкові кристали різної орієнтації були вирізані з кристалів парателуриту, вирощених методом Чохральського. Затравки кріпилися на платинових дротах. Період росту тривав 2–3 тижні, і кристали досягали розмірів 15–20 мм. Результати, наведені на фотографіях (рис. 8 b, c) свідчать про низьку якість кристалу та у поєднанні з невеликими розмірами та довгим терміном росту унеможливлюють використання такого методу для отримання кристалів, придатних для виготовлення АО комірок.



SC LATOK **N ACADEMY** SC BUDAPEST. BUDAC ddress: 1502 Budgp at P



а) модифікований	b) прозорість пластини	с) росткові горбки на грані
екстрактор	TeO ₂ , вирощеної із	[112]. Збільшення: ×10
Тілепапе	розчину на затравковому	
	кристалі	

Рисунок 8 – Установка для вирощування та отримані кристали ТеО2 [18]

У 2024 р. китайські вчені описали ще одну спробу виростити кристали TeO₂ з насиченого розчину [19]. α -TeO₂ (99.999%) і CH₄N₂O (99.999%) були розчинені у 150 мл розчину азотної кислоти (концентрація 10%, масове співвідношення) у різних співвідношеннях. Ріст проводився як зі спонтанною нуклеізацією так і на затравку. Схема установки росту та отримані результати продемонстровані на рис. 9.

Хоча автори позиціонують цей метод як заміну високотемпературних методів вирощування з розтопу, але ними не надано ніяких даних по акустооптичним характеристикам отриманих кристалів. І розміри продемонстрованих кристалів на два порядки менші за необхідні для виготовлення сучасних АО приладів.



Рисунок 9 – Установка для вирощування та вирощені монокристали α-TeO₂: a) схема установки для вирощування кристалів із затравкою. b-e) кристали, отримані шляхом спонтанного зародження при різних співвідношеннях початкових компонентів і умовах росту, f) кристали, вирощені із затравкою [19]

У 1972 р. подається інформація [20] про залежність акустичних властивостей вирощених кристалів від складу початкової сировини (рис. 10), та наводяться значення коефіцієнта акустичної якості у порівнянні з плавленим кварцем та молібдатом свинцю (табл. 2).



Рисунок 10 – Залежність акустичних втрат у TeO₂ від частоти [20]: а) для зсувної моди [110]: (1) для кристалів, вирощених із вихідного матеріалу чистотою 99,9%, (2) як повідомляють Учіда та Омачі (Джерело [21]), (3) для кристалів, вирощених із вихідного матеріалу чистотою 99,9999%; b) для поздовжньої моди [001]:(1) Як повідомляють Учіда та Омачі (Джерело [21]. (2) для кристалів, вирощених із вихідного матеріалу чистотою 99,9999%;

Material	M_1	M ₂	M ₃
Fused Quartz	1	1	1
PbMoO ₄	15,3	23,7	24,9
TeO ₂ L [001]	18,5	22,8	25,6
TeO ₂ S [110]	8,8	525	85

Таблиця 2 - Коефіцієнти АО якості нормалізовані до плавленого кварцу [20]

На початку 2000-х парателурит вже впевнено посідав перше місце як матеріал для серійного виробництва акустооптичних приладів. І новий виток досліджень пов'язаний із задачами що ставить промисловість. Це збільшення геометричних розмірів кристалів, та підвищення об'єму придатного матеріалу у вирощеному кристалі. Найбільша проблема пов'язана з неможливістю збільшити геометричні розміри печі зі збереженням термодинамічних умов росту. Вирішення цієї задачі потребує нестандартних підходів до методів вирощування та контролю чистоти всіх процесів.

Метод Бріджмена дозволяє контролювати середовище росту від впливу зовнішніх забрунювачей. У 2004 р. публікується стаття де автори вказують на перший досвід вирощування TeO_2 методом вертикально-градієнтного заморожування [22]. Було отримано заготовки довжиною 120 мм і діаметром 25 мм за температурного градієнта 10 °С/см і швидкості переміщення менше 0.6 мм/год. Просторовий розподіл дефектів уздовж осі росту показує безперервну еволюцію режиму вільної конвекції рідини в міру просування росту. Газові бульбашки та темні включення, відторгнуті до периферії у верхній частині кристала (рис. 10), спостерігаються переважно в кристалографічних площинах (100), (001), (110) і (112).



Рисунок 10 – Захоплення газових бульбашок разом із чорними включеннями у монокристалі TeO₂ [22]

Серед них аналіз за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) та мікрозонда виявив наявність металевої платини, тоді як мікро-

Раманівські дослідження підтвердили, що газовий вміст включених бульбашок є киснем. При цьому кисень походить зі стінок тигля через платиново-індуковану дисоціацію зв'язків Te–O.

Наступна публікація від китайських вчених [23] демонструє кристали, отримані модифікованим методом Бріджмена.

Якість монокристалу залежала від розподілу температури в печі. Щоб отримати високоякісний монокристал TeO₂, було модифіковано піч Бріджмена, і досягнуто вертикального розподілу температури, як показано на рис. 11.



Рисунок 11 – Розподіл температурного поля у печі [23]

3 рис. 11 видно, що вертикальний розподіл температури в печі поділено на три зони: зона високої температури (HTZ), зона градієнта температури (TGZ) і зона низької температури (LTZ). Верхня частина тигля в зоні НТZ підтримувалася на рівні приблизно 1100 – 1160 К, що вище точки плавлення TeO₂, де порошок TeO₂ повністю розплавлявся. Температурний градієнт у зоні TGZ становив близько 20 – 50 К/см, де плавилася затравка. Температурний градієнт у зоні LTZ був дуже малим, що дозволяло зменшити тепловий стрес у вирощеному кристалі настільки, наскільки це було можливо. У експериментах встановлено, що високоякісні кристали можна отримати при температурному градієнті 20 – 50 К/см, тоді як кристали легко тріскалися при градієнті 50 - 60 К/см. Для забезпечення високої ефективності було обрано температурний градієнт у зоні TGZ близько 45 К/см. Оптимальні умови вирощування включали швидкість вирощування менше 0,6 мм/год. Це дозволило отримати монокристали TeO₂ розміром до 52x52x80 мм, які були вільними від макродефектів, таких як бульбашки, двійники та тріщини.

Важливим аспектом також було правильне визначення напрямку вирощування, що зменшило ймовірність утворення тріщин через теплове розширення про що свідчать фотографії кристалів на рис. 12.



Рисунок 12 – Фотографії монокристалів: (а) - вирощений уздовж напрямку (110), (b) - вирощений уздовж іншого напрямку [23]

Однак автори не надали результатів тестів, які б демонстрували оптичну якість кристалів та можливість їх застосування в АО пристроях і у висновках самі вказують на перспективи тільки для застосування у сфері фізики високих енергій.

У роботі 2013 р. пропонується зовсім інший підхід [24], вирощування методом Чохральського з низьким температурним градієнтом і нерівномірним нагріванням. Цей метод дозволив зменшити термоеластичні напруження та дефекти, пов'язані з включенням бульбашок у кристали.

Умови такого росту були досягнуті завдяки специфічній конструкції ростової печі. Вона складається з чотирьох вертикальних зон (Тор, Middle, Lower and Bottom), Тор і Bottom оснащені окремими нагрівачами, тоді як кожна з Middle та Lower зон містить три нагрівальні сегменти (рис. 13а). Таким чином, загальна кількість нагрівальних елементів дорівнює восьми. Всі нагрівальні елементи підключені послідовно, і кожен з них паралельно підключений до твердотільного реле, яке керується комутатором навантаження. Якщо будь-яке реле увімкнено, відповідний нагрівач замикається накоротко. Затравлювання проводилося в осьово-симетричному полі нагріву з низьким градієнтом у моменти комутації нагрівальних елементів, як показано на діаграмі на рис. 13, d. Розподіли температури вздовж центральної осі та на периферії біля нагрівачів (напрямки X, Y i Z, див. рис. 13 b) показані пунктирними кривими на рис. 13, с. Швидкість витягування і обертання кристалу становила 3-5 мм/день і 13-15 об/хв відповідно.

У міру зростання конічної частини кристалу часи перемикання

нагрівальних елементів поступово змінювалися зі швидкістю приблизно 0,5 с/день до значень, зазначених на рис. 13, е. Незважаючи на зміну температурного розподілу під час росту, тепловий баланс добре контролювався системою регулювання поперечного перерізу. Розподіл температури в центрі та на периферії показаний суцільними кривими на рис. 13, с. Таким чином, у нижній частині ростового тигля вздовж осі X були створені умови відносного перегріву. Тим часом уздовж осей Y, Z і центральної осі спостерігалося певне зниження температури.



Рисунок 13 – Особливості печі для низькоградієнтного вирощування ТеО2 [24]

Використання локального перегріву в нижній частині розплаву сприяло руйнуванню частинкових асоціатів, що зменшувало кількість включень у кристалах. Завдяки цій модифікації вдалося виростити кристали масою до 1,8кг без бульбашкових включень, з високою оптичною однорідністю та низькою щільністю дислокацій.

Однак, незважаючи на успіхи, у кристалах все ще спостерігалося "волосоподібне" розсіювання (рис. 14, е), що вказує на можливі шляхи для подальшого вдосконалення методу. Також цей метод має низьку продуктивність, так як швидкість росту кристалу не перевищує 5 мм на добу в противагу 0,3-3 мм на годину при комерційному вирощуванні.

Недоліки всіх існуючих методів підкреслюють важливість подальших досліджень і розробок. Для досягнення успіху потрібен комплексний підхід, що включає:

• вдосконалення конструкцій печей та оптимізацію температурних умов;

- підвищення чистоти сировини для усунення дефектів;
- розробку нових технологій, які забезпечать швидше та якісніше



вирощування великих монокристалів.

Рисунок 14 – "Низькоградієнтний" парателуритовий кристал: морфологія об'єму, вигляд збоку (а), зверху (b) та знизу (c); пунктирні області позначають зони включень бульбашок; (d) коноскопічний малюнок; (e) "волосоподібне" розсіювання в елементі, діаметр лазерного променя 1,5 мм, потужність 3 мВт, довжина хвилі 532 нм [24]

Робота в цьому напрямку є ключовою для задоволення зростаючого попиту на якісні АО кристали.

Властивості. З трьох кристалічних фаз диоксиду телура α -, β -, γ -TeO₂ у сфері AO застосування використовується α -TeO₂ що має назву парателурит. Атоми телуру в структурі α -TeO₂ оточені киснем, утворюючи рутилоподібну кристалічну гратку (рис. 15). Проте, на відміну від типової гратки рутилу (TiO₂), кисневі октаедри навколо атомів телуру значно деформовані. У цій структурі два з шести зв'язків є короткими (1,878 Å), два аксіальні зв'язки мають більшу довжину (2,12 Å), а ще два є значно довшими через вплив так званих нерозділених електронних пар [25].

Зі збільшенням об'єму довжина коротших екваторіальних зв'язків зменшується, тоді як довжина довших аксіальних зв'язків зростає. Така поведінка підтверджує уявлення про α -TeO₂ як про структуру, що складається з молекул TeO₂ [26].



Рисунок 15 – Ланцюжкова структура гратки TeO₂ [25]

557

Основні параметри монокристалічного α-TeO₂ зведені у таблицю в роботі [27].

Параметр	TeO ₂
ε11	22,9
E 33	24,7
ρ (<i>густина</i>)	5990
e 31	0
<i>e</i> ₃₃	0
<i>e</i> 15	0
C11	$5,7 imes10^{10}$
C12	$2,24 \times 10^{10}$
C13	$5,35 imes 10^{10}$
C33	$5,7 imes10^{10}$
C44	$2,65 \times 10^{10}$
C66	$6,68 \times 10^{10}$

Таблиця 2 - Основні константи монокристалу α-TeO₂ [27]

Основні оптичні параметри вперше були виміряні ще у 1969 році [14]. Встановлена смуга прозорості від 0,350 до 5 мкм.



Рисунок 16 – Прозорість парателуриту залежно від довжини хвилі та напрямку поляризації [14]

Пізніше [28] було вивчено абсорбцію на краю фундаментальної смуги в ультрафіолетовій області (0,3 – 0,7 мкм) для трьох зразків, і виявлено, що дані підпорядковуються експоненційному закону Урбаха. Також проведено вимірювання дисперсійних характеристик показників

заломлення у видимому діапазоні (0,4 – 1,0 мкм) із використанням формули Селльмеєра для їх моделювання. Крім того, проведено вимірювання дисперсії оптичної активності (обертальної здатності) вздовж оптичної осі кристала, яку було змодельовано за допомогою формули Чандрасекхара.

Температурні залежності показників заломлення (dn/n dT) і оптичної активності (dp/p dT) вивчалися в спектральному діапазоні 0,415 — 0,8 мкм, де було виявлено аномалії у діапазоні 0,5 — 0,6 мкм, що, ймовірно, пов'язані зі слабкими піками абсорбції.

Показники заломлення для звичайного та незвичайного променів у кристалах з оптичною гірацією можуть бути визначені [29] за формулою:

$$(n^2 - n_{20}{}^2)(n^2 - n_{10}{}^2) = \mathbf{G}^2 \tag{10}$$

де n_{10} і n_{20} позначають показники заломлення відповідно для незвичайного та звичайного променів, визначені за відсутності оптичної активності, а G – коефіцієнт обертання. Розв'язання рівняння (10) дає:

$$n_{\rm l} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{n_{\rm l0}^2 + n_{\rm 20}^2 + \sqrt{(n_{\rm 20}^2 - n_{\rm l0}^2)^2 + 4G^2}} , \qquad (11)$$

$$n_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{n_{10}^2 + n_{20}^2 - \sqrt{(n_{20}^2 - n_{10}^2)^2 + 4G^2}},$$
 (12)

де $n_1 \in \phi$ актичним показником заломлення для незвичайного променя, а $n_2 - д$ ля звичайного променя.

Більше інформації по дослідженням з оптичної гірації у TeO₂ можна знайти у роботі науковців з Львівського національного Університету [30]. Знайдені ними значення подані у таблиці 3.

Параметр	a-TeO2	a-SiO2
K, °A	4,357	1,2541
$\lambda_0^{(\vartheta)}$, °A	2414.3	926,283
K ₁	3,7135	1,35
$\lambda_0^{(n)}$, °A	1975.16	926,283
Δλ0, °A	68,56	28
$g_{33} (\lambda = 6328 \text{ °A})$	$0,7005 \times 10^{-3}$	1,009 × 10 ⁻⁴

Таблиця 3 - Порівняння гіротропних параметрів α-TeO₂ та α-SiO₂ [30]

Слід зазначити, що на практиці зазвичай обирається така геометрія кристалів, за якої можна буде знехтувати впливом оптичної гірації на показник заломлення. Тому на практиці зазвичай використовують значення показників заломлення, наведені у табл. 4 та надані українським виробником монокристалів TeO2 компанією «Крис-Tex».

Парателурит завдяки своєму високому показнику заломлення та значній анізотропії, як оптичних, так і пружних властивостей, є надзвичайно універсальним матеріалом для оптоелектронних і АО приладів. Ці унікальні характеристики дозволяють використовувати кристали TeO₂ у різних конфігураціях, що забезпечує їхню ефективність у приладах для широкого спектру застосувань.

Таблиця 4 - Деякі значення показників заломлення для звичайного n_0 та незвичайного n_c променя та їх різниця $\Delta n = n_c - n$ в залежності від довжини хвилі світла [31]

λ, μm	no	ne	$\Delta n = n_{\rm e} - n_{\rm o}$
0,4047	2,4315	2,6167	0,1852
0,4358	2,3834	2,5583	0,1749
0,4678	2,3478	2,5164	0,1686
0,4800	2,3366	2,5036	0,1670
0,5086	2,3150	2,4779	0,1629
0,5461	2,2931	2,4520	0,1589
0,5893	2,2738	2,4295	0,1557
0,6328	2,2597	2,4119	0,1522
0,6438	2,2562	2,4086	0,1524
0,6900	2,2450	2,3955	0,1505
0,8000	2,2260	2,3730	0,1470
1,0000	2,2080	2,3520	0,1440

Висновки

В результаті проведеного аналізу робіт було встановлено, що вирощування монокристалів TeO₂ залишається складним технологічним процесом, зумовленим чутливістю матеріалу до термічних градієнтів, наявністю домішок у сировині та впливом параметрів росту. Найбільш використовуваними методами є методи Чохральського, Бріджмена та гідротермального росту, кожен з яких має свої переваги та обмеження.

Так як більшість досліджень проводились із застосуванням методів вирощування на зразках відносно невеликих розмірів, отримані результати важко масштабувати до промислових кристалів великих габаритів, що є критично важливим для сучасних акустооптичних пристроїв. Особливу складність становить досягнення високої оптичної однорідності та мінімізації дефектів у великих об'ємах матеріалу.

Подальші дослідження повинні бути спрямовані на вдосконалення методів вирощування з урахуванням промислових вимог, розробку

нових конструкцій печей з покращеним температурним розподілом та детальне вивчення впливу домішок на кінцеві властивості кристалів.

Перелік посилань

1. Гуріна Г. І. Халькогени та їхні похідні. Навчальний посібник. Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2019. 219 с.

2. Goldfarb R. J., Berger B. R., George M. W., Seal II R. R. Tellurium: Chapter R of Critical Mineral Resources of the Unites States- Econmonic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply. *Reston, Va. USGS.* 2017. P. 1-40. https://doi.org/10.3133/pp1802R

3. Tellurium. Supply and Applications, February 2019, Conference: SME Annual Meeting At: Denver, Colorado. URL: https://www.researchgate.net/ publication/330986012_Tellurium_Supply_and_Applications

4. Jun Pei, Bowen Cai, Hua-Lu Zhuang, Jing-Feng Li Bi₂Te₃-based applied thermoelectric materials: research advances and new challenges. *Natl Sci Rev.* 2020. Vol. 7. No. 12. P. 1856. https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa259

5. Bibin J., Varadharajaperumal S. Comprehensive Review on CdTe Crystals: Growth, Properties, and Photovoltaic Application. *The Physics of Metals and Metallography.* 2023. Vol. 124. P. 1795–1812. https://doi.org/10.1134/S0031918X2110094X

6. Photon-counting CT – Siemens Healthineers. *Siemens Healthineers / Corporate Home.* URL: https://www.siemens-healthineers.com/computed-tomography/ct-technologies-and-innovations/photon-counting-ct

7. Thomas P. A. Solid State Physics The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, α -TeO₂C. *Journal of Physics*. 1988. Vol. 21. P. 4611. https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/25/009

8. Beyer H. Refinement of the Crystal Structure of Tellurite, the Orthorhombic TeO2 *Z. Kristallogr.* 1967. Vol. 124. P. 228–237.

9. Blanchandin S., Marchet P., Thomas P., Champarnaud-Mesjard J. C., Frit B., Chagraoui A. New investigations within the TeO₂-WO₃ system: phase equilibrium diagram and glass crystallization. *Journal of Materials Science*. 1999. Vol. 34. P. 4285–4292. https://doi.org/10.1023/A:1004667223028

10. Champarnaud-Mesjard C., Blanchandin S., Thomas P., Mirgorodsky A. P., Merle-Mejean T., Frit B. Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: γ -TeO2. *Journal of physics and chemistry of solids.* 2000. Vol. 61. P. 1499.

11. Beaudrya J.-N., Greniera S., Amratea S., Mazzerab M., Zappettini A. Synthesis of high purity, stoichiometric controlled, TeO₂ powders. *Materials Chemistry and Physics*. 2012. Vol. 133. P. 804–807. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.097

12. Arnaboldia C., Brofferio C., Bryant A. et al. Production of high purity TeO₂ single crystals for the study of neutrinoless double beta decay. *Journal of Crystal Growth.* 2010. Vol. 312(20). P. 2999-3008. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.06.034

13. Arlt G., Schweppe H. Paratellurite, a new piezoelectric maternal. *Solid State Communications*. 1968. Vol. 6(11). P. 783–784.

14. Liebertz J. Einkristallzüchtung von Paratellurit (TeO₂). Kristall Und

Technik. 1969. Vol. 4(2). P. 221–225.

15. Miyazawa S., Iwasaki H. Single Crystal Growth of Paratellurite TeO₂. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1970. Vol. 9(5). P. 441–445.

16. Miyazawa S., Kondo S. Preparation of paratellurite TeO₂. *Mat. Res. Bull.* 1973. Vol. 8. P. 1215-1222.

17. Miyazawa S. Fluid-flow effect on gas-bubble entrapment in czochralskigrown oxide crystals. *Journal of Crystal Growth*. 1980. Vol. 49. P. 515–521.

18. Otsi L., Hartmann E., Vajna B. The growth of TeO₂ crystals from the boiling solution. *Acta Physica Hungarica*. 1985. Vol. 57 (3-4). P. 295-301.

19. Han L., Liu C., Wang X., Li F., Fan C., Zhang J. Low-temperature aqueous solution growth of the acousto-optic TeO₂ single crystals. *Mater. Adv.* 2024. Vol. 5. P. 3022-3028. https://doi.org/10.1039/D4MA00058G

20. Bonner W. A., Singh S., Van Uitert L. G., Warner A. W. High quality tellurium dioxide for acousto-optic and non-linear applications. Journal of Electronic Materials. 1972. Vol. 1. P. 154–164. https://doi.org/10.1007/BF02660359

21. Uchida N., Ohmachi Y. Elastic and Photoelastic Properties of TeO₂ Single Crysta. *Journal of Applied Physics*. 1969. Vol. 40. P. 4692-4695.

22. Veber P., Mangin J., Strimer P., Delarue P., Josse C., Saviot L. Bridgman growth of paratellurite single crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2004. Vol. 270. P. 77–84.

23. Chu Y., Li Y., Ge Z., Wu G., Wang H. Growth of the high quality and large size paratellurite single crystals. *Journal of Crystal Growth.* 2006. Vol. 295. P. 158–161.

24. Kokh A. E., Shevchenko V. S., Vlezko V. A., Kokh K. A. Growth of TeO₂ single crystals by the low temperature gradient Czochralski method with nonuniform heating. *Journal of Crystal Growth.* 2013. Vol. 384. P. 1–4. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.08.027

25. Довгий Я. О., Кость Я. П., Маньковська І. Г., Сольський І. М. Оцінка ширини гіроактивної екситонної зони кристала ТеО₂. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2007. Т. 8, № 3. С. 481-485.

26. Uchino T., Yoko T. J. Ab initio cluster model calculations on the vibrational frequencies of TeO₂ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996. Vol. 204(3) P. 243-252.

27. Ozer Z., Mamedov A. M., Ozbay E. BaTiO₃ and TeO₂ based gyroscopes for guidance systems: FEM analysis. *Ferroelectrics*. 2016. Vol. 497:1. P. 15-23. https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1160726

28. Uchida N. Optical Properties of Single-Crystal Paratellurite (TeO₂). *Phys. Rev.* 1971. B 4. P. 3736.

29. Pilgun Yu. V., Smirnov Ye. M. Broadband acoustooptic diffraction of twowavelength light in paratellurite. *Ukr.J.Phys.Opt.* 2010. Vol. 11. P. 28-43.

30. Dovhyj Ya. O., Kost Ya. P., Man'kovska I. G. Oscillator-oscillator interactions and the parameters of spatial dispersion in α -TeO₂ and α -SiO₂. *Ukr. J. Phys.* 2008. V. 53, N 1. P.69-73.

31. TeO₂ material properties. *Products*. URL: http://crys-teh.com/Products/ (date of access: 03.12.2024).

Reference

1. Hurina, H. I. (2019). *Khalkoheny ta yikhni pokhidni* [Chalcogens and their origins]. KhNUMG im. O. M. Beketova

2. Goldfarb, R. J., Berger, B. R., George, M.W. & Seal, II R. R. (2017). Tellurium: Chapter R of Critical Mineral Resources of the Unites States- Econmonic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply. *Reston, Va: USGS*, 1-40. https://doi.org/10.3133/pp1802R

3. Tellurium. Supply and Applications, February 2019, Conference: SME Annual Meeting At: Denver, Colorado. URL: https://www.researchgate.net/ publication/330986012_Tellurium_Supply_and_Applications

4. Pei, J., Cai, B., Zhuang, H.-L. & Li, J.-F. (2020). Bi₂Te₃-based applied thermoelectric materials: research advances and new challenges. *Natl Sci Rev.*, 7(12), 1856. https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa259

5. Bibin, J. & Varadharajaperumal, S. (2023). Comprehensive Review on CdTe Crystals: Growth, Properties, and Photovoltaic Application. *The Physics of Metals and Metallography*, 124, 1795–1812. https://doi.org/10.1134/S0031918X2110094X

6. *Photon-counting CT – Siemens Healthineers.* Siemens Healthineers | Corporate Home. URL: https://www.siemens-healthineers.com/computed-tomography/ct-technologies-and-innovations/photon-counting-ct

7. Thomas, P. A. (1988). Solid State Physics The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, α -TeO₂C. *Journal of Physics*, 21, 4611. https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/25/009

8. Beyer, H. (1967). Refinement of the Crystal Structure of Tellurite, the Orthorhombic TeO2 Z. Kristallogr., 124, 228–237

9. Blanchandin, S., Marchet, P., Thomas, P., Champarnaud-Mesjard, J. C., Frit, B. & Chagraoui, A. (1999). New investigations within the TeO₂-WO₃ system: phase equilibrium diagram and glass crystallization. *Journal of Materials Science*, 34, 4285–4292. https://doi.org/10.1023/A:1004667223028

10. Champarnaud-Mesjard, C., Blanchandin, S., Thomas, P., Mirgorodsky, A. P., Merle-Mejean, T. & Frit, B. (2000). Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: γ -TeO2. *Journal of physics and chemistry of solids*, 61, 1499

11. Beaudrya, J.-N., Greniera, S., Amratea, S., Mazzerab, M. & Zappettini, A. (2012). Synthesis of high purity, stoichiometric controlled, TeO₂ powders. *Materials Chemistry and Physics*, 133, 804–807. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.097

12. Arnaboldia, C., Brofferio, C. & Bryant, A. and others. (2010). Production of high purity TeO₂ single crystals for the study of neutrinoless double beta decay. *Journal of Crystal Growth*. 312(20), 2999-3008. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.06.034

13. Arlt, G. & Schweppe, H. (1968). Paratellurite, a new piezoelectric maternal. *Solid State Communications*, 6(11), 783–784

14. Liebertz, J. (1969). Einkristallzüchtung von Paratellurit (TeO₂). *Kristall* Und Technik, 4(2), 221–225

15. Miyazawa, S. & Iwasaki, H. (1970). Single Crystal Growth of Paratellurite

TeO₂. Japanese Journal of Applied Physics, 9(5), 441–445.

16. Miyazawa, S. & Kondo, S. (1973). Preparation of paratellurite TeO₂. *Mat. Res. Bull.* 8, 1215-1222

17. Miyazawa, S. (1980). Fluid-flow effect on gas-bubble entrapment in czochralski-grown oxide crystals. *Journal of Crystal Growth*, 49, 515–521

18. Otsi, L., Hartmann, E. & Vajna, B. (1985). The growth of TeO₂ crystals from the boiling solution. *Acta Physica Hungarica*, 57(3-4), 295-301

19. Han, L., Liu, C., Wang, X., Li, F., Fan, C. & Zhang, J. (2024). Low-temperature aqueous solution growth of the acousto-optic TeO₂ single crystals. *Mater*. *Adv.*, 5, 3022-3028. https://doi.org/10.1039/D4MA00058G

20. Bonner, W. A., Singh, S., Van Uitert, L. G. & Warner, A. W. (1972). High quality tellurium dioxide for acousto-optic and non-linear applications. *Journal of Electronic Materials*, 1, 154–164. https://doi.org/10.1007/BF02660359

21. Uchida, N. & Ohmachi, Y. (1969). Elastic and Photoelastic Properties of TeO₂ Single Crysta. *Journal of Applied Physics*, 40, 4692-4695

22. Veber, P., Mangin, J., Strimer, P., Delarue, P., Josse, C. & Saviot, L. (2004). Bridgman growth of paratellurite single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 270, 77–84

23. Chu, Y., Li, Y., Ge, Z., Wu, G. & Wang, H. (2006). Growth of the high quality and large size paratellurite single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 295, 158–161

24. Kokh, A. E., Shevchenko, V. S., Vlezko, V. A. & Kokh, K. A. (2013). Growth of TeO_2 single crystals by the low temperature gradient Czochralski method with nonuniform heating. *Journal of Crystal Growth*, 384, 1–4. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.08.027

25. Dovhyi, Ya. O., Kost, Ya. P., Mankovska, I. H. & Solskyi, I. M. (2007). Otsinka shyryny hiroaktyvnoi eksytonnoi zony krystala TeO₂ [Estimation of the width of the gyroactive exciton zone of the crystal TeO₂]. *Physics and chemistry of solids*, 8(3), 481-485

26. Uchino, T. & Yoko, T. J. (1996). Ab initio cluster model calculations on the vibrational frequencies of TeO₂ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 204(3), 243-252

27. Ozer, Z., Mamedov, A. M. & Ozbay, E. (2016). BaTiO₃ and TeO₂ based gyroscopes for guidance systems: FEM analysis. *Ferroelectrics*, 497(1), 15-23. https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1160726

28. Uchida, N. (1971). Optical Properties of Single-Crystal Paratellurite (TeO₂). *Phys. Rev.* B 4, 3736

29. Pilgun, Yu. V. & Smirnov, Ye. M. (2010). Broadband acoustooptic diffraction of two-wavelength light in paratellurite. *Ukr. J. Phys. Opt.*, 11, 28-43

30. Dovhyj, Ya. O., Kost, Ya. P. & Man'kovska, I. G. (2008). Oscillatoroscillator interactions and the parameters of spatial dispersion in α -TeO₂ and α -SiO₂. *Ukr. J. Phys.*, 53(1), 69-73

31. TeO₂ material properties. *Products*. URL: http://crys-teh.com/Products/ (date of access: 03.12.2024)

O. I. Babachenko¹, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine, D. Sc. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0003-4710-0343 **I. M. Liubeka**^{1,2}, Ph. D. Student, ORCID 0009-0005-2440-5496

G. A. Kononenko^{1,3,4}, D. Sc. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0001-7446-4105

R. V. Podolskyi^{1,3}, Ph. D., Researcher, ORCID 0000-0002-0288-0641

O. A. Safronova¹, Junior Researcher, Ph. D. Student, ORCID 0000-0002-4032-4275

K. V. Agarkov², Head of Production Department, ORCID 0009-0005-2440-5496

¹ Iron and Steel Institute of Z. I. Nekrasov National Academy of Sciences of Ukraine ² LLC "Crys-Teh"

³LLC "Additive laser technologies of Ukraine"

⁴National Technical University "Dnipro Polytechnic"

OBTAINING TeO₂ SINGLE CRYSTAL FOR ACOUSTO-OPTIC APPLICATIONS: RAW MATERIALS, GROWTH PROCESS, AND PROPERTIES. (REVIEW)

Abstract. TeO₂ crystals, widely recognized for their exceptional acousto-optic and optical properties, are essential materials in modern spectroscopic, telecommunications, and defense technologies. This review highlights the key aspects of TeO₂ crystal research, including raw material preparation, growth methods, and characterization of their properties. Currently, researchers are focused on two major directions: enhancing the efficiency of existing growth techniques and addressing the challenges posed by scaling up the size of high-quality crystals. TeO₂ crystal growth methods, such as the Czochralski, Bridgman, and hydrothermal processes, face significant challenges, including sensitivity to thermal gradients and the need for highpurity raw materials. The presence of impurities, such as Fe and Pt, strongly influences the optical and structural quality of the crystals. Additionally, the formation of defects, such as bubbles and inclusions, remains a critical issue. This review emphasizes the importance of developing new furnace designs, optimizing thermal conditions, and implementing innovative growth strategies to achieve high-quality crystals suitable for industrial applications. The scalability of TeO₂ crystals remains a key challenge that demands further exploration, particularly for their use in large-scale acousto-optic devices.

Key words: acousto-optics, single crystals, tellurium dioxide, crystal growth, Czochralski Method.

For citation: Babachenko, O. I., Liubeka, I. M., Kononenko, G. A., Podolskyi, R. V., Safronova, O. A. & Agarkov K. V. (2024). Obtaining TeO₂ single crystal for acoustooptic applications: raw materials, growth process, and properties. (Review). *Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy*, 38, 542-565. https://doi.org/10.52150/2522-9117-2024-38-542-565

Стаття надійшла до редакції збірника 17.10.2024 р. Рекомендовано до друку редколегією збірника (Протокол № 12 від 19.12.2024 р.)