

УДК 535.36:54.02

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В МОНОКРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ С ДВОЙНЫМ ЛЕГИРОВАНИЕМ ЖЕЛЕЗОМ И ЦЕРИЕМ

А. Ю. Пятышев¹, П. П. Свербиль¹, Н. В. Сидоров², М. Н. Палатников²

Установлены условия возбуждения поперечных и продольных полярных мод в процессах комбинационного рассеяния (КР) света в кристаллах ниобата лития с двойным легированием железом и церием с использованием 180-градусной геометрии рассеяния. По спектрам КР обнаружено увеличение концентрации точечных дефектов Nb_{Li} , являющихся глубокими ловушками электронов, ответственными за эффект фоторефракции, в легированных кристаллах по сравнению с номинально чистым конгруэнтным кристаллом.

Ключевые слова: ниобат лития, двойное легирование, комбинационное рассеяние.

Введение. В настоящее время актуально получение высокосоввершенных оптических материалов с низким эффектом фоторефракции на основе нелинейно-оптического монокристалла ниобата лития ($LiNbO_3$). Это гетеродесмический кислородно-октаэдрический сегнетоэлектрик, имеющий кластерное строение, с очень высокими значениями температуры Кюри (≈ 1500 К) и спонтанной поляризации ($P_s = 5 \cdot 10^{-5}$ Кл/см²) [1, 2]. Физические характеристики и особенности строения кристалла $LiNbO_3$ можно существенно изменять варьированием состава [1–5]. Кристалл ниобата лития обладает эффектом фоторефракции, величина которого изменяется в очень широких пределах в зависимости от его состава [1, 3, 5]. При двойном легировании возможен сдвиг края фундаментального поглощения кристалла $LiNbO_3$ в коротковолновую область и часто наблюдается улучшение композиционной однородности кристалла и нелинейно-оптических характеристик. При этом двойное легирование “нефоторефрактивными” и “фоторефрактивными” катионами позволяет

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: jb_valensia@mail.ru.

² Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского НЦ РАН, 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Академгородок, д. 26а.

более тонко регулировать упорядочение структурных единиц катионной подрешётки и поляризуемость кластеров NbO_6 , определяющих величину спонтанной поляризации и нелинейно-оптические свойства кристалла LiNbO_3 , а также регулировать тип и количество точечных и комплексных дефектов с локализованными электронами, определяющих величину эффекта фоторефракции. Применяя двойное легирование, когда одна из добавок является “фоторефрактивной”, возможно создавать оптические материалы высокой композиционной однородности с минимальным временем фоторефрактивного отклика и повышенной стойкостью к оптическому повреждению [3–5]. Работы по выращиванию монокристаллов ниобата лития с контролируемым составом примесей, внедряемых в катионную подрешётку, показали возможность снижения эффекта оптического искажения и тем самым повышения порога мощности лазерного излучения при использовании кристалла в качестве активной среды для преобразования частоты излучения. При этом инструментом контроля состояния дефектной структуры решётки и особенностей дипольного упорядочения структурных единиц катионной подрешётки, определяющих нелинейно-оптические свойства кристалла, служили спектры комбинационного рассеяния (КР) света первого и второго порядков. Чем более совершенна структура кристалла, тем менее интенсивным должен быть спектр КР второго порядка. В частности, в спектре КР высокосвершенных кристаллов стехиометрического состава ($[\text{Li}]/[\text{Nb}]=1$) спектр второго порядка должен отсутствовать [5].

Спектры КР кристаллов ниобата лития с двойным легированием изучались в ряде работ [6–20]. В статье [6] представлен спектр КР монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}:\text{Mg}^{2+}$ в диапазоне частот $100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. Наблюдалось перераспределение интенсивности линий КР при изменении концентраций легирующих элементов и проведено отнесение зарегистрированных линий. Статьи [7–9] посвящены анализу влияния изменения концентрации магния на спектр КР конгруэнтных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Ru}:\text{Mg}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009\text{ мол.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Mg}$. Увеличение концентрации магния приводило к росту интенсивности колебаний E -типа симметрии без заметного частотного сдвига. Было показано, что добавление нефоторефрактивных катионов Mg^{2+} в легированный Fe кристалл ниобата лития подавляет фоторефрактивный эффект. При этом в спектре КР при высоких уровнях легирования возникают линии, соответствующие фундаментальным колебаниям решётки A_2 -типа симметрии, запрещённым правилами отбора в спектре КР для пространственной группы симметрии ниобата лития [8–11]. В статье [12] представлены фрагменты спектров КР кристалла $\text{LiNbO}_3[\text{Y}(0.24\text{ мас.}\%)$,

Mg(0.63 мас.%) в области колебаний кислородных октаэдров ($500\text{--}700\text{ см}^{-1}$). Анализ влияния концентрации двойного легирования магнием и гадолинием на спектр КР представлен в [13]. Рост концентрации гадолиния приводит к “сглаживанию” дублета КР, соответствующего фундаментальным колебаниям типа $1A_1(z; TO)$ и $2A_1(z; TO)$, в области $150\text{--}350\text{ см}^{-1}$. При этом замена гадолиния на иттрий в близкой концентрации не вызывает изменений в спектре КР. Исследование спектров КР конгруэнтных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}:\text{Mg}$ представлено в [14]. Изменение концентраций магния и неодима приводит к частотному сдвигу и уширению некоторых линий КР. Показано [15], что при приложении давления до 6.5 ГПа, для линий $2A_1(z; TO)$, $3A_1(z; TO)$, $4E(x, y; TO)$ имеется более резкая зависимость частоты от давления. Добавление магния к кристаллу $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ приводит к существенному росту интенсивности линий КР, в частности, $4A_1(z; LO)$ с частотой 872 см^{-1} , что приводит к усилению излучения с длиной волны 1.54 мкм из кристалла ниобата лития с двойным легированием магнием и эрбием [16]. Изучению влияния отношения $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ на спектр КР монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Ce}:\text{Mn}$ посвящена статья [17]. В [18] анализировался спектр КР кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}^{3+}:\text{Zn}^{2+}$ с различными концентрациями цинка в диапазоне $0\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. В результате было зарегистрировано несколько линий симметрии $A_1(z)$ и $E(x, y)$. Результаты исследований спектров КР системы керамических твёрдых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, характеризующихся обилием концентрационных фазовых переходов, систематизированы в [19]. Было показано, что изменение концентрации Li в диапазоне от 0.03 до 0.16 приводит к перераспределению интенсивности линий КР в диапазоне $10\text{--}400\text{ см}^{-1}$. При этом для фиксированной концентрации натрия увеличение содержания тантала в системе $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ расщепляет низкочастотный максимум КР в дублет и в области $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$ возникают новые спутники КР вследствие концентрационного фазового перехода.

В данной работе ставится задача исследования спектров КР монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{2+}:\text{Ce}^{3+}$. При этом катионы железа Fe^{2+} являются фоторефрактивной добавкой, а катионы церия Ce^{3+} нефоторефрактивной. Монокристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{2+}:\text{Ce}^{3+}$ был выращен в воздушной атмосфере методом Чохральского [20, 21]. Осуществлялось прямое легирование конгруэнтного расплава ($[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0.946$) соответствующими оксидами. Образец представлял собой цилиндр с диаметром 19 мм и высотой 10 мм и имел состав $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{2+}:\text{Ce}^{3+}$ при $[\text{Fe}^{2+}]=0.02$ и $[\text{Ce}^{3+}]=0.03$ мол. %.

Методика эксперимента. Для возбуждения и регистрации спектров КР применялась следующая экспериментальная установка. Источником возбуждающего излучения

служил непрерывный полупроводниковый лазер с длиной волны $\lambda = 785$ нм и мощностью 200 мВт. Использование возбуждающего инфракрасного излучения обеспечивало отсутствие образования фотоиндуцированных оптических искажений (“оптических повреждений”) под действием интенсивного лазерного излучения. Возбуждающее лазерное излучение вводилось в первый канал двухканального световода и фокусировалось после выхода из световода с помощью двух линз на поверхность исследуемого образца вдоль или перпендикулярно полярной оси Z . Фокальная перетяжка находилась в центре исследуемого кристалла. Рассеянный свет собирался теми же линзами в обратном направлении и вводился во второй канал световода. После селективного светофильтра, отсекающего возбуждающее излучение, сигнал КРС попадал на щель миниспектрометра BWS465-785H с многоэлементным приемником, позволяющим регистрировать спектр КР в диапазоне $50\text{--}2850$ cm^{-1} со спектральным разрешением ≈ 3.5 cm^{-1} . В соответствии с тем, что мы использовали 180-градусную геометрию рассеяния, волновой вектор полярных возбуждений, проявляющихся в спектрах комбинационного рассеяния первого порядка, был сравним с волновым вектором возбуждающего излучения: $k_p \approx 2k_{\text{las}} \approx 10^5$ cm^{-1} , т. е. значение его модуля существенно превышало значения для волновых векторов поляритонов, возникающих при малых углах рассеяния.

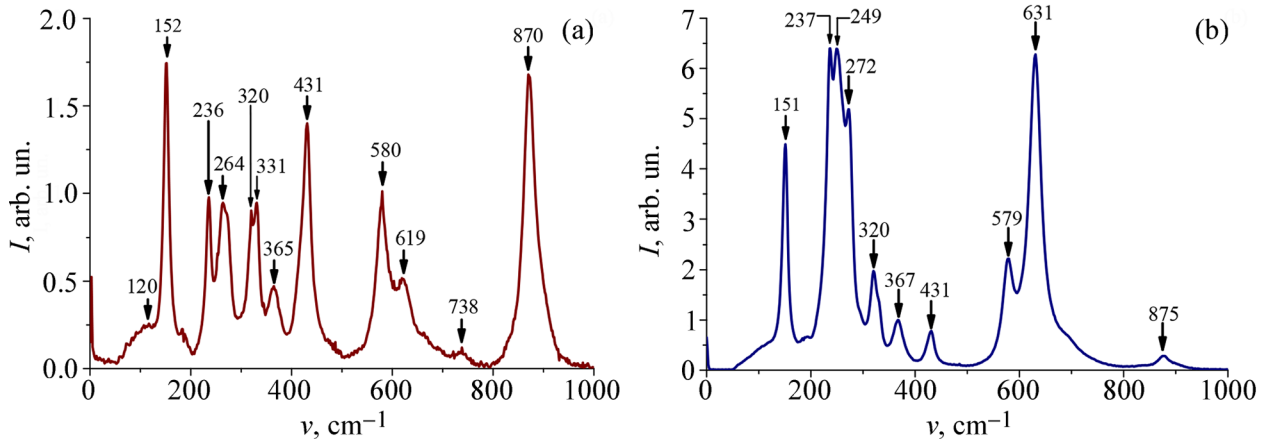


Рис. 1: Спектры комбинационного рассеяния в области фундаментальных мод для 180-градусного рассеяния (обратного рассеяния) $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{2+}:\text{Ce}^{3+}$ с оптической осью Z , ориентированной вдоль (а) направления распространения возбуждающего излучения (геометрия $Z(\text{XX};\text{XY})\bar{Z}$) и перпендикулярно (б) этому направлению (геометрия $X(\text{ZZ};\text{ZY})\bar{X}$).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 показаны зарегистрированные спектры КР исследуемого образца. В этих измерениях использовались следующие геометрии рассеяния: $Z(XX; XY)\bar{Z}$ и $X(ZZ; ZY)\bar{X}$.

Т а б л и ц а 1

Частоты поперечных (TO) и продольных (LO) полярных мод кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{2+}:\text{Ce}^{3+}$, полученные в настоящей работе, и их отнесение с учётом данных [23–26]

| Вдоль оси Z | | | | Поперёк оси Z | | |
|--------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|---------------|--------------------------|--------------------------------------|----------------|
| ν , см^{-1} | [23] | [24] | [25, 26] | ν , см^{-1} | [23] | [24] |
| 152 | $1E(x, y; TO)$ | $1E(x, y; TO)$ | | 151 | $1E(x, y; TO)$ | $1E(x, y; TO)$ |
| 236 | $2E(x, y; TO, LO)$ | $2E(x, y; TO)$ | | 237 | $2E(x, y; TO, LO)$ | $2E(x, y; TO)$ |
| 264 | $3E(x, y; TO)$ ($1A_1(z; LO)$) | $3E(x, y; TO)$ | | 249 | $1A_1(z; TO)$ | |
| 320 | $4E(x, y; TO)$ ($2A_1(z; LO)$) | $4E(x, y; TO)$ | | 272 | | $2A_1(z; TO)$ |
| 331 | | $3A_1(z; TO)$ | $3A_1(z; TO)$ | 320 | $4E(x, y; TO)$ | $4E(x, y; TO)$ |
| 365 | $5E(x, y; TO, LO)$ | $6E(x, y; TO)$ | | 367 | $5E(x, y; LO)$ ($6E(x, y; TO)$) | $6E(x, y; TO)$ |
| 431 | $7E(x, y; TO)$ ($3A_1(z; LO)$) | $7E(x, y; TO)$ | | 431 | $6E(x, y; LO)$ ($7E(x, y; TO)$) | $7E(x, y; TO)$ |
| 580 | $8E(x, y; TO)$ | $8E(x, y; TO)$ | | 579 | $8E(x, y; TO)$ | $8E(x, y; TO)$ |
| 619 | | $A_1(z; TO) +$ $E(x, y; LO)$ | | 631 | $4A_1(z; TO)$ | $4A_1(z; TO)$ |
| 738 | | $9E(x, y; TO)$ | | | | |
| 870 | $4A_1(z; LO)$ | | | 875 | $4A_1(z; LO)$ ($9E(x, y; LO)$) | |

Как видно из рис. 1 и табл. 1, в зарегистрированных спектрах КР присутствуют интенсивные сателлиты $1A_1(z)$, $2A_1(z)$, $3A_1(z)$ и $4A_1(z)$, соответствующие продольным полярным модам с поляризацией вдоль оси Z. Кроме того, в соответствии с видом тензора КР [22], при этой же геометрии возможно проявление дважды вырожденных поперечных $E(x, y)$ -колебаний. В спектре КР монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{2+}:\text{Ce}^{3+}$ в геометрии $Z(XX; XY)\bar{Z}$ обнаруживается пик с максимумом при 619 см^{-1} , отсутствующий в нелегированном кристалле, а также малоинтенсивная широкая линия в области 120 см^{-1} , соответствующая двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю [5]. Проявление широкого малоинтенсивного максимума в области 120 см^{-1} в спектре КР ниобата лития свидетельствует о сильном ангармо-

ничном взаимодействии наиболее низкочастотных фундаментальных мод $A_1(TO)$ типа симметрии с акустическим континуумом, что может быть обусловлено существенным отклонением состава легированного кристалла от конгруэнтного состава (уменьшением величины $[Li]/[Nb]$). Этот факт свидетельствует об увеличении в легированных кристаллах (по сравнению с номинально чистым конгруэнтным кристаллом) концентрации точечных дефектов Nb_{Li} , являющихся глубокими ловушками электронов, ответственными за эффект фоторефракции.

В таблице 1 приведены значения всех измеренных в данной работе и известных из литературы частот основных полярных мод кристалла ниобата лития. Для некоторых зарегистрированных линий КР имеется альтернативное отнесение, представленное в скобках. Как видно из этой таблицы, наблюдаются существенные различия частот для поперечных и продольных мод, что характерно для полярных колебаний в нецентросимметричных кристаллах.

Выводы. Впервые зарегистрированы спектры КР в геометрии обратного рассеяния в кристаллах ниобата лития с двойным легированием железом и церием и дана их интерпретация. В спектрах исследованного кристалла обнаружена малоинтенсивная широкая линия в области 120 см^{-1} , соответствующая двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю. Проявление этого максимума в спектре КР ниобата лития свидетельствует о сильном ангармоничном взаимодействии наиболее низкочастотных фундаментальных мод $A_1(TO)$ типа симметрии с акустическим континуумом. Этот факт свидетельствует также об увеличении в легированных кристаллах (по сравнению с номинально чистым конгруэнтным кристаллом) концентрации точечных дефектов Nb_{Li} , ответственных за эффект фоторефракции. Поскольку в спектре КР стехиометрического кристалла ($[Li]/[Nb]=1$) максимум с частотой 120 см^{-1} отсутствует, то по интенсивности этого максимума можно оценивать величину ($[Li]/[Nb]$) в легированных кристаллах ниобата лития.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и БРФФИ (грант № 20-52-04001 Бел_мол_а).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] M. Lines, A. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979).
- [2] Ю. С. Кузьминов, *Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития* (М., Наука, 1987).

- [3] T. Volk, M. Wohlecke, *Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching* (Springer, Berlin, 2008).
- [4] M. N. Palatnikov, N. V. Sidorov, *Some fundamental points of technology of lithium niobate and lithium tantalite single crystals. Oxide electronics and functional properties of transition metal oxides*. Chapter II. USA: NOVA Science Publishers, 2014. P. 31–168.
- [5] Н. В. Сидоров, Т. Р. Волк, Б. Н. Маврин, В. Т. Калинин, *Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны* (М., Наука, 2003).
- [6] J. Liu, A. Liu, Y. Chen, et al., *Phys. B: Condens. Matter* **624**, 413419 (2022). DOI: 10.1016/j.physb.2021.413419.
- [7] M. K. R. Rahman, B. Riscob, R. Bhatt, et al., *ACS Omega* **6**(16), 10807 (2021). DOI: 10.1021/acsomega.1c00452.
- [8] Н. В. Сидоров, Н. А. Теплякова, Л. А. Бобрева и др., *Журнал прикладной спектроскопии* **87**(3), 418 (2020). DOI: 10.1007/s10812-020-01023-0.
- [9] Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, *Оптика и спектроскопия* **121**(6), 907 (2016). DOI: 10.1134/S0030400X16120225.
- [10] Н. В. Сидоров, А. А. Габаин, А. А. Яничев и др., *Оптика и спектроскопия* **118**(2), 283 (2015). DOI: 10.1134/S0030400X15020186.
- [11] Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, А. А. Крук и др., *Оптика и спектроскопия* **116**(2), 298 (2014). DOI: 10.1134/S0030400X14020234.
- [12] Н. В. Сидоров, А. А. Яничев, П. Г. Чуфырев и др., *Журнал прикладной спектроскопии* **77**(1), 119 (2010). DOI: 10.1007/s10812-010-9300-1.
- [13] Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, Н. Н. Мельник и др., *Оптика и спектроскопия* **92**(5), 780 (2002). DOI: 10.1134/1.1481137.
- [14] R. Quispe-Siccha, E. V. Mejia-Uriarte, M. Villagrán-Muniz, et al., *J. Phys. Condens. Matter* **21**(14), 145401 (2009). DOI: 10.1088/0953-8984/21/14/145401.
- [15] M. R. Tejerina, K. Pereira da Silva, A. R. Goñi, G. A. Torchia, *Opt. Mater.* **36**(2), 581 (2013). DOI: 10.1016/j.optmat.2013.10.030.
- [16] P. X. Zhang, J. G. Yin, L. H. Zhang, et al., *Opt. Mater.* **36**(12), 1986 (2014). DOI: 10.1016/j.optmat.2014.01.033.
- [17] M. Wang, Y. L. Wang, R. Wang, *Appl. Mech. Mater.* **395-396**, 33 (2013). DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.395-396.33.
- [18] J. Y. Her, H. J. Lee, D. H. Yoon, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* **19**(1), 11 (2009).
- [19] Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, Н. А. Теплякова, В. Т. Калинин, *Сегнетоэлектрические твердые растворы $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$. Синтез, структура, свойства* (М., Наука, 2015).
- [20] М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, И. В. Бирюкова и др., *Перспективные материалы*, № 2, 93 (2011).

- [21] M. N. Palatnikov, N. V. Sidorov, A. A. Yanichev, et al., *Ferroelectrics* **462**(1), 80 (2014). DOI: 10.1080/00150193.2014.890881.
- [22] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, S. P. S. Porto, *J. Raman Spectrosc.* **10**(1), 253 (1981). DOI: 10.1002/jrs.1250100152.
- [23] S. Margueron, A. Bartasyte, A. M. Glazer, et al., *J. Appl. Phys.* **111**(10), 104105 (2012). DOI: 10.1063/1.4716001.
- [24] B. A. Nogueira, A. Milani, C. Castiglioni, R. Fausto, *J. Raman Spectrosc.* **52**(5), 995 (2021). DOI: 10.1002/jrs.6091.
- [25] M. Friedrich, A. Riefer, S. Sanna, et al., *J. Phys. Condens. Matter* **27**(38), 385402 (2015). DOI: 10.1088/0953-8984/27/38/385402.
- [26] M.-L. Hu, C.-T. Chia, J. Y. Chang, et al., *Mater. Chem. Phys.* **78**(2), 358 (2002). DOI: 10.1016/S0254-0584(02)00015-9.

Поступила в редакцию 7 февраля 2022 г.

После доработки 18 февраля 2022 г.

Принята к публикации 22 февраля 2022 г.