УДК 535.34

ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ГАФНИЕМ И МАГНИЕМ

В.Г. БАБАДЖАНЯН, Г.Г. ДЕМИРХАНЯН, Э.П. КОКАНЯН¹

¹Институт физических исследований НАН Армении ²Армянский государственный педагогический институт

(Поступила в редакцию 30 марта 1999 г.)

Исследованы фундаментальное поглощение матрицы в ультрафиолетовой и полоса поглощения ОН-радикала в инфракрасной спектральных областях чистых кристаллов ниобата лития конгруэнтного и стехиометрического составов и тех же кристаллов конгруэнтного состава, легированных примесями гафния простая И магния. Развита теоретическая модель расчета частоты колебаний ОН-радикала в матрице ниобата лития и проведено сравнение с экспериментом.

1. Введение

Благодаря уникальному сочетанию отличных пьезоэлектрических, хороших нелинейных и электро-оптических, механических и других свойств кристаллы ниобата лития (НЛ) нашли широкое применение во нелинейно-оптических, многих акусто-И опто-электронных, фоторефрактивных, волноводных и лазерных устройствах квантовой электроники [1-6]. Поэтому естественен повышенный интерес к различным исследованиям НЛ, в том числе влияния примесей на состав и физические свойства этого материала. Большинству из применений НЛ, особенно в видимом спектральном диапазоне, препятствовало "оптическое повреждение" кристаллов вдоль трека светового пучка, обусловленное фоторефрактивным эффектом. Однако, начиная с 1986 года [7], было обнаружено, что введение некоторых примесей (а именно, магния, цинка, индия и скандия) в количествах, превышающих определенные пороговые значения, приводит сушественному подавлению фоторефрактивного эффекта кристаллов НЛ [8-10]. Недавно этот ряд пополнился новой "нефоторефрактивной" примесью – гафнием [11], в связи с чем и возник интерес к различными НЛ, кристаллов легированных исследованиям работы концентрациями этой примеси. Из литературы известны относительно влияния примеси гафния на различные характеристики НЛ, однако ее концентрации в исследуемых материалах были довольно низкими (не более 1 моль.%) [12-16] и не доходили до порогового значения (~ 6 моль.%) [11].

Среди многочисленных методов изучения состава и свойств выращиваемых кристаллов НЛ благодаря достаточной информативности, оперативности, неразрушаемости и воспроизводимости, особое место занимают оптические методы, а среди последних – исследования зависимостей полосы поглощения ОН-гидроксильной группы и края фундаментального поглощения от состава матрицы [17,18], типа и концентрации легирующей примеси [8-10, 19, 20]. Отметим, ЧТО полоса поглощения ОН-радикала, присутствующего всегда в выращиваемых кристаллах НЛ, является естественным удобным И весьма оптическим зондом Внутрикристаллического поля основы.

B настоящей работе приведены результаты исследований оптического поглощения в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра, проведенных на легированных различными концентрациями примесей гафния и магния кристаллах НЛ конгруэнтного состава, а также на номинально чистых кристаллах НЛ конгруэнтного И стехиометрического составов. Оценены концентрации ОН-групп в исследованных кристаллах и определены характеристики их спектров. Развита простая теоретическая модель для оценки частоты колебаний ОН-группы в матрице НЛ, и проведено сравнение расчетных величин С экспериментальными данными. Некоторые предварительные результаты были опубликованы в [21].

2. Материалы и техника эксперимента

Исследования проводились на ориентированных и оптически полированных пластинах У-срезов, изготовленных из соответствущих монодоменных кристаллов. Рост этих материалов осуществлялся методом Чохральского в платиновых тиглях на воздухе. Примеси гафния и магния в виде соответствующих окислов в количестве 4 и 6 моль.% (HfO₂) и 6 моль.% (MgO) добавлялись в исходную шихту НЛ конгруэнтного состава и в твердом состоянии гомогенизировались с монодоменизации И целей равномерного последней. Для распределения примеси по объему кристаллов, в процессе роста к системе "кристалл-расплав" прикладывалось внешнее электрическое величины и полярности. Рост кристаллов определенной поле стехиометрического состава подробно описан в [22,23].

Спектры поглощения всех образцов в диапазоне длин волн 290-350 нм регистрировались на спектрофотометре Specord M40 со спектральным разрешением ~1Å, а поляризованные спектры поглощения в области волновых чисел 3400-3600см⁻¹ (2817-2941нм) на спектрофотометре Specord M80 с разрешением ~ 0.6 см⁻¹. Все измерения проводились при комнатной температуре.

3. Результаты и обсуждение

спектральные зависимости приведены края Ha рис.1 фундаментального поглощения образцов НЛ номинально чистых, конгруэнтного и стехиометрического составов (кривые 1 и 4), а также легированных 4 и 6 моль. й окисью гафния (кривые 2 и 3) и 6 моль. % окисью магния (кривая 5) кристаллов НЛ конгруэнтного состава, края фундаментального качестве поглошения соответственно. B исследуемых материалов выбиралась та длина волны, коэффициент поглощения на которой равнялся 15 см⁻¹. Видно, что легирование НЛ примесью HfO2 так же, как и в случае других нефоторефрактивных примесей [7-10], приводит к смещению края УФ поглощения основы в



Спектры фундаментального поглощения исследованных Рис.1. кристаллов: a) номинально чистый НЛ конгруэнтного состава; b) НЛ с 4 моль.% HfO₂; с) НЛ с 6 моль.% HfO₂; d) НЛ с 6 моль.% MgO: e) стехиометрический НЛ. В качестве края фундаментального поглощения выбрана длина волны, коэффициент поглощения на которой равен 15 см-1.

синюю область спектра (к 314 нм) по сравнению с таковым для конгруэнтного НЛ (вблизи 321 нм), но не в той мере, как для стехиометрического (~304 нм).

Спектры поляризованного поглощения для всех $(E_{I}\perp Z)$ исследованных кристаллов в диапазоне длин волн 3400-3600 см⁻¹ на рис.2. Зарегистрированные полосы приведены соответствуют переходу с основного на первое возбужденное колебательное состояние ОН радикала ($\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$). Анализ полученных спектров показывает, что по сравнению с данными для номинально чистого конгрузнтного НЛ: а) пиковая и интегральная интенсивности ОН полосы сильно понижаются для конгруэнтного НЛ как с примесью гафния, так и особенно резко – для стехиометрического магния, но **НЛ;** б) легирование гафнием приводит к весьма малому сдвигу пика полосы ОН-поглощения (~5 см⁻¹ для 6 мол.% HfO₂) по сравнению с таковым (~50 см⁻¹) для кристалла с добавкой магния (6 моль.%), в то время как для стехиометрического НЛ имеет место сдвиг ОН-полосы (~ 20 см⁻¹) в противоположную сторону спектра; в) ярко выраженная асимметрия формы ОН-полосы конгруэнтного НЛ с добавкой гафния исчезает, но остается заметной для НЛ с магнием и даже для стехиометрического НЛ; г) введение примеси в конгруэнтный НЛ приводит к сужению полосы ОН-поглощения, но рекордно узкая полоса получена для стехиометрического кристалла (~4 см⁻¹), что свидетельствует о его структурном совершенстве.



Рис.2. Поляризованные (перпендикулярно оптической оси) спектры поглощения ОН-групп в кристаллах: а) номинально чистый НЛ конгруэнтного состава; b) НЛ с 4 моль.% HfO₂; c) НЛ с 6 моль.% HfO₂; d) НЛ с 6 моль.% MgO; e) стехиометрический НЛ.). Данные для стехиометрического НЛ умножены на 20, а для конгруэнтного НЛ с MgO – на 10.

всех исследованных кристаллов ОН-полосы что Отметим, плоскости, перпендикулярной их поляризованы В полностью оптической оси. В таблице 1 приведены параметры спектров ОН-групп изученных кристаллов, рассчитанных из рис.2. Отметим, что как спектров площади этих так и поглощения, пиков величины относительно пьедестала обусловленных кривых, рассчитывались поглощением самой матрицы. Величины концентраций ОН-центров оценены в предположении неизменности вероятности перехода между колебательными состояниями с $\nu = 0$ и $\nu = 1$ этого радикала в различных матрицах и равной величине (3±1)·10¹⁹ см⁻³ [24].

Кристаллы	Пиковая длина волны (λ_{max}),	Погло- щение на λ_{\max} ,	Полуширина (на полувы- соте), см ⁻¹	Площади под кривыми, см ⁻²	Концент- рация ОН- центров ×10 ⁻¹⁹ , см ⁻³
НЛ –Конгруэнтный	3484.4	4.753	31.2	155.64	1.58
НП –Стехномстрич.	3466.4	0.129	3.6	0.85	0.04
НЛ + НfO ₂ ,	3485.6	3.164	24	97.48	1.06
4моль.% HЛ + HfO ₂ ,	3490.4	1.553	30	54.51	0.52
6 моль. % НЛ + MgO,	3537.2	0.141	20	5.45	0.05
6 моль.%					

Для оценки частоты ОН-колебаний в кристалле НЛ нами разработана простая теоретическая модель. В рамках этой модели предполагается, что атомы кислорода и водорода в ОН-радикале связаны потенциалом Морса [25], а кристаллическое поле решетки заменяется в первом приближении полем эффективного точечного заряда (ЭТЗ). Таким образом, потенциальную энергию атома водорода в кристалле можно записать в виде

$$V = D \cdot \left[1 - \exp(-\alpha \cdot |x - x_0|) \right]^2 + \frac{Ze^2}{|R + x|}.$$
 (1)

Здесь *D* и α — параметры Морса [25]; ось *x*, начало которой совмещено с кислородом, направлена вдоль колебания; x_0 — положение равновесия в свободном OH-радикале (без внешнего поля); *R* — расстояние ЭТЗ (с величиной заряда, равной *Z*) от атома кислорода. При наличии внешнего поля положение равновесия сместится на $|\Delta x| = |x_1 - x_0|$, а новое положение (x_1) определится из условия $\partial V / \partial x|_{x=x_1} = 0$:

$$\left|\Delta x\right| = \frac{1}{\alpha} \ln \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{8Ze^2}{D\alpha R^2}} \right].$$
 (2)

Если ограничиться гармоническим приближением, то частота колебаний ω определится второй производной потенциальной энергии в точке положения равновесия $(\partial^2 V / \partial x^2)|_{x=x_1}$. Тогда, с учетом $\Delta x << R$, получим:

$$\omega = \omega_0 \left\{ 2 \cdot \exp\left(-2\alpha \cdot \Delta x\right) - \exp\left(-\alpha \Delta x\right) + \frac{2 \cdot \left[1 - \exp\left(-\alpha \Delta x\right)\right] \cdot \exp\left(-\alpha \Delta x\right)}{\alpha R} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

где $\omega_0 = \sqrt{(2D\alpha^2)/\mu}$ – частота ОН-колебаний в отсутствие внешнего поля, μ – приведенная масса. Выражение (3) существенно упрощается, если в его разложении по степеням $|\alpha \Delta x| <<1$ ограничиться линейными членами:

$$\omega = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{3R\alpha - 2}{2R} \cdot \Delta x} .$$
 (4)

Численные значения параметров поля ЭТЗ (*R* и *Z*) определяются из условия равенства напряженности кристаллического поля и поля ЭТЗ в точке нахождения атома кислорода:

$$\frac{Ze^2}{R^3} \cdot \overline{R} = \sum_i \frac{Z_i e^2}{R_i^3} \cdot \overline{R_i} , \qquad (5)$$

где Z_i и R_i — эффективный заряд и радиус-вектор *i*-ого лиганда окружения. Для кристалла НЛ получены следующие значения параметров ЭТЗ: $Z \cong 1.2$ а.е. и $R \cong 5$ Å, с помощью которых из выражения (2) определено значение $\Delta x \cong 0.015$ Å. Подставляя эти величины в выражение (4) и используя известные из литературы численные значения параметров Морса (D = 4.43 эВ; $\alpha = 22.83$ см⁻¹) и частоты колебаний свободного OH-радикала ($\omega_0 = 3650$ см⁻¹) [26], для частоты колебаний OH-радикала в кристалле НЛ в рамках нашей модели получено значение $\omega = 3469$ см⁻¹, которое хорошо согласуется с экспериментальной величиной $\omega_{exp} = 3466 \text{ см}^{-1}$ (см. таблицу 1).

Работа была финансирована частично грантом No.AP1-101 Американского Фонда Гражданских Исследований и Развития для Независимых Государств бывшего Советского Союза (CRDF) и частично грантом No. 96-767 Министерства образования и науки РА.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. A.Raüber, in Current Topics in Material Science, edited by E.Kaldis. North Holland, Amsterdam, 1978.
- 2. I.P.Kaminov. An Introduction to Electro-optic Devices. New York, Academic Press, 1974.
- 3. R.C.Alferness, in Guided Wave Optoelectronics, edited by T.Tamir. New York, Springer, 1988.
- 4. E.Krätzig and O.F.Schirmer, in Photorefractive Materials and their Applications. Berlin, Springer, 1988.
- 5. E.Lallier. Appl. Opt., 31, 5276 (1992).
- 6. A.Cordova-Plaza, T.Y.Fan, M.J.F.Digonnet, et al. Opt. Lett., 13, 209 (1988).
- 7. G.-Guo Zhong, J.Jian, Z.-Kong Wu. Proc. 11th Intern. Quantum Electronics Conf., July, 1980 IEEE Cat. No. 80, CH-1561-0, p.631.
- 8. T.Volk, N.Rubinina, V.Pryalkin. Opt. Lett., 15, 996 (1990).
- M.Wöhlecke, N.Rubinina, N.V.Razumovski, F.Jermann, C.Fischer. 9. T.Volk, R.Bower. Appl. Phys., A 60, 217 (1995).
- 10. C.Yamamoto, K.Kitamura, N.Iyi, S.Kimura, Y.Furukava, M.Sato. Appl. Phys. Lett., 61, 2156 (1992).
- 11. A.Petrosyan, R.Hovsepyan, E.Kokanyan, R.S.Feigelson. Abstracts of the XII Intern. Conf. on Crystals Growth, Jerusalem, Israel, July 26-31 1998, p.33.
- 12. G.T.Avanesyan, E.S.Vartanyan, R.S.Mikaelyan, R.K.Hovsepyan, A.R.Pogosyan. Phys. Stat. Sol. (a), 126, 245 (1991).
- 13. L.Rebouta, J.C.Soares, M.F. da Silva, J.A.Sanz-Garcia, E.Dieguez, F.Agullo Lopez. J. Mater. Res., 7, 130 (1992).
- 14. C.Prieto, C.Zaldo. J. Phys.: Condens. Matter, 6, L677 (1994).
- 15. L.Rebouta, M.F. da Silva, J.C.Soares, M.T.Santos, E.Dieguez, F.Agullo-Lopez. Optical Materials, 4, 174 (1995).
- 16. J.G.Marques, A.Kling, L.Rebouta, et al. Proc. of the Int. Symp. on Materials Science Applications of Ion Beam Tech. Seeheim (D), 9-12 Sept. 1996, Mat. Science Forum, p.67.
- 17. M.Wöhlecke, G.Corradi, K.Betzler. Appl. Phys., B 63, 323 (1996).
- 18. I.Földvari, K.Polgar, R.Voszka, R.N.Balasanyan. Crystal Res. & Technol., 19, 1659 (1984).
- 19. K.Polgar, L.Kovacs, I.Földvari, I.Cravero. Solid St. Commun., 59, 375 (1986).
- 20. Y.Watanabe, T.Sota, K.Suzuki, N.Iyi, K.Kitamura, S.Kimura. J. Phys.: Condens. Matter, 7, 3627 (1995).
- 21. V.Babajanyan, G.Demirkhanyan, E.Kokanyan. In Proceedings of the Armenian Conf. on Laser Physics "LP-98", Ashtarak, 1998, p.80.
- 22. G.Malovichko, V.Grachev, L.Yurchenko, V.Proshko, E.Kokanyan, V.Gabrielyan. Phys. Stat. Sol. (a), 133, K29 (1992).
- 23. G.I.Malovichko, V.G.Grachev, E.P.Kokanyan. O.F.Schirmer, K.Betzler, B.Gather, F.Jermann, S.Klauer, U.Schlarb, M.Wöhlecke. Appl. Phys., A56, 103 (1993).
- 24. W.Bollman and H.-J.Stöhr. Phys. Stat. Sol. (a), 39, 477 (1977).
- 25. Г.Герцберг. Спектры и строение простых свободных радикалов. М., Мир, 1974.
- 26. A.Gröne, S.Kapphan. J. Phys. Chem. Solids, 56, 687 (1995).

ՀԱՖՆԻՈՒՄՈՎ ՈՒ ՄԱԳՆԵՉԻՈՒՄՈՎ ԼԵԳԻՐԱՑՎԱԾ ԼԻԹԻՈՒՄԻ ՆԵՈԳԱՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ԿԼԱՆՈՒՄԸ

Վ.Գ. ԲԱԲԱՋԱՆՅԱՆ, Գ.Գ. ԴԵՄԻՐԽԱՆՅԱՆ, Է.Պ. ԿՈԿԱՆՅԱՆ

Հետազոտված են կոնգրուենտ և ստեխիոմետրիկ բաղադրության մաքուր, ինչպես նաև հաֆնիումի և մագնեզիումի խաոնուրդներով լեգիրացված կոնգրուենտ բաղադրության լիքիումի նիոբատի բյուրեղների ֆունդամենտալ կլանումը ուլտրամանուշակագույն և նույն բյուրեղների OHոադիկալի կլանման շերտերը ինֆրակարմիր սպեկտրալ տիրույքներում։ Չարգացված է լիքիումի նիոբատի բյուրեղներում OH-ոադիկալի տատանման հաճախությունների հաշվարկի պարզ տեսական մոդելը։

OPTICAL ABSORPTION OF LITHIUM NIOBATE CRYSTALS DOPED WITH HAFNIUM AND MAGNESIUM

V.G. BABAJANYAN, G.G. DEMIRKHANYAN, E.P. KOKANYAN

Fundamental absorption edges of the host in the ultraviolet and OH-radicals' absorption bands in the infrared spectral regions of the pure lithium niobate crystals of congruent and stoichiometric compositions, as well as of the lithium niobate crystals of congruent composition doped with hafnium and magnesium impurities were investigated. Simple theoretical model for calculations of the OH-vibration frequency in the lithium niobate lattice is developed and comparison with experimental data is realized.