

Проявление фоторефрактивного эффекта в спектрах комбинационного рассеяния света кристаллов ниобата лития разного состава

Н.В.Сидоров, П.Г.Чуфырев, М.Н.Палатников, Н.Н.Мельник, Ю.А.Железнов, В.Ю.Хомич

По спектрам комбинационного рассеяния исследованы упорядочение структурных единиц в катионной подрешетке и фоторефрактивные свойства монокристаллов ниобата лития разного состава – номинально чистых с разным отношением $[Li]/[Nb]$ и легированных нефоторефрактивными катионами Mg^{2+} , Gd^{3+} , Y^{3+} . Показано, что при малых концентрациях Mg^{2+} , Gd^{3+} , Y^{3+} величина фоторефрактивного эффекта определяется упорядочением структурных единиц катионной подрешетки. Впервые обнаружено, что интенсивность линии комбинационного рассеяния, соответствующей мостиковым валентным колебаниям атомов кислорода в октаэдрах NbO_6 , чувствительна к дипольному упорядочению катионной подрешетки.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние света, стехиометрический и конгруэнтный кристаллы, упорядочение структуры, фоторефрактивный эффект.

Под действием лазерного излучения в кристалле ниобата лития ($LiNbO_3$) происходит фотоиндуцированное изменение показателей преломления. Это явление получило название «фоторефрактивный эффект», или эффект «оптического искажения» [1, 2]. Наличие данного эффекта существенно сдерживает использование этих уникальных кристаллов в оптике в качестве преобразователей частоты, электрооптических модуляторов и др. [1–4]. Уменьшение величины фоторефрактивного эффекта достигается обычно путем сильного легирования (до массовой концентрации 6 %) кристалла нефоторефрактивными примесными катионами (например, катионами Mg^{2+} , Zn^{2+} , In^{2+} , Sc^{3+} и др.), которые, в отличие от фоторефрактивных катионов (Cu , Mn , Ni и др.), под действием света не изменяют своего зарядового состояния в кристаллической структуре [1–4]. В последние годы благодаря появлению новых подходов к выращиванию высокосоввершенных монокристаллов с составом, близким к стехиометрическому ($R = [Li]/[Nb] = 1$), было обнаружено также заметное влияние на фоторефрактивные свойства собственных дефектов структуры [2].

В настоящей работе фоторефрактивный эффект в кристаллах ниобата лития разного состава (в том числе при сравнительно слабом легировании нефоторефрактивными катионами) исследован по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС). При КРС эффект фоторефракции состоит в появлении в спектре линий, запрещенных для данной геометрии рассеяния [5–10]. При этом интенсивность запрещенных линий возрастает со временем

по мере нарастания оптического искажения. Были изучены спектры номинально чистых монокристаллов конгруэнтного ($R = 0.946$) и стехиометрического ($R = 1$) составов, выращенных двумя способами (из расплава с избытком Li_2O и из расплава стехиометрического состава с добавлением K_2O), спектры КРС монокристаллов конгруэнтного состава, легированных нефоторефрактивными примесями: $LiNbO_3 : Gd$ (минимальная и максимальная массовые концентрации гадолиния $C_{Gd} = 0.002\%$ и 0.44% соответственно) и $LiNbO_3 : Y$ ($C_Y = 0.24\%$ и 0.46%), а также спектры кристаллов стехиометрического состава $LiNbO_3 : Gd$ ($C_{Gd} = 0.001\%$). Методики выращивания монокристаллов и подготовки образцов для исследований подробно описаны в работах [11, 12]. Спектры КРС и фоторефракция возбуждались излучением аргонового лазера ИЛМ-120 ($\lambda_0 = 514.5$ нм) мощностью около 0.2 Вт. Спектры регистрировались спектрометрами Ramanog U-1000 и ДФС-24 при комнатной температуре. Поскольку в спектрах фоторефрактивных кристаллов возможны временные изменения [2, 5, 9], то регистрация спектров осуществлялась примерно через час после начала облучения образца лазерным излучением, когда эти изменения практически исчезают.

На рис. 1 и 2 приведены фрагменты спектров КРС кристаллов разного состава в геометрии рассеяния $Y(ZX)Z$. Видно, что спектры заметно отличаются друг от друга. При этом отличия имеют принципиальный характер и определяются особенностями упорядочения структурных единиц в катионной подрешетке ниобата лития. Ожидалось, что эффект фоторефракции будет минимальным в кристаллах стехиометрического состава, поскольку они обладают наиболее высокоупорядоченной катионной подрешеткой. Однако выполненные нами эксперименты показывают, что в номинально чистых высокоупорядоченных кристаллах ниобата лития стехиометрического состава эффект фоторефракции больше, чем в кристаллах конгруэнтного состава. Это отчетливо видно на рис. 1, на котором представлены спектры в низкочастотной области и в области колебаний кислородных ок-

Н.В.Сидоров, П.Г.Чуфырев, М.Н.Палатников. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, Россия, 184200 Апатиты, Мурманская обл., ул. Ферсмана, 14; e-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru

Н.Н.Мельник. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53

Ю.А.Железнов, В.Ю.Хомич. Центр научного приборостроения Института проблем электрофизики РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 32а

Поступила в редакцию 9 июня 2004 г.

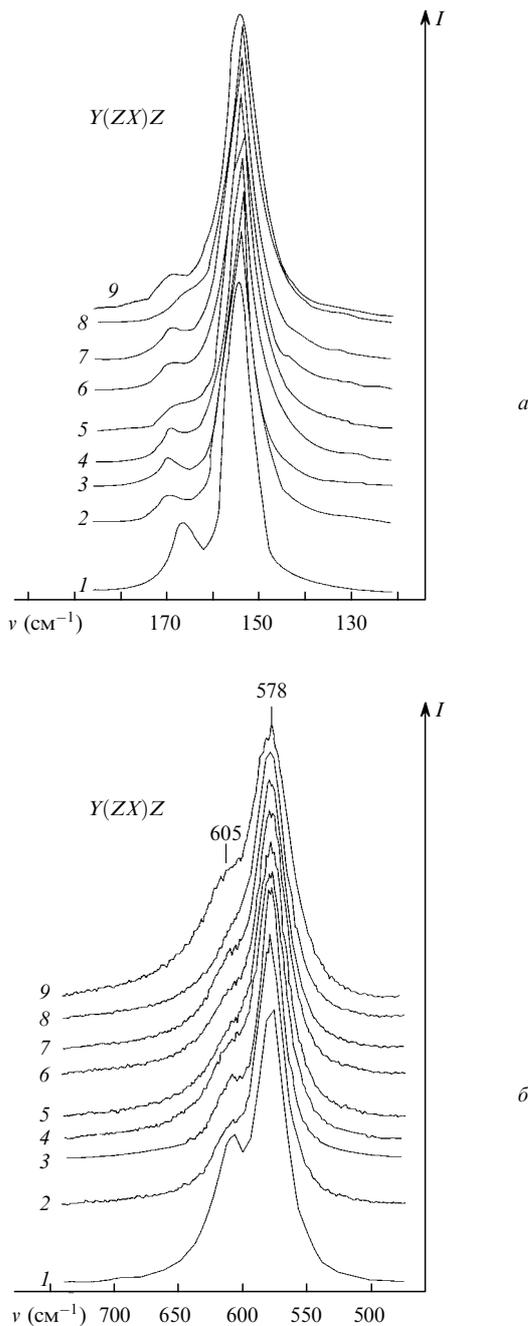


Рис.1. Фрагменты спектра КРС монокристаллов ниобата лития разного состава в низкочастотной области (а) и в области колебаний кислородных октаэдров NbO_3 (б):

1 – LiNbO_3 ($R = 1$); 2 – LiNbO_3 ($R = 1$, $C_{\text{Gd}} = 0.001\%$); 3 – LiNbO_3 с добавкой K_2O ($R = 1$); 4 – LiNbO_3 ($R = 0.946$); 5 – LiNbO_3 с добавкой K_2O ($R = 0.946$); 6 – LiNbO_3 ($R = 0.946$, $C_{\text{Gd}} = 0.002\%$); 7 – LiNbO_3 ($R = 0.946$, $C_{\text{Gd}} = 0.44\%$); 8 – LiNbO_3 с добавкой Mg ($R = 0.946$, $C_{\text{Y}} = 0.24\%$); 9 – LiNbO_3 ($R = 0.946$, $C_{\text{Y}} = 0.46\%$).

таэдров NbO_6 . Характер тензора КРС [2, 12, 13] предполагает, что в этих областях спектра в отсутствие фоторефрактивного эффекта должны проявляться только линии с частотами примерно 50 и 580 см^{-1} , соответствующие $E(\text{TO})$ -фононам. Однако из-за наличия эффекта фоторефракции в геометрии рассеяния $Y(\text{ZX})Z$ дополнительно проявляются линии с частотами примерно 172 и 605 см^{-1} , соответствующие запрещенным $A_1(\text{TO})$ -фононам.

Из рис.1 следует также, что интенсивности запрещенных линий (а следовательно, и фоторефрактивный эф-

фект) изменяются при изменении состава кристалла. В спектрах номинально чистых и легированных малым количеством Gd^{3+} кристаллов стехиометрического состава, выращенных из расплава с существенным избытком Li_2O (кривые 1 и 2), интенсивность запрещенных линий выше интенсивности аналогичных линий в спектрах кристаллов, выращенных из расплава стехиометрического состава с добавкой K_2O (кривые 3), и в спектрах кристаллов конгруэнтного состава (кривые 4).

Необходимо отметить и то, что для вполне определенной области концентраций легирующих примесей в спектрах кристаллов конгруэнтного состава интенсивность запрещенных линий (кривые 6, 8) и соответственно фоторефрактивный эффект существенно меньше, чем в спектре номинально чистых кристаллов стехиометрического и конгруэнтного составов. При дальнейшем увеличении концентрации легирующих примесей в кристаллах конгруэнтного состава (более 0.4%) происходит уширение и увеличение интенсивности запрещенных линий (кривые 7, 9) вследствие возрастания фоторефрактивного эффекта, а также существенное уширение всех остальных линий спектра, обусловленное, очевидно, разупорядочением катионной подрешетки легирующими примесями.

Из полученных экспериментальных данных следует также, что фоторефрактивный эффект в кристаллах стехиометрического и конгруэнтного составов, выращенных обычным способом и с добавлением в расплав K_2O , имеет разную величину. Судя по различию интенсивностей запрещенных линий в спектре КРС, величина фоторефракции в конгруэнтном и стехиометрическом кристаллах, выращенных без добавления в расплав K_2O , примерно в 1.5 – 3 раза выше, чем в аналогичных кристаллах, выращенных с добавкой K_2O .

При легировании кристалла ниобата лития или изменении его стехиометрии изменяется не только упорядочение структурных единиц в катионной подрешетке, но и дипольный момент кислородных октаэдров VO_6 , а следовательно, и их поляризуемость. К подобным изменениям должна быть чувствительна интенсивность линии, соответствующей валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода октаэдрического аниона VO_6 . Эти колебания активны в спектре КРС нецентросимметричных кислородных октаэдров и запрещены в спектре центросимметричных (идеальных) октаэдров [14].

На рис.2 показана трансформация формы линии, соответствующей валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода $\text{V}_1\text{—O—V}_2$ (где V_1 и V_2 – основные (Li^+ , Nb^{5+}) или примесные катионы) при изменении состава кристалла. Видно, что линия имеет сложный контур. Анализ с использованием программы разделения контуров показывает, что в спектрах кристаллов со сравнительно упорядоченной катионной подрешеткой (например, в спектрах номинально чистых кристаллов ниобата лития конгруэнтного и стехиометрического составов, а также в спектрах кристаллов конгруэнтного состава, легированных сравнительно малыми количествами ионов Gd^{3+} , Y^{3+}) в области валентных мостиковых колебаний $\text{V}_1\text{—O—V}_2$ наблюдается только одна линия (кривые 1, 2, 4–6, 8). При этом данная линия является наиболее узкой для кристаллов стехиометрического состава как наиболее высокоупорядоченных. Таким образом, номинально чистые кристаллы ниобата лития в пределах области гомогенности можно рассматривать как одномодовые. Одномодовость легированных кристаллов ниобата лития

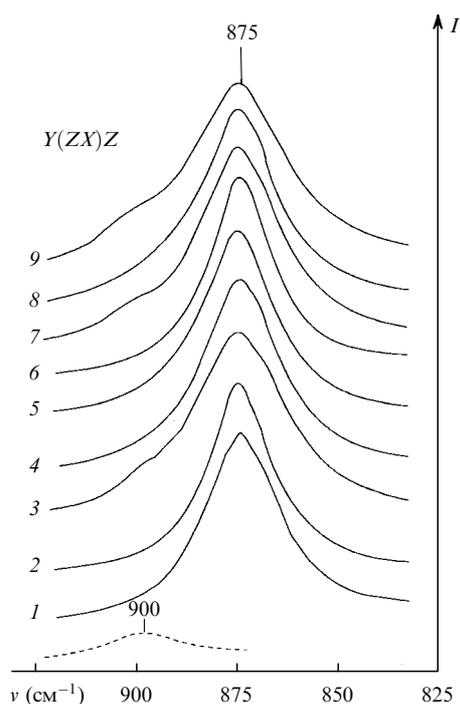


Рис.2. Фрагмент спектра КРС монокристаллов ниобата лития разного состава в области мостиковых валентных колебаний атомов кислорода:

1 – LiNbO_3 ($R = 1$); 2 – LiNbO_3 ($R = 1$, $C_{\text{Gd}} = 0.001\%$); 3 – LiNbO_3 с добавкой K_2O ($R = 1$); 4 – LiNbO_3 ($R = 0.946$); 5 – LiNbO_3 с добавкой K_2O ($R = 0.946$); 6 – LiNbO_3 ($R = 0.946$, $C_{\text{Gd}} = 0.002\%$); 7 – LiNbO_3 ($R = 0.946$, $C_{\text{Gd}} = 0.44\%$); 8 – LiNbO_3 с добавкой Mg ($R = 0.946$, $C_{\text{Y}} = 0.24\%$); 9 – LiNbO_3 ($R = 0.946$, $C_{\text{Y}} = 0.46\%$).

проявляется именно при тех малых концентрациях легирующих добавок, которые оказывают упорядочивающее воздействие на катионную подрешетку конгруэнтного кристалла, уменьшая эффект фоторефракции [2, 15].

В спектре кристаллов ниобата лития стехиометрического состава, легированных сравнительно малым количеством Gd^{3+} , а также в спектре кристаллов конгруэнт-

ного состава, легированных сравнительно большими количествами Gd^{3+} и Y^{3+} , в области валентных мостиковых колебаний атомов кислорода отчетливо наблюдаются две линии с частотами 875 и $\sim 900\text{ см}^{-1}$ (кривые 3, 7, 9). На рис.2 штриховая кривая соответствует линии с частотой $\sim 900\text{ см}^{-1}$.

Авторы выражают благодарность В.Т.Габриэлянцу за предоставление для исследований монокристаллов ниобата лития, выращенных с добавлением в расплав K_2O .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 03-03-32964).

1. Кузминов Ю.С. *Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития* (М.: Наука, 1987, с. 264).
2. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. *Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны* (М.: Наука, 2003, с. 256).
3. Блистанов А.А. *Кристаллы квантовой и нелинейной оптики* (М.: изд-е МИСИС, 2000, с. 432).
4. Rauber A. *Current Topic in Materials Science* (Amsterdam: North-Holland, 1978, v. 1, p. 501).
5. Семенов А.Е., Черкасов Е.В. *Ж. физич. химии*, **54**, 2600 (1980).
6. Коротков П.А., Обуховский В.В., Дмитрик Г.Н. и др. *Оптика и спектроскопия*, **57**, 572 (1984).
7. Кострицкий С.М., Семенов А.Е., Филипов И.В. *Оптика и спектроскопия*, **57**, 759 (1984).
8. Дмитрик Г.Н., Коротков П.А., Радченко П.С. *Оптика и спектроскопия*, **58**, 1355 (1985).
9. Семенов А.Е., Филипов И.В. *Оптика и спектроскопия*, **56**, 833 (1984).
10. Malovichko G.I., Grachev V.G., Yurchenko L.P., Proshko Y.Ya., Kokanyan E.P., Gabrielyan V.T. *Phys. Stat. Sol. A*, **133**, K29 (1992).
11. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Стефанович С.Ю., Калинин В.Т. *Труды III междунар. конф. «Кристаллы, рост, свойства, реальная структура, применение»* (Александров, ВНИИСИМС, 1997, т. 1, с. 349).
12. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Стефанович С.Ю., Калинин В.Т. *Неорганические материалы*, **34**, 903 (1998).
13. *Применение спектров комбинационного рассеяния*. Под ред. А.Андерсона и К.И.Петрова (М.: Мир, 1977, с. 586).
14. Накомото К. *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений* (М.: Мир, 1966, с. 441).
15. Sidorov N.V., Serebryakov Yu.A. *Ferroelectrics*, **160**, 191 (1994).