

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, И.В. Бирюкова, К.Я. Борманис, В.Т. Калинин

¹ИХТРЭМС КНЦ РАН, 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Ферсмана 26а, Россия
E-mail: palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

²Institute of Solid State Physics, University of Latvia, LV-1063 Riga, Latvia

Существенной особенностью кристаллов ниобата лития является наличие широкой области гомогенности на фазовой диаграмме. Причем состав конгруэнтного плавления кристаллов не совпадает со стехиометрическим. Такие структуры обычно отличаются значительной пространственной неоднородностью и сложным спектром точечных и протяженных дефектов, создающих сложный трудно моделируемый структурный беспорядок [1-4]. Физические характеристики материалов изготовленных из подобных кристаллов, особенно оптические, в значительной степени определяются особенностями

формирования дефектности различных подрешеток структуры. Нами при исследовании спектров комбинационного рассеяния света (КРС) был выполнен детальный анализ структурных особенностей катионной подрешетки реальных кристаллов ниобата лития различного химического состава (номинально чистых и легированных). Обосновано предположение о том, что в катионной подрешетке кристаллов, с составом отличным от стехиометрического, формируется упорядоченная подрешетка кластерообразных собственных и примесных дефектов, которая дает свой колебательный спектр КРС в виде малоинтенсивных (“лишних”) линий, отличающийся от спектра фундаментальных колебаний. (Рис.1). Показано, что такая подрешетка дефектов отсутствует в высокоупорядоченных кристаллах стехиометрического состава [5-18]. Обнаружено, что максимум в спектре КРС кристалла ниобата лития в области $100-120 \text{ см}^{-1}$, соответствующий двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю, чувствителен к тонким особенностям структурного упорядочения катионной подрешетки. Установлено, что в спектре кристалла стехиометрического состава высокой степени структурного совершенства линии КР в области $100 - 150 \text{ см}^{-1}$ вообще отсутствуют (Рис.2, кривая 1). Внедрение в структуру кристалла стехиометрического состава небольшого количества примесных ионов нарушает порядок чередования катионов, приводит к незначительному отклонению состава кристалла от

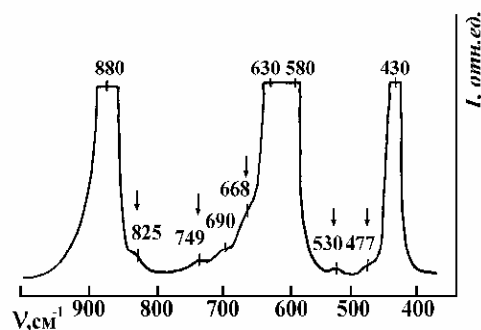


Рис. 1. Фрагмент спектра КРС монокристалла ниобата лития конгруэнтного состава, подвергнутого нагреву в течение 6 часов при 1200 К. $T=77 \text{ К}$. “Лишние” линии помечены стрелками.

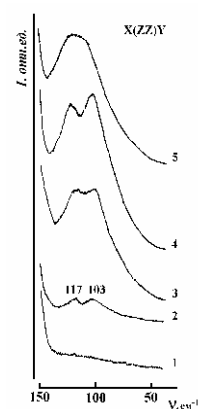


Рис. 2. Фрагменты спектров КРС монокристаллов LiNbO_3 различного химического состава в области $100-150 \text{ см}^{-1}$. $T=293 \text{ К}$. 1 - стехиометрический; 2 - стехиометрический $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}$ (0.001 масс.%); 3 - конгруэнтный состав; 4 - конгруэнтный $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}^{2+}$ (0.36 масс.%); 5 - конгруэнтный $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}$ (0.25): Mg^{2+} (0.75 масс.%).

стехиометрического и обуславливает появление в этой области спектра линий 103 и 117 см^{-1} (рис. 2, кривая 2). Внедрение небольших количеств нефоторефрактивных катионов (V^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Gd^{3+}) в структуру кристалла конгруэнтного состава вызывает сначала увеличение расщепления линии 120 см^{-1} на два компонента (103 и 117 см^{-1}) по сравнению с расщеплением наблюдаемым в номинально чистом кристалле конгруэнтного состава, а дальнейшее увеличение концентрации этих ионов приводит к уширению и слиянию линий 103 и 107 см^{-1} в линию 120 см^{-1} (Рис.2, кривые 3,4,5).

Этот факт однозначно свидетельствует об упорядочении катионной подрешетки кристалла конгруэнтного состава и приближении ее по степени упорядочения к подрешетке кристалла стехиометрического состава при определенных концентрациях примесей. Таким образом, физические параметры кислородно-полиэдрических сегнетоэлектриков можно, повысив степень структурного упорядочения катионной подрешетки вдоль полярной оси путем легирования. По спектрам КРС установлено, что примесные катионы с ионными радиусами, близкими к радиусам основных катионов (Li^+ и Nb^{5+}) и заряды промежуточные между зарядами основных катионов ($1 < Z < 5$) в области малых концентраций оказывают упорядочивающее воздействие на катионную подрешетку конгруэнтного кристалла ниобата лития [5-18]. При этом заметно возрастает стойкость кристалла к повреждению лазерным излучением. На рис.3 приведены фрагменты спектров КРС легированных монокристаллов ниобата лития конгруэнтного состава в области колебаний кислородных октаэдров.

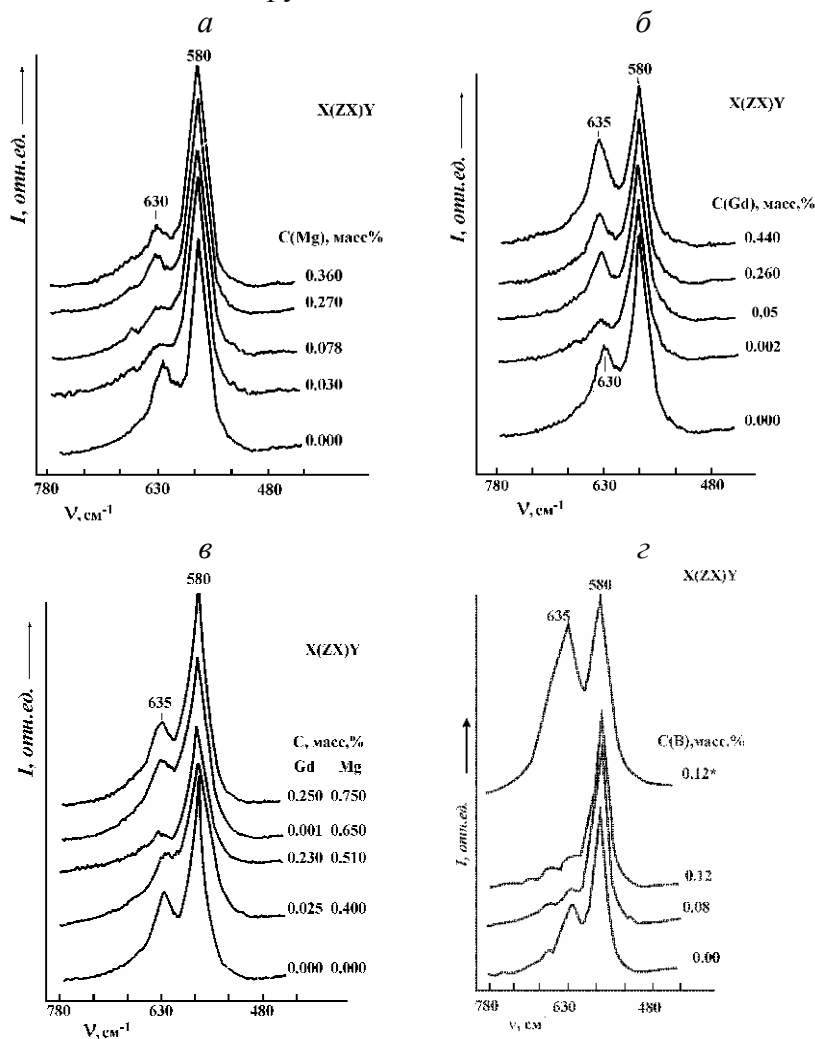


Рис.3. Фрагменты спектров КРС в области колебаний кислородных октаэдров монокристаллов ниобата лития конгруэнтного состава, легированных Mg (а); Gd (б); Gd + Mg (в) и B (г, * - монокристалл легирован путем добавления оксида бора в шихту перед наплавлением). $T=293\text{ К}$.

В этом диапазоне в спектре реальных кристаллов ниобата лития в геометрии рассеяния X(ZX)Y наблюдаются две интенсивные линии - 580 см^{-1} E(TO) и 635 см^{-1} A₁(TO). Причем, линия 635 см^{-1} A₁(TO) запрещена для данной геометрии рассеяния и проявляется в спектре вследствие фоторефракции. Эффекты уменьшения интенсивности линии с частотой 635 см^{-1} свидетельствуют о понижении фоторефракции при легировании кристалла и хорошо коррелирует с обнаруженным нами упорядочением катионной подрешетки вдоль полярной оси для этого диапазона концентраций легирующих примесей. Именно в этом диапазоне концентраций примесей наблюдается наиболее заметное расщепление на два компонента (линии 103 и 117 см^{-1}) линии в области 120 см^{-1} , обусловленной рассеянием света на двухчастичных акустических фононах и заметное уменьшение ширины некоторых линий, свидетельствующие об упорядочении структуры. В работе [19] установлено, что нефоторефрактивные примеси в ниобате лития могут образовывать мелкие электронные ловушки, например, «комплекс Mg⁺», который представляет собой ион Mg⁺ на месте Li⁺ с делокализованным на ряде окружающих ионов электроном [20]. При этом заметно снижается фоторефрактивный эффект за счет повышения эффективности излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей без их захвата на глубокие уровни. Эффективность такой рекомбинации, в значительной степени, определяет интенсивность люминесценции в таких легированных кристаллах. Использование катодного возбуждения позволило получить интенсивность свечения ниобата лития существенно большую, чем, например, при возбуждении УФ-светом, что облегчило получение более определенных данных о влиянии состава образца на интенсивность люминесценции.

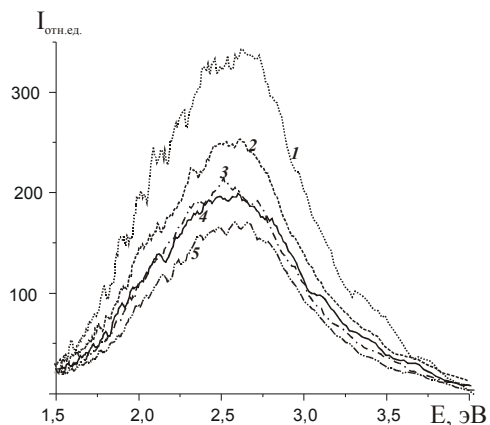


Рис.4. Спектры катодолуминесценции кристаллов ниобата лития, легированных Gd³⁺:

1 – 0.05 вес.%, 2 – 0.4 вес.%, 3 – 0.65 вес.%, 4 – 0.002 вес.%, 5 – 0.45 вес.%.
технологические режимы выращивания легированных кристаллов с улучшенными физическими характеристиками мало отличаются от режимов выращивания номинально чистых кристаллов.

На рис.4 показано спектральное распределение катодолуминесценции кристаллов LiNbO₃:Gd. На спектральных кривых выделяется пик с максимумом на длинах волн 430-460 нм (подобно наблюдавшемуся в работе для кристаллов LiNbO₃:Mg и LiNbO₃ [19]). Причем наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается для образца с концентрацией гадолиния ~0.05 вес.%, в спектре КРС которого минимальна интенсивность запрещенной линии с частотой 635 см^{-1} [7,12] и, следовательно, минимальна фоторефракция. Важно отметить, что максимальная степень упорядочения структурных единиц, наблюдается в области сравнительно малых концентраций примесных катионов (десятые и сотые доли массовых процентов). Столь малые концентрации лишь незначительно изменяют свойства расплава и поэтому

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука. 1987. 262 с.
2. Abrahams S.C., Reddy J.M., Bernstein J.L. //J.Phys.Chem.Sol. 1966. V.27. N 6/7. P.997-1012.
3. Rauber A. Chemistry and Physics of Lithium Niobate. Current Topic in Materials Science. Ed. by Kaldis E. Vol. 1. North-Holland. Amsterdam. 1978. P. 481-601.
4. Abrahams S.C. Properties of Lithium Niobate. New York. 1989. 234 p.