

УДК 535.015

Структура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Cr}$ и его свойства в видимом и терагерцовом диапазоне длин волн

© 2018 г. **В. В. Галуцкий***, канд. физ.-мат. наук; **Е. В. Строганова***, канд. физ.-мат. наук; **Н. А. Яковенко***, доктор техн. наук; **К. В. Судариков***; **Д. А. Рассейкин***; **Н. А. Юрова***

*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар

E-mail: stroganova@phys.kubsu.ru

Поступила в редакцию 05.12.2017

Проведены исследования оптическими и радиофизическими методами градиентно-активированного кристалла ниобата лития с двойным концентрационным профилем хрома (плавное изменение концентрации от 0,036 ат. % до 0,035 ат. %) и магния (изменение концентрации от 7 ат. % до 3 ат. %) с целью определения дефектной структуры и лучевой стойкости исследуемого образца.

Ключевые слова: терагерцовая спектроскопия, градиентно-активированный кристалл, спектр показателя преломления, лучевая стойкость.

Коды OCIS: 300.6495, 300.0300.

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы ниобата лития представляют собой уникальные сегнетоэлектрические материалы, которые наиболее широко используются в области фотоники и оптоэлектроники. С одной стороны, это связано с отработанной промышленной технологией получения кристаллов методом Чохральского, а также появившимися модифицированными способами роста монокристаллов с поддержанием постоянного состава по длине кристаллической були [1–8]. С другой стороны — это изоморфная структура ниобата лития, которая позволяет управлять в широких пределах его свойствами путём варьирования состава относительно стехиометрии и/или легированием различными оптическими и нефоторефрактивными примесями [9].

Впервые предложенные в работе [8] градиентно-активированные кристаллы являются уникальными объектами для исследований динамики дефектной структуры, а также влияния состава исследуемых образцов на их оптические свойства [10]. Технология получения градиентно-активированных кристаллов открывает возможность создания устройств на основе диэлектрических и сегнетоэлектрических материалов с изменяющимися оптическими свойствами аналогично тому, как создают условия динамики спектрально-люминесцентных и генерационных параметров в полу-

проводниковых гетероструктурах с изменяющейся шириной запрещённой зоны или в слоистых оптических материалах. В данной работе представлены исследования градиентно-активированного кристалла ниобата лития ($R = 0,97$), в котором реализован концентрационный профиль ионов Mg^{2+} с изменением концентрации от 7 ат. % до 3 ат. % и незначительным изменением ионов Cr^{3+} (от 0,036 ат. % до 0,035 ат. %). Исследования элементов из ниобата лития проводились в различных диапазонах оптического спектра (от 0,4 мкм до 0,8 мкм ($24000\text{--}12000\text{ см}^{-1}$) и от 75 мкм до 3000 мкм ($133\text{--}3,3\text{ см}^{-1}$)) с целью определения степени влияния состава градиентно-активированного кристалла с концентрационным профилем нефоторефрактивной примеси Mg^{2+} на оптические свойства кристалла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 1 представлены фотографии кристаллической були (а) и отполированной кристаллической пластинки градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr,Mg}$ (б) и расположение оси роста кристалла c , которая лежит в плоскости z -среза. В исследуемом кристалле реализованы концентрационные профили, представленные на рис. 1в. Известно, что ионы Cr^{3+} в кристаллах ниобата лития

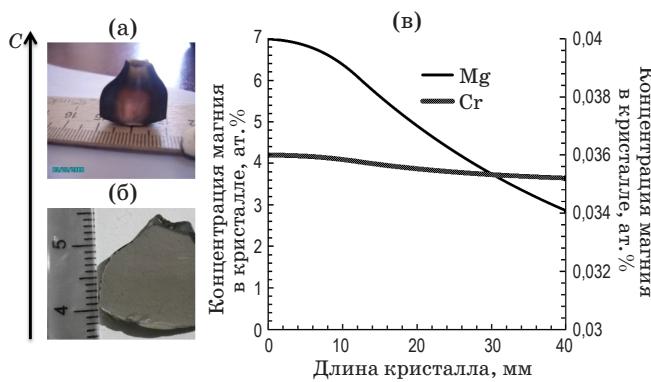


Рис. 1. Фото були кристалла (а), отполированной пластины (б) градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr,Mg}$ и вид концентрационных профилей примесных центров (в).

занимают две основные кристаллографические позиции — Cr_{Li} (хром в литиевой позиции) и Cr_{Nb} (хром в ниобиевой позиции) [11–15]. В работе [16] был представлен метод определения предельных концентраций ионов Mg^{2+} , при которых происходит смены доминирующих центров ионов Cr^{3+} . На рис. 2а представлены спектры поглощения ионов Cr^{3+} , измеренные в различных координатах кристаллической пластины градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr,Mg}$ при разных концентрациях ионов Mg^{2+} . Экспериментальные данные описаны теоретическими спектрами в виде суперпозиции спектральных компонентов уровня ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ и ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ для каждого оптического центра Cr_{Li} , Cr_{Nb} . Точность совпадения экспериментальных и теоретических спектров составляет величину не менее 95%. В таблице приведены характеристики элементарных составляющих (гауссиан) в спектрах поглощения оптических центров хрома Cr_{Li} , Cr_{Nb} , измеренных в произвольных продольных координатах градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr,Mg}$, которые соответствуют различным концентрациям ионов Mg^{2+} . На рис. 2б представлена зависимость изменения интенсивностей поглощения оптических центров Cr_{Li} и Cr_{Nb} в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Cr,Mg}$ в интегральный спектр поглощения (сигма-поляризация) от координаты исследуемого образца и концентрации магния.

Выражения, описывающие динамику изменения интенсивностей полос поглощения оптических центров Cr_{Li} и Cr_{Nb} (рис. 2б) имеют вид функций, представленных уравнениями (1, 2)

$$\text{Cr}_{\text{Li}} : y(x) = y_0 [(-\text{arctg}(\alpha(x - x_0) + \pi/2)/\pi) + b], \quad (1)$$

$$\text{Cr}_{\text{Nb}} : y(x) = y_0 [(\text{arctg}(\alpha(x - x_0) + \pi/2)/\pi) + b], \quad (2)$$

где y_0 — максимальная амплитуда интенсивности, x_0 — координата передислокации центров Cr, a, b — некоторые константы.

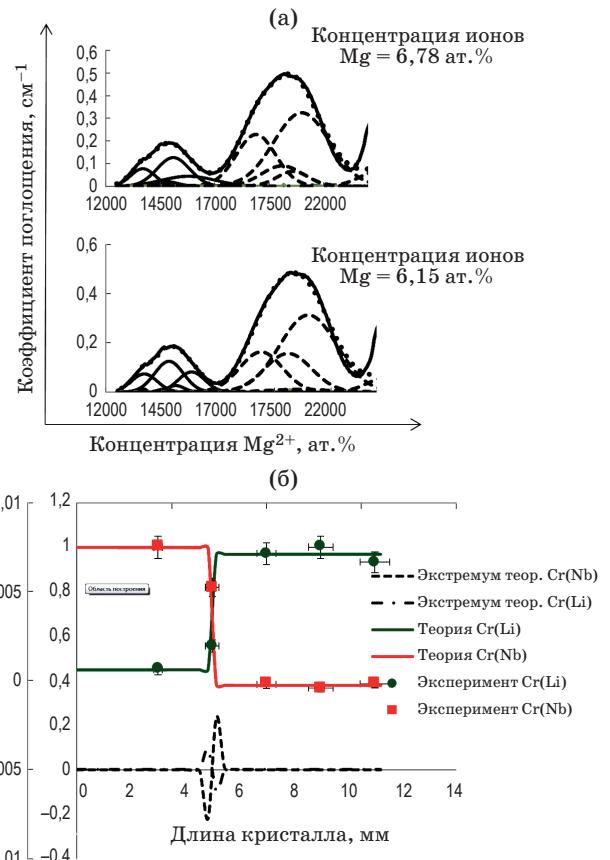


Рис. 2. Спектры поглощения градиентно-активированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Cr}$, измеренные в произвольных продольных координатах кристаллической пластины относительно оси c (а) и трансформация изменения интенсивностей полос поглощения центров Cr_{Li} и Cr_{Nb} по длине кристаллической були $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Cr}$ (б).

В работах [11, 12, 17] отмечалось, что при концентрациях, превышающих значение 5,5 ат.%, ионы хрома занимают кристаллографические позиции Nb^{5+} . Однако результаты, приведённые на рис. 2б, показывают, что даже при рекордных концентрациях ионов магния (7 ат.%) в кристаллах ниобата лития (состава $R = 0,97$) сохраняются два доминирующих оптических центра ионов хрома (Cr_{Li} и Cr_{Nb}). Высокая концентрация ионов магния оказывает значительное влияние на скорость перестройки доминирующих центров в дефектной структуре кристаллов ниобата лития. Так, при концентрационном профиле Mg^{2+} (от 3 ат.% до 1 ат.%) концентрационная ширина перестройки центрального состава, определённая по экстремумам второй производной (точки перегиба на кривых Cr_{Li} и Cr_{Nb}), составляет 0,13 ат.% Mg^{2+} (при пороговой концентрации $\text{Mg} = 2,35 \text{ ат.}\%$) [16]. В исследуемом образце концентрационный интервал ионов Mg^{2+} , в течение которого происходит перестройка центрального состава, составляет величину, равную 0,029 ат.% (пороговая концен-

Характеристики элементарных составляющих (гауссиан) в спектрах поглощения оптических центров Cr_{Li} и Cr_{Nb} в градиентно-активированном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Cr}$

	Оптический центр Cr_{Li}				Оптический центр Cr_{Nb}			
	$^4\text{T}_1$	$^4\text{T}_2$	$^4\text{T}_1$	$^4\text{T}_2$				
<i>Координата кристаллической пластинки $x = 3,1 \text{ мм}$, концентрация $\text{Mg}^{2+} = 6,78 \text{ ат. \%}$</i>								
$\lambda, \text{ см}^{-1}$	24500	21000	15800	14800	20100	18900	15100	13700
$I, \%$	0,07	0,345	0,047	0,022	0,095	0,243	0,135	0,082
$\Delta\lambda, \text{ см}^{-1}$	2000	3000	2886,7	1241,9	2220,6	2124,4	1775,9	1320,5
<i>Координата кристаллической пластинки $x = 5 \text{ мм}$, концентрация $\text{Mg}^{2+} = 6,62 \text{ ат. \%}$</i>								
$\lambda, \text{ см}^{-1}$	24500	21000	15800	14800	20100	18900	15100	13700
$I, \%$	0,24	0,313	0,062	0,043	0,2	0,221	0,108	0,086
$\Delta\lambda, \text{ см}^{-1}$	1531,8	3000	2396,9	1446,6	2857,5	2119,4	1715,6	1340,2
<i>Координата кристаллической пластинки $x = 7 \text{ мм}$, концентрация $\text{Mg}^{2+} = 6,48 \text{ ат. \%}$</i>								
$\lambda, \text{ см}^{-1}$	24500	21000	15800	14800	20100	18900	15100	13700
$I, \%$	0,069	0,347	0,097	0,146	0,152	0,21	0,021	0,091
$\Delta\lambda, \text{ см}^{-1}$	2000	3000	1467,4	1493,9	2450,5	2438,1	823,3	1335,1
<i>Координата кристаллической пластинки $x = 9 \text{ мм}$, концентрация $\text{Mg}^{2+} = 6,32 \text{ ат. \%}$</i>								
$\lambda, \text{ см}^{-1}$	24500	21000	15800	14800	20100	18900	15100	13700
$I, \%$	0,067	0,35	0,1	0,148	0,167	0,191	0,022	0,085
$\Delta\lambda, \text{ см}^{-1}$	2000	3000	1464,2	1501,6	2495,4	2386,8	817,09	1338,6
<i>Координата кристаллической пластинки $x = 11 \text{ мм}$; концентрация $\text{Mg}^{2+} = 6,15 \text{ ат. \%}$</i>								
$\lambda, \text{ см}^{-1}$	24500	21000	15800	14800	20100	18900	15100	13700
$I, \%$	0,064	0,33	0,087	0,133	0,166	0,172	0,027	0,078
$\Delta\lambda, \text{ см}^{-1}$	2000	3000	1388,8	1505,8	2451,2	2226,2	875,01	1337,7

трация $\text{Mg} = 6,67 \text{ ат. \%}$). Таким образом, скорость или концентрационный интервал перестройки дефектной структуры по ионам Mg^{2+} в градиентно-активированных кристаллах зависит от величины предельных значений ионов Mg^{2+} в концентрационном профиле. Поскольку концентрационный профиль ионов хрома выражен очень слабо (изменение концентрации от 0,036 ат.% до 0,035 ат.%), а среднее значение концентрации хрома слишком мало для проявления нелинейных оптических эффектов (пленение возбуждения, формирование спаренного оптического центра $\text{Cr}-\text{Cr}$), то его влияние на скорость изменения дефектной структуры в данной работе не учитывалось.

Известно, что ниобат лития принадлежит к классу оптических материалов, в которых граница прозрачности достигает значений 5,5 мкм [18]. Однако в работах [19–20] впервые были рассмотрены свойства ниобата лития в терагерцовом спектральном диапазоне, которые показали, что кристаллы имеют отклик на воздействие электромагнитным полем в данной спектральной области,

и на частоте 1,1 ТГц наблюдается зависимость показателя поглощения кристаллов от состава исследуемых образцов. Коэффициент поглощения на частоте 1,1 ТГц варьируется в пределах от 20–40 см⁻¹. Наличие отклика кристаллов на воздействие в ТГц диапазоне послужило основанием для проведения исследований градиентно-активированных кристаллов ниобата лития в терагерцовой области спектра с целью изучения зависимости показателя преломления и поглощения кристалла от его состава и дефектной структуры.

На рис. 3а представлена фотография фемтосекундной лазерной установки терагерцового спектрометра Tera K15, рабочий спектральный диапазон которого составляет от 0,1 ТГц до 3,5–4 ТГц (от 75 мкм до 3000 мкм), динамический диапазон — более 70 дБ, диапазон сканирования — 300 пс. Отклик исследуемого кристаллического образца ниобата лития на воздействие фемтосекундным лазерным импульсом представлен на рис. 3б. Коэффициент поглощения образца α и его показа-

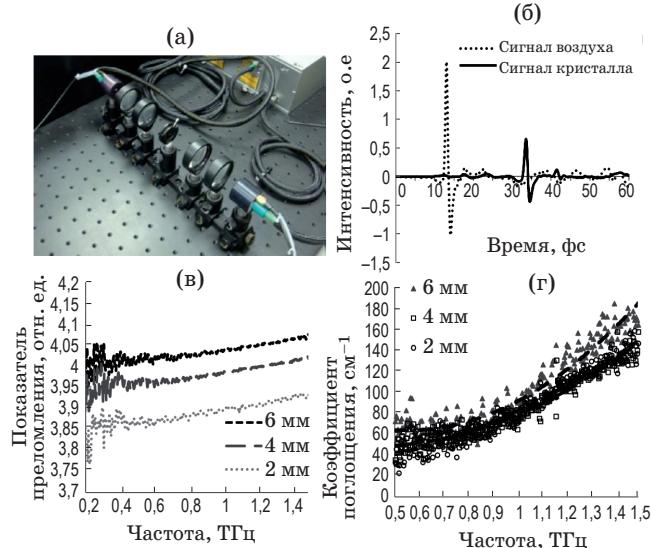


Рис. 3. Результаты исследований градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr,Mg}$ в терагерцовом спектральном диапазоне: внешний вид спектрометра Тера K15 (а), отклик исследуемого образца на воздействие фемтосекундного лазерного импульса (б), зависимость показателя преломления (в) и коэффициента поглощения (г) измеренных в произвольных продольных координатах $\text{LiNbO}_3:\text{Cr,Mg}$ от частоты.

тель преломления n во всем спектральном интервале определяются по формулам (3, 4)

$$\alpha = (1/d) \ln(A_0 / A_C), \quad (3)$$

$$n = 1 + (\phi_C(\omega) - \phi_0(\omega))(c/(\omega d)), \quad (4)$$

где A_0 — величина опорного сигнала, A_C — величина сигнала, прошедшего через образец, d — толщина образца, c — скорость света в вакууме.

Результаты измерения показателя преломления $n = n(v)$ в терагерцовом диапазоне приведены на рис. 3в. Измерения проводились в различных координатах кристалла при условии постоянства оптической схемы, геометрии и начальных условиях эксперимента. Образец помещался на микрометрический столик, при помощи которого изменяли координату исследуемого кристалла относительно оптической оси системы линз. Представленные результаты показывают зависимость показателя преломления $n(v)$ от продольной координаты кристаллической пластинки, а, следовательно, и от состава исследуемого образца (рис. 1, 2б). Полученные значения коэффициента поглощения градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr,Mg}$ (рис. 3г) полностью соответствуют значениям, приведённым в работах [19, 20], что подтверждает корректность проведённых исследований.

На рис. 4а приведены результаты обработки экспериментов по корреляции показателя преломления $n(v)$ градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr,Mg}$, исследуемого в терагерцовом диапазоне.

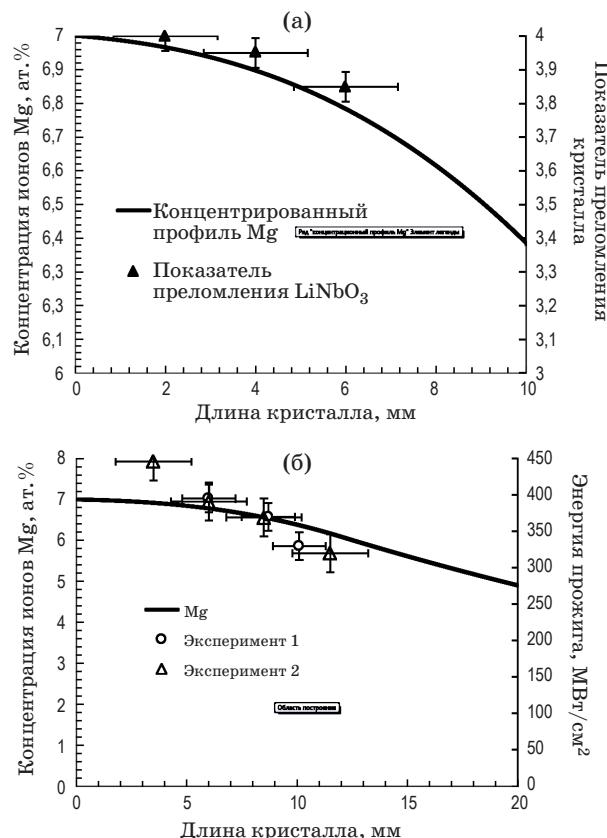


Рис. 4. Результаты исследований показателя преломления в терагерцовой области спектра (а) и предельного значения лучевой стойкости (б) в градиентно-активированном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Cr,Mg}$ и корреляция полученных результатов с концентрационным профилем нефторефрактивной примеси магния в исследуемом образце.

Как видно из рис. 4а, полученные значения показателя преломления кристаллического образца (отмечены маркерами) соответствуют концентрационному профилю ионов Mg^{2+} и определяют динамику дефектной структуры градиентно-активированного кристалла.

После определения зависимости показателя преломления $n(v)$ в терагерцовой области спектра от дефектной структуры градиентно-активированного образца была поставлена задача определения лучевой стойкости исследуемого кристалла. В качестве опорного сигнала был выбран YLF:Nd лазер с длиной волны генерации 1,053 мкм и длительностью импульса 7 нс.

Средняя энергия в импульсе составляла порядка 300 мкДж. Оценка предельной энергии лучевой стойкости была рассчитана по формуле

$$E_e = d\Phi_e / dS = (0,8 E_{\text{imp}} v \rho_r) / \frac{dS}{dt}, \quad (5)$$

где E_{imp} — среднее значение энергии в лазерном импульсе, v — частота следования импульсов, ρ_r — коэффициент отражения от поверхности кристалла, τ — длительность одного импульса, S — площадь

пятна прожига, t — время процесса прожига кристаллической пластиинки.

Величина dS/dt представляет собой изменение площади пятна на поверхности кристалла в процессе проведения экспериментов по прожигу кристаллической пластиинки. Данную величину определяли по разработанному алгоритму обработки изображения видеозаписи процесса прожига кристалла, полученной при помощи веб-камеры высокого разрешения в [21].

На рис. 4б приведены результаты оценки лучевой стойкости градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$, рассчитанные по формуле (5) (отмечены маркерами с величиной погрешностей стандартных отклонений). Расчётные данные показывают, что значения предельной энергии лучевой стойкости кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$ ($R = 0,97$) соответствуют концентрационному профилю ионов нефоторефрактивной примеси магния, которые находятся в пределах 450–300 МВт/см² и соответствуют параметрам лучевой стойкости промышленных вейферов околосхематического состава [22, 23].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представленные в данной работе исследования по дефектной структуре градиентно-активирован-

ного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$ ($R = 0,97$) с изменением концентрационного профиля ионов Mg^{2+} от 7 ат.% до 3 ат.% показали, что при концентрациях, превышающих 5,5 ат.%, в структуре кристалла ниобата лития присутствуют два типа доминирующих оптических центров — Cr_{Li} и Cr_{Nb} , что является дополнением к результатам, полученным в работах [9, 13, 18].

В работе установлены зависимости значений показателя преломления $n(v)$ градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$ от частоты электромагнитного поля в терагерцовом диапазоне. В результате оценки параметра $R = \text{Li}/[2^*(\text{Li}+\text{Nb})]$ по ИК спектроскопии ОН-колебаний исследуемый кристалл имеет состав по всей длине кристаллической були $R = 0,97$ (точность оценки состава более 95%). В процессе проведения исследований было обнаружено изменение величины $n(v)$ и её корреляция с концентрационным профилем нефоторефрактивной примеси магния в терагерцовом диапазоне длин волн, а также величиной предельной лучевой стойкости градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$.

Работа выполнена при поддержки гранта в рамках госзаказа Минобрнауки РФ № 8.4958.2017/БЧ (17/28-т).

ЛИТЕРАТУРА

1. Furukawa Y., Kitamura K., Suzuki E., Niwa K. Stoichiometric LiTaO_3 single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system // Journal of Crystal Growth. 1999. V. 197. Iss. 4. P. 889–895.
2. Kitamura K., Yamamoto J.K., Iyi N. Stoichiometric LiNbO_3 single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system // Journal of Crystal Growth. 1992. V. 116. P. 327–332.
3. Nakamura N., Takekawa S., Kurimura S., Kitamura K., Nakajima H. Crystal growth and characterization of titanium-doped near-stoichiometric LiNbO_3 // Journal of Crystal Growth. 2004. V. 264. P. 339–345.
4. de Oliveira C.E.M., Orr G. Controlled composition modulation in potassium lithium tantalate niobate crystals grown by off-centered TSSG method // Journal of Crystal Growth. 2004. V. 273. P. 203–206.
5. Zheng Y., Shi E., Wang S., Lu Z., Cui S., Wang L., Zhong W. Domain structures and etching morphologies of lithium niobate crystals with different Li contents grown by TSSG and double crucible Czochralski method // Cryst. Res. Technol. 2004. V. 39. № 5. P. 387–395.
6. Yangqiang Zheng. A novel technique to grow stoichiometric lithium niobate single crystal // Journal of Crystal Growth. 2005. V. 275. P. e895–e898.
7. Tsai C.B., Hsia Y.T., Shih M.D. Zone-levelling Czochralski growth of MgO -doped near-stoichiometric lithium niobate single crystals // Journal of Crystal Growth. 2005. V. 275. P. 504–511.
8. Galutskiy V.V., Stroganova E.V., Vatlina M.I. Growth of single crystal with a gradient of concentration of impurities by the Czochralski method using additional liquid charging // Journal of Crystal Growth. 2009. V. 311. P. 1190–1194.
9. Сидоров Н.В. Ниобат лития: дефекты, фотопрефракция, колебательный спектр, поляритоны / Под ред. Сидорова Н.В., Волк Т.Р., Маврина Б.Н., Калинникова В.Т. М.: Наука. 2003. 250 с.
10. Galutskii V.V., Stroganova E.V., Yakovenko N.A. Spectral separation of Cr^{3+} optical centers in stoichiometric magnesium-doped lithium niobate crystals // Optics and Spectroscopy. 2011. V. 110. № 3. P. 401–407.
11. Malovichko G., Grachev V., Kokanyan E., Schirmer O. Axial and low-symmetry centers of trivalent impurities in lithium niobate: Chromium in congruent and stoichiometric crystals // Physical Review B. 1999. V. 59. № 14. P. 9113–9125.
12. Salley G.M., Basun S.A., Kaplyanskii A.A., Meltzer R.S., Polgar K., Happek U. Chromium centers in stoichiometric LiNbO_3 // Journal of Luminescence. 2000. V. 87. № 89. P. 1133–1135.
13. Kaminska A., Suchocki A., Grinberg M., Garcia-Sole J., Jaque F., Arizmendi L. High-pressure spectroscopy of $\text{LiNbO}_3:\text{MgO},\text{Cr}^{3+}$ crystals // Journal of Luminescence. 2000. V. 87. № 89. P. 571–573.

14. *Torchia G.A., Martinez Matosa O., Vaveliukd P., Tochob J.O.* Influence of the electron-lattice coupling for Cr³⁺ ions in Nb⁵⁺ site into congruent co-doped LiNbO₃:Cr³⁺: ZnO crystal // Solid State Communications. 2003. V. 127. Iss. 8. P. 535–539.
15. *Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В., Ефремов И.Н., Иваненко Д.В.* Спонтанная униполярность и аномалии диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости исходно полидоменных сильнолегированных кристаллов LiNbO₃:Zn // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. Вып. 8. С. 1515–1520.
16. *Stroganova E.V., Galutskii V.V., Sudarikov K.V., Rasseikin D.A., Yakovenko N.A.* Determination of the center composition of gradient-activated lithium niobate crystals doped with magnesium and chromium // Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing. 2016. V. 52. № 2. P. 1–7.
17. *Han T.P.J., Jaque F., Bermudez V., Dieguez E.* Luminescence of the Cr³⁺ R-lines in pure and MgO co-doped near stoichiometric LiNbO₃:Cr crystals // Chemical Physics Letters. 2003. V. 369. Iss. 5, 6. P. 519–524.
18. *Кузьминов Ю.С.* Ниобат и tantalат лития — материалы для нелинейной оптики. М.: Наука, 1975. 224 с.
19. *Mittleman D.M., Gupta M.* Gas sensing using terahertz time-domain spectroscopy // Applied Physics. 1998. V. 67. P. 379–381.
20. *Kind J.* Far-infrared dielectric properties of polar liquids probed by femtosecond terahertz puls spectroscopy // The Journal of Physical Chemistry. 2013. V. 100. P. 10373–10379.
21. *Галуцкий В.В., Судариков К.В., Строганова Е.В., Рассейкин Д.А.* Исследование лучевой стойкости градиентно-активированного кристалла с двойным легированием LiNbO₃:Mg,Cr // Тез. докл. VI Международной молодежной научной школы-конференции «Современные проблемы физики и технологий». Москва. 2017. Ч. 1. С. 304.
22. CASTECH INC.(CASTECH) // (Engl.). — URL: http://www.castech.com/products_detail/productId=108.html.
23. Gooch and Housego. ENABLING PHOTONIC TECHNOLOGIES. (Engl.). — URL: <https://goochandhousego.com/product-categories/crystal-optics/>.
24. EKSMA OPTICS. TECHNICAL FLEXIBILITY SERVING YOUR PHOTONICS NEEDS. (Engl.). — URL: <http://eksmaoptics.com/nonlinear-and-laser-crystals/>.