

# Влияние дефектов структуры на оптические свойства монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$

Г.Х.Китаева, К.А.Кузнецов, И.И.Наумова, А.Н.Пенин

*Проведен сравнительный анализ зависимостей показателя преломления монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  от концентрации Mg в видимом и ИК диапазонах области прозрачности. Результаты измерений на длинах волн, больших 4 мкм, свидетельствуют о четырехступенчатом механизме включения примеси Mg в структуру кристалла  $\text{LiNbO}_3$  в диапазоне молярных концентраций Mg от нуля до 7.1%. Обнаруженные в области прозрачности кристалла в диапазонах 1–2 мкм и 2.8–3.5 мкм участки спектральных зависимостей с резонансным поведением интерпретируются как вклады от поляронных состояний. Показано, что резонанс в диапазоне 1–2 мкм значительно усиливается в кристаллах с молярной концентрацией Mg выше 5.1%.*

**Ключевые слова:** ниобат лития, дефекты структуры, спонтанное параметрическое рассеяние света, полярон.

## Введение

Общезвестна уникальность кристалла  $\text{LiNbO}_3$  – центра притяжения интересов специалистов самых разных, часто пересекающихся направлений нелинейной оптики, квантовой электроники, физики твердого тела. Он по-прежнему является одним из лучших материалов для преобразования частоты лазерного излучения (благодаря высокой нелинейной восприимчивости и возможности осуществления квазисинхронных процессов [1]), используется в электрооптике [2], перспективен для объемной записи информации [3] и т. п.

Даже номинально чистые кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  различаются по химическому составу (отношение числа атомов лития к числу атомов ниобия  $R \equiv [\text{Li}]/[\text{Nb}]$  может варьироваться от 0.8 до 1.0 и более), что приводит к высокой концентрации дефектов самых разных типов [4, 5]. Кроме того, номинально чистые кристаллы обладают фоторефрактивными свойствами, приводящими к значительному изменению оптических характеристик под действием мощного лазерного излучения, и для подавления фоторефракции в расплавы, из которых выращиваются кристаллы, добавляют примеси некоторых химических элементов, например Mg, Sc, Zn или In [6]. Напротив, использование таких примесей как Fe, Cu способствует усилению фоторефракции [7]. Взаимодействие примесей с собственными дефектами делает структуру реальных кристаллов крайне сложной, а конкретный ход дисперсионных зависимостей оптических параметров практически непредсказуем.

Как правило, исследования дисперсионных характеристик кристаллов ниобата лития проводятся в видимом диапазоне спектра [8]. Целью настоящей работы является исследование дисперсии показателя преломления монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  во всей области прозрачности.

Помимо очевидных практических приложений, например для расчетов синхронизма при преобразовании частоты в широком диапазоне частот, полученные данные позволяют выявить динамику изменения дефектов структуры по мере увеличения степени легирования.

## 1. Эксперимент

### 1.1. Образцы

Исследованные образцы монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  были выращены методом Чохральского из расплава, по составу близкого к конгруэнтному ( $R = 0.942$ ), молярная концентрация легирующей примеси MgO варьировалась от нуля до ~7%. Концентрация магния в кристаллах измерялась методами дисперсионного рентгеновского микроанализа и флуоресцентного рентгеновского спектрального анализа. Как показали относительные измерения, неоднородность распределения концентрации примеси по объему в образцах составляла  $\pm 0.01 - 0.03\%$ . Однако абсолютная погрешность определения средней по образцу концентрации примеси  $C_{\text{Mg}}$  была существенно выше и для ряда кристаллов доходила до  $\pm 0.4\%$ .

### 1.2. Измерение $n_o$ и $n_e$ в видимом диапазоне

Измерения показателей преломления для обыкновенно и необыкновенно поляризованных волн  $n_o$  и  $n_e$  в видимом диапазоне спектра проводились методом наименьшего угла отклонения призмы с помощью гониометра Г-5. Абсолютная погрешность измерения показателя преломления составляла примерно  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ . В табл.1 представлены результаты измерения  $n_o$  и  $n_e$  для ряда длин волн, а в табл.2 – константы Селмейера  $A, B, C, D$ . Показатели преломления, вычисленные по формулам Селмейера

$$n_{o,e}^2 = A_{o,e} - \frac{B_{o,e}}{C_{o,e} - \lambda^2} - D_{o,e}\lambda^2, \quad (1)$$

где  $\lambda$  – длина волны в нанометрах, отличаются от измеренных менее чем на  $\pm 4 \cdot 10^{-4}$ .

Табл.1. Измеренные показатели преломления  $n_o$  и  $n_e$ .

Длина волны (нм)	Поляризация	Молярная концентрация примеси Mg (%)				
		0	4.4±0.1	5.1±0.1*	6.1±0.2*	7.1±0.2
435.8	o	2.3931	2.3876	2.3863	2.3812	2.3786
	e	2.2926	2.2786	2.2802	2.2795	2.2789
476.5	o	2.3575	–	2.3506	2.3457	2.3434
	e	2.2626	–	2.2503	2.2492	2.2494
488	o	2.349	–	2.3426	2.3377	2.3353
	e	2.2554	–	2.2436	2.2424	2.2426
496.5	o	2.3434	–	2.3371	2.3322	2.3298
	e	2.2508	–	2.239	2.2378	2.238
501.7	o	2.3401	–	2.3339	2.3291	2.3268
	e	2.2478	–	2.2363	2.2351	2.2354
532	o	2.3238	–	2.3176	2.3129	2.3105
	e	2.2338	–	2.2226	2.2214	2.2217
546.1	o	2.3167	2.3124	2.3111	2.3065	2.3041
	e	2.2278	2.2161	2.2172	2.2161	2.2161
577	o	2.3042	2.2992	2.2989	2.2943	2.2918
	e	2.2171	2.2056	2.2068	2.2057	2.2057
579	o	2.3034	2.2987	2.2982	2.2936	2.2911
	e	2.2165	2.205	2.2062	2.2051	2.205
632.8	o	2.2872	2.2821	2.2817	2.2772	2.2748
	e	2.2028	2.1909	2.1922	2.1914	2.1909
1064	o	2.2319	–	2.2276	2.2237	–
	e	2.1539	–	2.1463	2.1458	–

\*Эти данные уже приводились нами в [9], однако тогда была известна только концентрация примеси MgO в исходных расплавах.

Табл.2. Измеренные константы Селлмейера  $A, B, C, D$ .

Молярная концентрация примеси Mg (%)	Поляризация	$A$	$B (10^4)$	$C (10^4)$	$D (10^{-8})$
0	o	5.1119	7.9785	7.2039	31.814
	e	4.6622	8.3052	5.6072	13.468
4.4 ± 0.1	o	4.8613	12.4489	4.1701	0.26404
	e	4.5176	10.2295	3.8244	3.446·10 <sup>-5</sup>
5.1 ± 0.1	o	4.9017	11.228	4.9656	3.9636
	e	4.5562	9.2477	4.7392	3.0468
5.7 ± 0.4	o	4.8653	12.1942	3.9672	2.2469
	e	4.5777	8.5685	5.2882	4.5927
6.1 ± 0.2	o	4.8853	11.0339	5.0611	3.7461
	e	4.5667	8.7092	5.3129	3.7905
7.1 ± 0.2	o	4.8452	11.754	4.5396	0.44963
	e	4.5401	9.6132	4.3931	2.3567

### 1.3. Измерение $n_o$ в диапазоне 1.06–1.25 мкм

Дисперсия показателя преломления кристаллов в ближней ИК области спектра измерялась с помощью ГВГ излучения YAG:Nd-лазера на длине волны 1.06 мкм и перестраиваемого лазера на основе кристалла LiF:F<sub>2</sub><sup>-</sup> на длинах волн 1.133 и 1.246 мкм. С помощью соотношений, следующих из условий пространственного синхронизма для взаимодействия ооо-типа, определялись угол между плоскостью входной грани и оптической осью

Табл.3. Измеренные показатели преломления  $n_o$ .

Длина волны (нм)	Поляризация	Молярная концентрация примеси Mg (%)					
		0	4.4±0.1	5.1±0.1	5.7±0.4	6.1±0.2	7.1±0.2
1064	o	–	2.2281	2.2277	2.2250	2.2231	2.2222
1133.4	o	2.229	2.2244	2.2238	2.2216	2.2193	2.2183
1246	o	2.2206	–	–	–	–	–

каждого прямоугольного образца, угол синхронизма и обыкновенные показатели преломления  $n_o(\lambda)$  на длинах волн накачки  $\lambda$ . Показатели преломления  $n_o(\lambda/2)$  и  $n_e(\lambda/2)$  рассчитывались по формулам Селлмейера (1) для видимого диапазона.

В табл.3 приведены  $n_o$ , измеренные с погрешностью порядка  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ . Для кристаллов с концентрацией магния 5.1 и 6.1 % на длине волны 1.064 мкм  $n_o$  измерялись также методом призмы (см.табл.1). Результаты измерений двумя методами в пределах суммарной погрешности хорошо совпадают друг с другом.

### 1.4. Измерение $n_o$ в диапазоне 2–5 мкм

Измерения дисперсионных зависимостей кристаллов в более длинноволновой области спектра (табл.4) проводились по стандартной методике спектроскопии спонтанного параметрического рассеяния света, описанной, например, в работе [10]. В качестве накачки использовалось излучение аргонового лазера на длине волны 488 нм. Мощность излучения лазера составляла примерно 500 мВт. Погрешность измерений  $n_o$  в спектральном диапазоне 2–5 мкм менялась в пределах  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$  –  $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ , увеличиваясь с ростом длины волны измерения.

## 2. Анализ концентрационных зависимостей

При анализе влияния легирующей примеси на оптические свойства LiNbO<sub>3</sub>:Mg воспользуемся разностной методикой, обеспечивающей большую чувствительность к малым изменениям величин. В области прозрачности кристаллов разность  $\delta_{o,e}(C_{Mg}, \lambda) \equiv n_{o,e}^2(C_{Mg}, \lambda) - n_{o,e}^2(0, \lambda)$  характеризует различие действительных частей диэлектрических проницаемостей легированного и номинально чистого кристаллов. При известной точности измерения показателей преломления даже достаточно малое изменение спектральных зависимостей  $n_{o,e}$ , связанное с легированием (небольшое изменение сил осцилляторов фундаментальных резонансов среды, появление новых резонансов, обусловленных примесями), может явным образом сказаться на дисперсии  $\delta_{o,e}(\lambda)$  кристалла. Концентра-

Табл.4. Измеренные показатели преломления  $n_o$ .

Длина волны (мкм)	Поляризация	Молярная концентрация примеси Mg (%)					
		0	4.4±0.1	5.1±0.1	5.7±0.4	6.1±0.2	7.1±0.2
2.124	o	2.1937	2.1910	2.1841	2.1805	2.1798	2.1810
2.241	o	2.1869	2.1831	2.1807	2.1769	2.1752	2.1769
2.348	o	2.1825	2.1827	2.1772	2.1732	2.1713	2.1737
2.596	o	2.1710	2.1731	2.1659	2.1619	2.1625	2.1627
2.802	o	2.1593	2.1643	2.1582	2.1545	2.1525	2.1534
3.050	o	2.1471	2.1482	2.1482	2.1423	2.1413	2.1409
3.359	o	2.1341	2.1335	2.1336	2.1265	2.1244	2.1269
3.759	o	2.1097	2.1158	2.1127	2.1061	2.1013	2.1053
4.296	o	2.069	2.074	2.078	2.070	2.065	2.069
4.927	o	2.018	2.018	2.033	2.018	2.010	2.015

ционные зависимости  $\delta_{o,e}(C_{Mg})$  на фиксированных длинах волн  $\lambda$  также несут информацию об изменениях динамических параметров кристалла и характера перестройки дефектов структуры.

Основываясь на осцилляторной модели, в области прозрачности дисперсию  $n^2(\lambda)$  (как для о-поляризованной, так и для е-поляризованной волны; в этом разделе для краткости пару индексов поляризации у всех коэффициентов мы опускаем) можно представить в следующем виде:

$$n^2(\lambda) = A_{UV} + \sum_{iel} \frac{A_{iel}}{\lambda_{iel}^{-2} - \lambda^{-2}} + \sum_{iph} \frac{A_{iph}}{\lambda_{iph}^{-2} - \lambda^{-2}}, \quad (2)$$

где слагаемое  $A_{UV}$  соответствует вкладу плазмонов далекого УФ диапазона, суммирование во втором слагаемом проводится по всем осцилляторам  $iel$ , описывающим вклад от электронных возбуждений, суммирование в третьем слагаемом – по всем дипольно-активным фоновым модам  $iph$ .

Коэффициенты  $A_{iph}$  и  $\lambda_{iph}$  суть силы осцилляторов и резонансные длины волн фононов, коэффициенты  $A_{iel}$  и  $\lambda_{iel}$  – соответствующие параметры электронных резонансов. Как электронные, так и фононные резонансы могут быть отнесены к определенным ионам кристаллической решетки: ионам идеальной структуры, дефектам структуры номинально чистого кристалла или ионам легирующей примеси. В простейшем приближении собственные длины волн от концентрации не зависят, тогда как все силы осцилляторов пропорциональны концентрациям соответствующих ионов:  $A_{iph,el} = a_{iph,el} C_j$ .

Как правило, вклады от ионов примеси и дефектов структуры в выражение для полной диэлектрической проницаемости (2) пренебрежимо малы. Однако при вычитании из (2) такой же зависимости, взятой для нелегированного кристалла, исчезает вклад от ионов, концентрация которых не меняется при изменении степени легирования. Вследствие этого в осцилляторной зависимости  $\delta(\lambda)$  остаются только члены с силами осцилляторов, зависящими от концентрации примеси.

Согласно существующим кристаллографическим моделям [11–13], при легировании  $LiNbO_3$  ионами Mg могут измениться концентрации ионов Li и Nb, находящихся в узлах идеальной структуры ( $Li_{Li}$  и  $Nb_{Nb}$ ), концентрации ионов Nb, расположенных на местах Li ( $Nb_{Li}$ ), и ионов Mg в узлах решетки Li ( $Mg_{Li}$ ) или в узлах решетки Nb ( $Mg_{Nb}$ ). Это означает, что выражение для  $\delta(C_{Mg}, \lambda)$  может быть представлено в виде

$$\delta(C_{Mg}, \lambda) = f_{Mg_{Li}}(\lambda) C_{Mg_{Li}}(C_{Mg}) + f_{Mg_{Nb}}(\lambda) C_{Mg_{Nb}}(C_{Mg}) + f_{Nb_{Li}}(\lambda) [C_{Nb_{Li}}(C_{Mg}) - C_{Nb_{Li}}(0)] + f_{Li_{Li}}(\lambda) [C_{Li_{Li}}(C_{Mg}) - C_{Li_{Li}}(0)] + f_{Nb_{Nb}}(\lambda) [C_{Nb_{Nb}}(C_{Mg}) - C_{Nb_{Nb}}(0)],$$

где

$$f_j(\lambda) = \sum_{iel} \frac{a_{iel}^j}{\lambda_{iel}^j - \lambda^{-2}} + \sum_{iph} \frac{a_{iph}^j}{\lambda_{iph}^j - \lambda^{-2}}; \quad (4)$$

$j = Li_{Li}, Nb_{Nb}, Nb_{Li}, Mg_{Li}, Mg_{Nb}$ ;  $C_j$  – концентрация соответствующих ионов; индексы  $iel^j$  и  $iph^j$  относятся к тем электронным и решеточным модам, в которых задействованы ионы  $j$ .

Таким образом, исследование дисперсионных зависимостей  $\delta(\lambda)$  кристаллов с различной концентрацией Mg позволяет выявить изменение параметров слабых резонансов с собственными длинами волн  $\lambda_{iel}^j$  и  $\lambda_{iph}^j$ , а исследование зависимостей  $\delta(C_{Mg})$  на фиксированных длинах волн в различных частотных диапазонах – изменение концентрации дефектов и механизм вхождения примеси.

В выражении (3) коэффициенты типа  $C_j(C_{Mg}) - C_j(0)$ , зависящие от концентрации, могут расти с ростом концентрации Mg, если растет число ионов данного типа при легировании, или, наоборот, уменьшаться, если эти ионы освобождают соответствующие узлы решетки. При положительном характере дисперсии среды  $n^2(\lambda)$  силы осцилляторов  $A_{iph,el}$  и соответствующие коэффициенты пропорциональности  $a_{ij}^j$  положительны.

Итак, если с ростом степени легирования растет концентрация ионов какого-то типа, то соответствующий вклад в  $\delta(C_{Mg})$  от фоновых возбуждений в области  $\lambda_{iel} < \lambda < \lambda_{iph}$  должен приводить к уменьшению  $\delta(C_{Mg})$ , а вклад от электронных УФ резонансов – к росту  $\delta(C_{Mg})$  по мере легирования. Если же концентрация ионов на соответствующих местах падает, то ситуация меняется на противоположную: ИК колебания обеспечивают рост, а УФ колебания – спад  $\delta(C_{Mg})$ . Итоговая картина в общем случае есть результат сложения нескольких подобных процессов, причем соотношение вкладов зависит от длины волны наблюдения.

Проведенное рассмотрение не учитывает возможного появления дополнительных резонансов в области прозрачности кристалла. Будучи мало заметными на фоне дисперсии полного отклика среды (2), такие резонансы могут проявляться в разностных спектрах  $\delta(\lambda)$ .

### 2.1. Дисперсионные зависимости $\delta_o(\lambda)$ кристаллов с разной концентрацией Mg

На рис. 1 собраны результаты измерения дисперсионных зависимостей  $\delta_o(\lambda)$  кристаллов с разным содержанием Mg в видимом и ИК диапазонах спектра. Привлекает

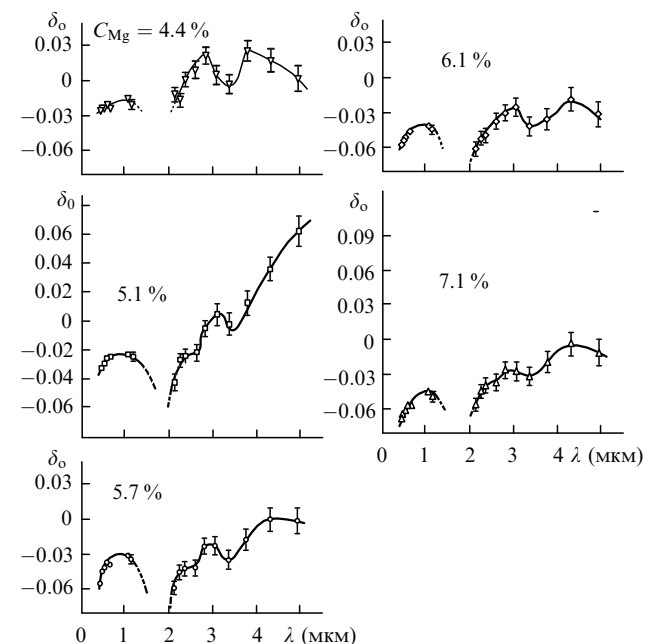


Рис.1. Дисперсия  $\delta_o = n_o^2(C_{Mg}, \lambda) - n_o^2(0, \lambda)$  для  $LiNbO_3$  при разных концентрациях легирующей примеси Mg.

внимание немонотонный ход ряда кривых в спектральных областях 1–2 мкм и 2.8–3.5 мкм. При этом изменение наклона кривых дисперсии в области 2.8–3.5 мкм наблюдается для всех легированных кристаллов, а в области 1–2 мкм оно имеет место только для кристаллов с высокой концентрацией примеси и отсутствует для кристаллов с  $C_{\text{Mg}} < 5.1\%$ . К сожалению, на рис.1 в спектральных диапазонах 0.6–1 мкм и 1.25–2 мкм нет экспериментальных точек, однако о наличии резонансного поведения свидетельствует вид зависимости  $\delta_o(\lambda)$  в приграничных областях.

Обнаруженное в области 1–2 мкм резонансное поведение кривых согласуется с результатами измерений поглощения, приведенного в кристаллах ниобата лития при химическом восстановлении, рентгеновском облучении или двухфотонном поглощении [5, 13–17]. В спектрах однофотонного поглощения таких кристаллов наблюдаются широкие полосы с центрами на  $\lambda \sim 0.5$  и  $\sim 0.76$  мкм; если же концентрация Mg выше пороговой концентрации  $C_{\text{th}}$ , то появляется дополнительная полоса с центром на  $\lambda \sim 1.2$  мкм.

Пороговой концентрацией Mg принято считать концентрацию  $C_{\text{th}}$ , выше которой происходит почти полное подавление фоторефракции, в то время как при  $C_{\text{Mg}} < C_{\text{th}}$  кристалл еще обладает слабыми фоторефрактивными свойствами. Согласно имеющимся представлениям [16], фоторефрактивные свойства номинально чистого ниобата лития с нестехиометрическим составом связаны с наличием ионов Nb на местах Li-вакансий ( $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ). Большинство современных моделей дефектной структуры ниобата лития и механизмов вхождения в нее примесей [11–13, 16] сходятся на том, что по мере роста концентрации Mg в области  $C_{\text{Mg}} < C_{\text{th}}$  ионы Mg постепенно вытесняют ионы Nb с Li-вакансий. При  $C_{\text{Mg}} = C_{\text{th}}$  исчезают все дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и кристалл теряет фоторефрактивные свойства.

Полоса поглощения в районе 0.76 мкм связывается с наличием поляронов малого радиуса, локализованных на дефектах структуры  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  [13], полоса в районе 0.5 мкм объясняется наличием биполяронов, локализованных на соседних ионах  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и  $\text{Nb}_{\text{Nb}}$  [13, 16]. Обе полосы должны исчезать вместе с  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  при превышении  $C_{\text{Mg}}$  пороговой концентрации  $C_{\text{th}}$ . В [16] полоса поглощения в районе 1.2 мкм, появляющаяся при  $C_{\text{Mg}} > C_{\text{th}}$ , отнесена к поляронам, локализованным на ионах  $\text{Nb}_{\text{Nb}}$ .

Как видно из наших измерений, в спектрах действительной части диэлектрической проницаемости в области 1–2 мкм существуют резонансы с такой же зависимостью от концентрации, как и у указанных полос поглощения. В этой области дисперсионная кривая  $\delta_o(\lambda)$  кристаллов с концентрацией примеси  $C_{\text{Mg}} = 4.4\%$  почти горизонтальна, а для объяснения поведения остальных кривых необходимо предположить наличие ее глубокого минимума. Общий ход дисперсионных кривых кристаллов с концентрацией примеси, превышающей  $C_{\text{th}}$ , свидетельствует о наличии широкой резонансной полосы.

По-видимому, значительно более слабая резонансная полоса присутствует и в спектре кристалла с допороговой концентрацией Mg. Если это тот самый поляронный резонанс, который наблюдался ранее в спектрах поглощения восстановленных или облученных кристаллов [17], то резонансное поведение  $\delta_o(C_{\text{Mg}}, \lambda)$  должно проявляться не из-за особенностей дисперсионной зависимости  $n_o^2(0, \lambda)$  номинально чистого кристалла, а из-за наличия резонансной полосы в спектре легированного кристалла.

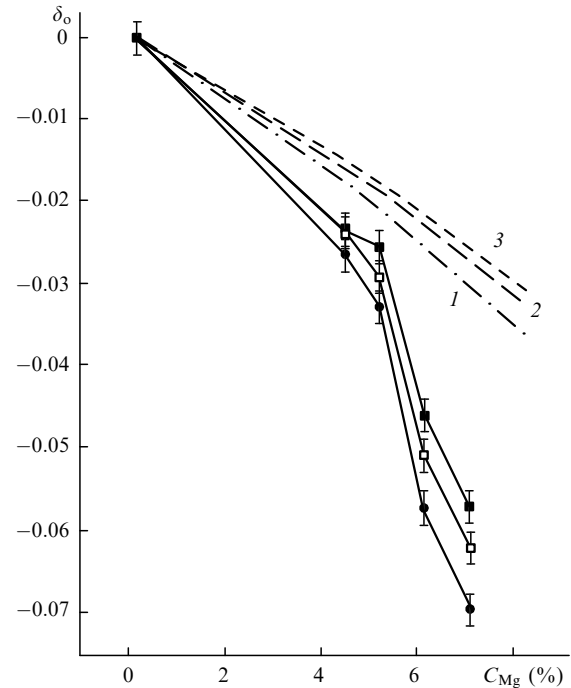


Рис.2. Измеренные (точки) и рассчитанные по обобщенной формуле Селлмейера [18] (штриховые и штрих-пунктирные линии) зависимости  $\delta_o$  для  $\text{LiNbO}_3$  от концентрации Mg при  $\lambda = 0.4358$  (●, 1),  $0.532$  (□, 2) и  $0.6328$  мкм (■, 3).

Согласно экспериментальным данным, зависимость  $\delta_o(C_{\text{Mg}}, \lambda)$  в области резонанса имеет отрицательный характер. Это означает, что соответствующий резонанс диэлектрической проницаемости кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  имеет также отрицательный характер.

Вопрос о природе наблюдаемой полосы в районе 2.8–3.5 мкм остается открытым. В литературе имеются сведения о качественном изменении спектров поглощения в области колебаний групп OH при изменении  $C_{\text{Mg}}$  в припороговой области [13, 15, 16]. Однако наблюдаемые полосы существенно шире фоновых резонансов и качественно не меняются при переходе через  $C_{\text{th}}$ .

## 2.2. Концентрационные зависимости $\delta_o(C_{\text{Mg}})$ и $\delta_e(C_{\text{Mg}})$ в видимом диапазоне

На рис.2 и 3 приведены концентрационные зависимости  $\delta_o(C_{\text{Mg}})$  и  $\delta_e(C_{\text{Mg}})$  на различных фиксированных длинах волн в видимом диапазоне спектра. Прерывистые линии соответствуют аналогичным зависимостям, рассчитанным по предложенной в [18] обобщенной формуле Селлмейера. В работе [18] была выведена обобщенная формула на основании экспериментальных данных авторов о дисперсии кристаллов с различной концентрацией Mg и упрощенных модельных представлений о структурных изменениях при легировании.

В основе расчета лежат предположения о том, что в беспримесном  $\text{LiNbO}_3$  существуют только вакансии в узлах решетки Li. По мере роста концентрации Mg в допороговой области  $C_{\text{Mg}} < C_{\text{th}}$  ионы примеси вытесняют ионы  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . При этом пропорционально растет сила осциллятора электронного резонанса, связанного с  $\text{Mg}_{\text{Li}}$ , а сила осциллятора резонанса, связанного с  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , сначала линейно убывает, а по достижении пороговой концентрации  $C_{\text{th}}$  становится равной нулю. На втором этапе, при  $C_{\text{Mg}} > C_{\text{th}}$ , остается только вклад в  $\delta_{o,e}(C_{\text{Mg}})$  электронного резонанса, связанного с  $\text{Mg}_{\text{Li}}$ . Этот вклад продол-

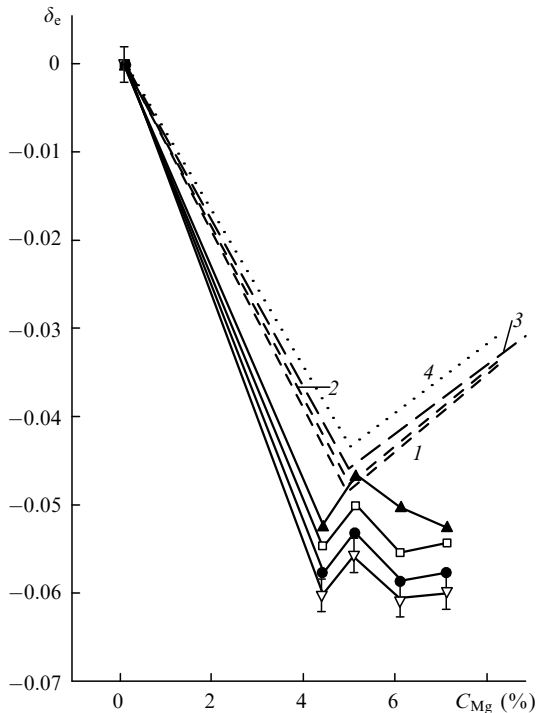


Рис.3. Измеренные (точки) и рассчитанные по обобщенной формуле Селлмейера [18] (штриховые и пунктирные линии) зависимости  $\delta_c = n_c^2(C_{Mg}, \lambda) - n_c^2(0, \lambda)$  для  $\text{LiNbO}_3$  от концентрации Mg при  $\lambda = 0.4765$  ( $\nabla$ , 1), 0.4965 ( $\bullet$ , 2), 0.532 ( $\square$ , 3) и 0.6328 мкм ( $\blacktriangle$ , 4).

жает расти пропорционально  $C_{Mg}$ . При этом не учитываются возможные изменения в узлах Nb, а также изменения концентрации  $\text{Li}_{Li}$ . Такая модель определяет кусочно-линейный характер изменения  $\delta_{o,c}(C_{Mg})$  с единственным изломом в точке  $C_{Mg} = C_{th}$ .

Как видно из рис.2, ход кривых для о-поляризованного электромагнитного излучения качественно хорошо согласуется с предсказываемым обобщенной формулой Селлмейера. Изменение наклона линейных зависимостей обыкновенного показателя преломления происходит при концентрации  $C_{Mg} \approx 5\%$ , указанной в [18] в качестве пороговой концентрации  $C_{th}$  для конгруэнтного кристалла. Отклонение же полученных данных от расчетных, в принципе, находится в пределах суммарной погрешности эксперимента, составившей в [18]  $1.3 \cdot 10^{-3}$  при измерении  $n_{o,c}$ . Однако в случае необыкновенного показателя преломления наши данные даже качественно довольно сильно расходятся с расчетными. Как видно из рис.3, полученные нами зависимости имеют как минимум два, а в коротковолновой области – три излома, в которых меняется наклон зависимостей.

### 2.3. Концентрационные зависимости $\delta_o(C_{Mg})$ в ИК диапазоне

На рис.4 представлены концентрационные зависимости  $\delta_o(C_{Mg})$  для о-поляризованных волн в различных участках области прозрачности кристалла. Для сравнения приведены также две характерные концентрационные зависимости  $\delta_o(C_{Mg})$  в видимом диапазоне. Видно, что по мере роста длины волны характер зависимостей  $\delta_o(C_{Mg})$  усложняется. Начиная с  $\lambda \approx 4$  мкм становится заметным, что функции  $\delta_o(C_{Mg})$  претерпевают три излома при изменении  $C_{Mg}$ . В видимом диапазоне четырехступенчатый характер изменения зависимостей  $\delta_c(C_{Mg})$  для е-поляризованных волн проявляется при приближе-

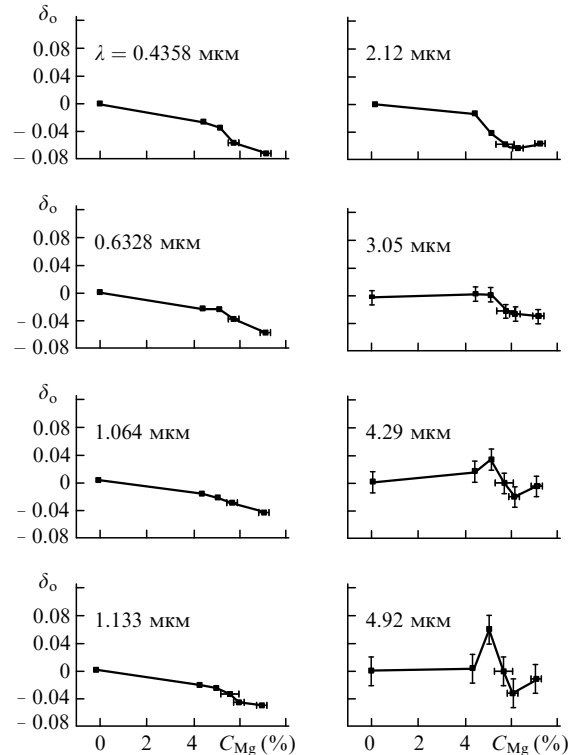


Рис.4. Зависимости  $\delta_o$  для  $\text{LiNbO}_3$  от концентрации Mg на разных длинах волн в видимом и ИК диапазонах спектра.

нию к УФ резонансам среды (см. рис.3), в ИК части области прозрачности изменения  $\delta_o(C_{Mg})$  имеют тот же характер при приближении к ИК резонансам.

Ясно, что изменение концентрационных зависимостей  $\delta_o(C_{Mg})$  по мере нарастания длины волны в ИК диапазоне связано с усилением влияния полярных фононов. В видимом же и ближнем ИК диапазонах наклоны прямых на различных участках зависимости  $\delta_o(C_{Mg})$  могут различаться слабо, и погрешность экспериментального определения показателей преломления (хотя бы абсолютной величины и меньшая, чем в длинноволновом ИК диапазоне) может не позволить отчетливо выявить три излома на этих зависимостях.

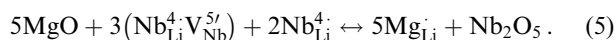
### 3. Структурные изменения при включении Mg

Обсудим возможные типы структурных изменений на четырех этапах изменения  $C_{Mg}$ : в областях  $C_{Mg} < 4.4\%$ ,  $4.4 < C_{Mg} < 5\%$ ,  $5 < C_{Mg} < 6\%$  и  $C_{Mg} > 6\%$ . На дисперсию показателя преломления в видимой области основное влияние оказывают ближайшие электронные резонансы, которые связаны с ионами  $\text{Nb}_{Nb}$ ,  $\text{Nb}_{Li}$ ,  $\text{Mg}_{Nb}$ ,  $\text{Mg}_{Li}$  [18, 19]. В ИК области диапазона прозрачности кристалла ближайшие резонансы – это колебания октаэдра  $\text{NbO}_6$ , имеющие собственные частоты в области  $230 - 880 \text{ см}^{-1}$  [20]. Колебания же ионов  $\text{Li}_{Li}$ ,  $\text{Nb}_{Li}$ ,  $\text{Mg}_{Li}$  относительно кислородного окружения имеют существенно меньшие частоты, которые лежат ниже  $200 \text{ см}^{-1}$  [21]. Тем не менее именно колебание  $\text{Li}-\text{O}$  E-типа с поперечной частотой  $152 \text{ см}^{-1}$  имеет максимальную силу осциллятора [20], и влиянием вкладов от ионов, находящихся на местах Li, в дисперсию обыкновенного показателя преломления кристалла в ИК области прозрачности пренебрегать нельзя.

Проанализируем наблюдаемые концентрационные зависимости с точки зрения четырехэтапной модели струк-

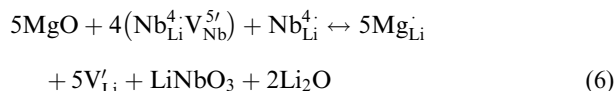
турных изменений, предложенной авторами [12].

1. Согласно этой модели, на первом этапе структурные изменения можно записать в виде следующей реакции (в обозначениях Крёгера – Винка):

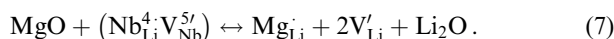


При этом падает концентрация Nb<sub>Li</sub> и растет концентрация Mg<sub>Li</sub>. В [18] предполагалось, что те же изменения имели место на первом этапе при расчете дисперсии в видимом диапазоне. По-видимому, эта же картина структурных изменений определяет наблюдаемое нами уменьшение  $\delta_{o,e}(C_{\text{Mg}})$  в области  $C_{\text{Mg}} < 4.4\%$ , что означает большее влияние на дисперсию в видимом диапазоне падения концентрации Nb<sub>Li</sub> по сравнению с ростом концентрации Mg<sub>Li</sub>. Изменения показателя преломления в ИК области на данном этапе не наблюдаются. Это свидетельствует о том, что изменение суммарного фонового вклада при падении концентрации Nb<sub>Li</sub> и росте концентрации Mg<sub>Li</sub> пренебрежимо мало.

2. На втором этапе структурные изменения описываются формулой



или близкой к ней формулой

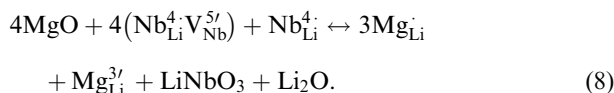


Это означает, что с той же скоростью продолжает падать концентрация Nb<sub>Li</sub> и расти концентрация Mg<sub>Li</sub>, но к данному процессу добавляется уход ионов Li<sub>Li</sub>, занимавших свой места в решетке.

Эти изменения хорошо согласуются с появляющимся в ИК диапазоне ростом  $\delta_o(C_{\text{Mg}})$  в области  $4.4\% < C_{\text{Mg}} < 5\%$ , а также с тем, что в видимом диапазоне на этом участке зависимости  $\delta_o(C_{\text{Mg}})$  не меняют свой характер, поскольку электронные резонансы Li<sub>Li</sub> удалены. Тем не менее в видимом диапазоне на зависимостях  $\delta_e(C_{\text{Mg}})$  в указанной области концентраций также наблюдается подъем. По мере приближения к УФ границе области прозрачности этот подъем существенно не увеличивается, поэтому он может быть также объяснен влиянием фононных резонансов.

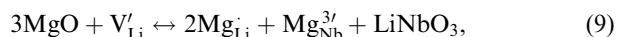
Однако фононные резонансы, связанные с колебаниями Li<sub>Li</sub>, слишком удалены от области прозрачности для такого влияния. Если все же попытаться объяснить ход зависимостей  $\delta_e(C_{\text{Mg}})$  в видимом диапазоне изменениями сил осцилляторов электронной подсистемы, то следует предположить наличие каких-то дополнительных изменений концентраций ионов Nb<sub>Nb</sub>, Nb<sub>Li</sub>, Mg<sub>Li</sub> или Mg<sub>Nb</sub>.

В работе [16] сделано предположение о том, что в кристаллах LiNbO<sub>3</sub>:Zn возможно замещение вакансий ионов Nb<sub>Nb</sub> ионами Zn<sub>Nb</sub> в допороговой области концентраций. Предположим, что и в LiNbO<sub>3</sub>:Mg при  $4.4\% < C_{\text{Mg}} < 5\%$  происходит следующий процесс:



При этом помимо падения концентрации Li<sub>Li</sub> растет концентрация Mg<sub>Nb</sub>. Это может обеспечивать увеличение  $\delta_e(C_{\text{Mg}})$  в видимой области спектра.

3. Изменения на третьем этапе, наступающем после превышения порога  $C_{\text{th}} = 5\%$ , описываются в [12] реакциями



т. е. прекращаются процессы, индуцированные уменьшением концентрации Nb<sub>Li</sub>, продолжает расти концентрация Mg<sub>Li</sub>, растет концентрация Mg<sub>Nb</sub> и происходит высвобождение не только Li<sub>Li</sub>, но и Nb<sub>Nb</sub>. Изменения настолько многообразны, что они могут быть успешно согласованы с любым характером изменения показателей преломления как в ИК, так и в видимой области. Для этого достаточно сделать предположения относительно преимущественного влияния того или иного резонанса на  $\delta_{o,e}(C_{\text{Mg}})$ , причем эти предположения будут менее жесткими, если считать, что на предыдущем втором этапе происходили изменения по схеме (8), т. е. уже началось заполнение ионами Mg вакантных узлов Nb.

4. Предполагается, что на четвертом этапе имеет место следующий процесс:



Он отличается от процессов третьего этапа увеличением скорости высвобождения Li<sub>Li</sub>. Как и следовало ожидать, при этом в видимом диапазоне изменения практически не заметны, а резкое уменьшение  $\delta_o(C_{\text{Mg}})$  в ИК диапазоне прекращается.

Таким образом, приведенные экспериментальные зависимости свидетельствуют о наличии четырех этапов структурных превращений, показывают хорошее качественное согласие с моделями [12,16] и позволяют определить концентрацию Mg, при которой происходят изменения механизмов включения примеси в структуру кристалла.

## Заключение

Итак, для кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Mg конгруэнтного состава с разной концентрацией примеси Mg измерены дисперсии обыкновенного и необыкновенного показателей преломления в видимой области спектра с абсолютной погрешностью  $\pm 0.0002$ , дисперсия обыкновенного показателя преломления в диапазонах 1–1.25 мкм и 2–3 мкм с погрешностью  $\pm 0.0005$ , в диапазоне 3–4 мкм – с погрешностью не хуже  $\pm 0.001$  и в диапазоне 4–5 мкм – с погрешностью около  $\pm 0.002$ . Полученные данные могут быть использованы при расчете удвоителей частоты и параметрических преобразователей оптического излучения в широком диапазоне частот.

Влияние примеси Mg на оптические параметры и структуру ниобата лития исследовалось по дисперсионным и концентрационным зависимостям разностной величины  $\delta_{o,e}(C_{\text{Mg}}, \lambda) \equiv n_{o,e}^2(C_{\text{Mg}}, \lambda) - n_{o,e}^2(0, \lambda)$ , характеризующей в области прозрачности кристалла различие действительных частей диэлектрических проницаемостей легированного и нелегированного кристаллов. Анализ концентрационных зависимостей  $\delta_{o,e}(C_{\text{Mg}})$  в видимом и ИК диапазонах, базирующийся на осцилляторной модели дисперсии  $n_{o,e}^2(\lambda)$ , свидетельствует о четырехступенчатом механизме включения примеси Mg в решетку кри-

сталла  $\text{LiNbO}_3$  в области  $C_{\text{Mg}} \leq 7\%$ . Наблюдаемые изменения качественно согласуются с моделью, развитой в работе [12]. Согласно этой модели, кроме основных изменений характера структурных превращений, происходящих при пороговой концентрации Mg, имеют место смены механизмов как в области допороговых концентраций, так и в послепороговой области. Эти смены в первую очередь связаны с динамикой изменения концентрации  $\text{Li}_{\text{Li}}$ . При рассмотрении структурных изменений, происходящих на втором (допороговом) этапе, целесообразно учитывать также возможное начало заполнения Mg вакантных узлов Nb по схеме, предложенной в [16].

На дисперсионных зависимостях  $\delta_o(\lambda)$  кристаллов в области прозрачности обнаружены участки с резонансным поведением в диапазонах 1–2 мкм и 2.8–3.5 мкм. Резонанс в диапазоне 1–2 мкм значительно усиливается в кристаллах с молярной концентрацией Mg выше 5.1%. Поведение резонанса в области 1–2 мкм при изменении концентрации примеси аналогично поведению полосы полярного поглощения в образцах, подвергнутых рентгеновскому облучению или химическому восстановлению [17].

Авторы выражают свою благодарность С.В.Лаврищеву и В.Н.Талановой, обеспечившим независимый рентгеновский анализ примеси Mg в образцах, А.А.Михайловскому за большую помощь в работе, Т.Р.Волк и А.В.Шепелеву за ценные замечания при обсуждении результатов. Работа выполнена в рамках программы «Интеграция: фундаментальная оптика и спектроскопия» и при поддержке РФФИ (гранты № 99-02-16418, 98-02-16877).

1. Byer R.L. *J.Nonlin.Opt.Phys.Mater.*, **6**, 549 (1997).
2. Glass A.M. *Science*, **222**, 657 (1984).
3. Tao S., Selviah D.R., Midwinter J.E. *Optics Letts*, **18**, 912 (1993).
4. Abrahams S.C., Marsh P. *Acta Cryst.B*, **42**, 61 (1986).

5. Donnerberg H., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A., Schirmer O.F. *Phys.Rev.B*, **40**, 11909 (1989).
6. Volk T., Wohlecke M., Rubinina N., Reichert A., Razumovsky N. *Ferroelectrics*, **183**, 291 (1996).
7. Amodei J.J., Phyllips W., Staebler D.L. *Appl.Optics*, **11**, 390 (1972).
8. Wohlecke M., Gorradi G., Betzler K. *Appl.Phys.B*, **63**, 323 (1996).
9. Александровский А.Л., Ершова Г.И., Китаева Г.Х., Кулик С.П., Наумова И.И. *Квантовая электроника*, **18**, 254 (1991).
10. Kitaeva G.K., Naumova I.I., Mikhailovsky A.A., Losevsky P.S., Penin A.N. *Appl.Phys.B*, **66**, 201 (1998).
11. Qiren Z., Xiqi F. *Phys.Rev.B*, **43**, 12019 (1992).
12. Donnerberg H., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A., Schirmer O.F. *Phys.Rev.B*, **44**, 4877 (1991).
13. Schirmer O.F., Thiemann O., Wohlecke M. *J.Phys.Chem.Solids*, **52**, 185 (1991).
14. Schirmer O.F., von der Linde D. *Appl.Phys.Letts*, **33**, 35 (1978).
15. Волк Т.Р., Рубинина Н.М. *ФТТ*, **33**, 1192 (1991).
16. Volk T., Rubinina N., Wohlecke M. *J.Opt.Soc.Amer.B*, **11**, 1681 (1994).
17. Sweeney K.L., Halliburton L.E., Bryan D.A., Rice R.R., Gerson R., Tomaschke H.E. *J.Appl.Phys.*, **57**, 1036 (1985).
18. Shlarb U., Betzler K. *Phys.Rev.B*, **50**, 751 (1994).
19. Shlarb U., Betzler K. *Phys.Rev.B*, **48**, 15613 (1993).
20. Barker A.S., Loudon R. *Phys.Rev.*, **158**, 433 (1967).
21. Hu L.J., Chang Y.H., Chang C.S., Yang S.J., Hu M.L., Tse W.S. *Modern Phys.Letts B*, **5**, 789 (1991).

**G.Kh.Kitaeva, K.A.Kuznetsov, I.I.Naumova, A.N.Penin. Influence of structural defects on optical properties of  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  single crystals.**

A comparative analysis of the dependences of the refractive index of  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  single crystals on the Mg concentration is performed in the visible and IR transparency regions. The results of measurements at the wavelengths above 4  $\mu\text{m}$  suggest the four-step mechanism of inclusion of impurity Mg to the  $\text{LiNbO}_3$  crystal in the range of molar concentrations of Mg from zero to 7.1%. The resonances observed between 1 and 2  $\mu\text{m}$  and between 2.8 and 3.5  $\mu\text{m}$  in the transparency region are interpreted as contributions from polaron states. It is shown that the resonance in the region between 1 and 2  $\mu\text{m}$  is strongly enhanced in crystals with the molar concentration of Mg above 5.1%.