

УДК 535.015, 538.91

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕНТРОВОГО СОСТАВА ГРАДИЕНТНО АКТИВИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ С ПРИМЕСЬЮ МАГНИЯ И ХРОМА*

Е. В. Строганова, В. В. Галуцкий, К. В. Судариков,
Д. А. Рассейкин, Н. А. Яковенко

*Кубанский государственный университет,
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
E-mail: stroganova@phys.kubsu.ru*

Проведены исследования дефектной структуры градиентно активированного стехиометрического кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$, в котором примесь хрома имеет постоянную концентрацию вдоль оси роста кристалла 0,1 ат. %, а концентрация магния плавно изменяется от 5,5 до 2,0 ат. %. Установлены пороговые значения предельной концентрации ионов Mg^{2+} (2,35 ат. %) в таких кристаллах с концентрационной шириной перестройки центрального состава (оптический центр Cr и его ближайшее окружение) по Mg^{2+} 0,09 ат. %.

Ключевые слова: градиентно активированные кристаллы, оптические центры, дефектная структура, пороговые концентрации примеси.

DOI: 10.15372/AUT20160209

Введение. Ниобат лития представляет собой базовый материал для фотоники [1], и вопрос о повышении фоторефрактивной стойкости кристаллов является весьма актуальным. Исследованиям концентрационных серий кристаллов стехиометрического и конгруэнтного составов $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$, Mg, Zn посвящено множество работ [2–8]. При различных концентрациях оптических центров Cr^{3+} и Mg (Zn) идентифицируют до пяти различных центров Cr, основные из которых — центры Cr в позиции Nb (Cr_{Nb}), так называемые красные, и Cr в позиции Li (Cr_{Li}) — зелёные центры [9]. Идентификация оптических центров проводится путём определения параметров кристаллического поля и локальной симметрии Cr, исследования спектров электронного парамагнитного резонанса, поглощения ОН-групп в ИК-области, поглощения и излучения оптических центров Cr, измеренных в разных температурных интервалах и давлениях для кристаллов с разным составом [2–12]. При концентрациях магния до 2 ат. % кристаллы ниобата лития имеют зелёную окраску. При увеличении примеси магния до 4–5 ат. % кристаллы приобретают ярко-малиновую окраску. Использование наряду с Mg^{2+} примеси Cr^{3+} позволяет определять качественные и количественные изменения физических свойств кристаллов ниобата лития. Смена окраски происходит примерно в тех же концентрациях Mg^{2+} , при которых существенно увеличивается и фоторефрактивная стойкость неактивированных ионами Cr^{3+} кристаллов.

Эксперимент. Цель данной работы — уточнение предельной концентрации ионов антифоторефрактивной примеси Mg, при которой качественно изменяются оптические свойства исследуемых образцов, легированных ионами Cr^{3+} , а также определяется «концент-

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (государственное задание № 1291).

рационный коридор» ионов Mg^{2+} , где происходит смена доминирующих центров Cr_{Li} и Cr_{Nb} . В предлагаемой работе в качестве образца для исследований выступает не концентрационная серия кристаллов ниобата лития, а один монокристаллический образец стехиометрического состава $LiNbO_3$ с плавным изменением концентрации магния от 5,5 до 2,0 ат. % при концентрации хрома 0,1 ат. % (рис. 1, *a*), который был получен по разработанному в Кубанском государственном университете методу [13]. Функции изменения концентраций оптической примеси, примеси Mg и дефектов по длине кристалла приведены на рис. 1, *b*. Основной методикой исследования является изучение оптических спектров поглощения различных центров Cr^{3+} . Изменение окраски кристалла (см. рис. 1, *a, b*) указывает на разный состав оптических центров ионов Cr^{3+} , формирующихся в ниобате лития в присутствии антифоторефрактивных примесей. В работе [14] был предложен метод изучения спектральных и временных параметров широкополосной люминесценции красных Cr_{Nb} и зелёных Cr_{Li} центров ионов Cr^{3+} в ниобате лития, позволяющий спектрально локализовать люминесценцию каждого типа центра на основе его характерного люминесцентного времени жизни. Такой метод является универсальным для исследования сильно перекрывающихся спектральных полос и определения спектрально-кинетических параметров оптических центров. На рис. 1, *c* показана трансформация спектров поглощения ионов Cr^{3+} и его спектральной полосы ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ (рис. 1, *d*) вдоль оси роста кристалла $LiNbO_3:Cr, Mg$. Спектры поглощения $LiNbO_3:Cr, Mg$ измерялись в произвольных точках пластины *x*-среза кристалла, представленного на рис. 1, *a*. Определение концентрации ионов Mg и Cr проводилось путём анализа состава и положения ОН-групп, а также лазерного эмиссионного анализа. Результаты исследований по определению концентрации примесей совпадают с точностью до 2,5 % при использовании разных методик.

На рис. 2, *a* приведена зависимость динамики вклада интенсивностей поглощения красных и зелёных центров ионов Cr^{3+} в кристалле $LiNbO_3:Cr, Mg$ в интегральный спектр поглощения (сигма-поляризация) от координаты исследуемого образца. Каждая точка на графике представляет отношение интенсивности полосы 15510 см^{-1} зелёных центров Cr^{3+} (треугольники) и суммы интенсивностей полос 15100 и 13900 см^{-1} красных центров Cr^{3+} (кружки) в спектре поглощения к сумме интенсивностей всех наблюдаемых полос поглощения в спектрах *x*-среза кристалла $LiNbO_3:Cr, Mg$ для каждой точки измерения. В спектрах поглощения в области полосы ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ для некоторых точек кристалла (зелёная окраска), координаты которых более 12 мм, видна полоса 15510 см^{-1} , для точек (красная окраска) с координатами менее 12 мм она исчезает и появляются две полосы (15100 и 13900 см^{-1}), перекрывающиеся в сложный контур. Общая интенсивность поглощения, в том числе в области *R*-линии $\sim 13720\text{ см}^{-1}$, при переходе в красную часть образца снижается. В тригональном поле, свойственном как литиевой, так и ниобиевой позиции Cr^{3+} , состояние 4T_2 расщепляется на две компоненты, которые и наблюдаются для красной области кристалла. Вторая компонента в спектрах для зелёной части кристалла скрыта в области перекрывания полос переходов ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ и ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$. В области перехода 4T_2 происходят такие же изменения, как и в неполяризованных спектрах. В табл. 1 приведены характеристики элементарных составляющих компонент (гауссовых полос) в спектрах поглощения градиентно активированного кристалла ниобата лития с Cr^{3+} и Mg^{2+} .

Результаты и их обсуждение. Полученные данные позволяют проанализировать концентрационную кинетику влияния примеси Mg^{2+} на оптические свойства ниобата лития с Cr^{3+} . Передислокация ионов Cr^{3+} в Cr_{Nb} и/или Cr_{Li} в зависимости от концентрации Mg^{2+} [9–11, 15, 16] носит пороговый характер, который определяется границей смены окраски кристалла, что видно из расчётов, представленных на рис. 2, *a*. Математические функции, описывающие динамику изменения интенсивностей полос поглощения оптичес-

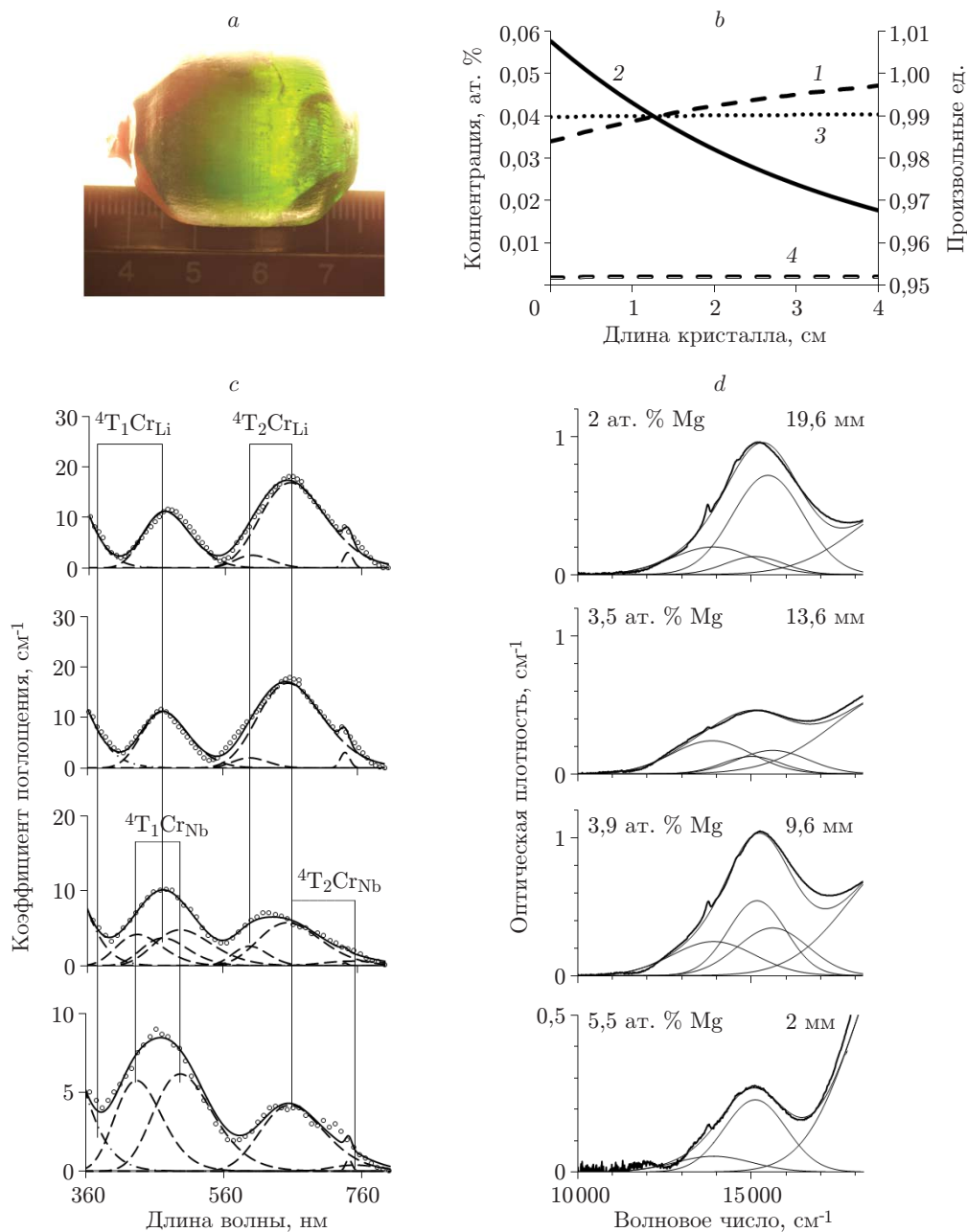


Рис. 1. Изменение состава и спектральных характеристик кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr, Mg}$: *a* — выращенный околостехиометрический кристалл; *b* — зависимость концентраций компонент кристалла от координат кристаллической були (кривая 1 — Cr, 2 — Mg, 3 — $2\text{Li}/(\text{Li} + \text{Nb})$, 4 — $\text{Nb}/3\text{O}$); *c* — трансформация спектров поглощения Cr^{3+} с ростом концентрации Mg^{2+} ; *d* — трансформация спектральной полосы поглощения ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ ионов Cr^{3+} с изменением концентрации ионов Mg^{2+}

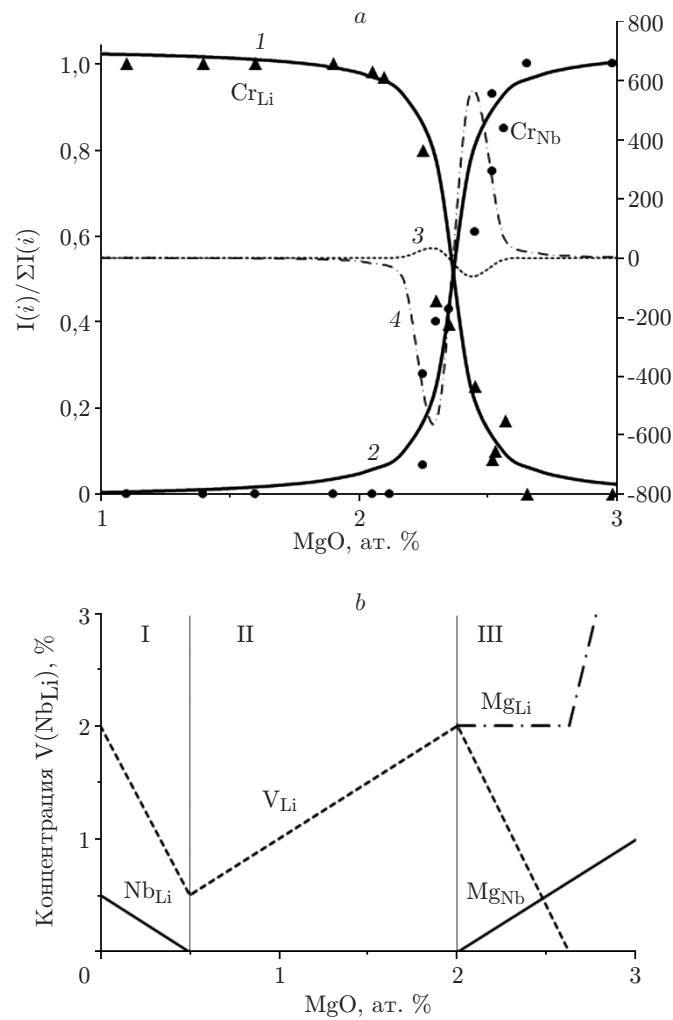


Рис. 2. Изменение центрального состава в $LiNbO_3:Cr, Mg$ в зависимости от концентрации ионов Mg^{2+} : *a* — трансформация интенсивностей полос поглощения центров Cr_{Li} и Cr_{Nb} по длине кристаллической були $LiNbO_3:Cr, Mg$; *b* — изменение механизма компенсации заряда примесного центра

Таблица 1

Длина волны	Зелёная окраска			
	положение компонент спектральной полосы 4T_1		положение компонент спектральной полосы 4T_2	
λ_{max}, nm	426	478	610	662
λ_{max}, cm^{-1}	23500	20900	16400	15100
$\Delta\lambda, cm^{-1}$	3000	3200	1600	1900
Длина волны	Красная окраска			
	положение компонент спектральной полосы 4T_1		положение компонент спектральной полосы 4T_2	
λ_{max}, nm	498	541	662	735
λ_{max}, cm^{-1}	20100	18500	15100	13600
$\Delta\lambda, cm^{-1}$	2600	2100	1600	1600

ких центров Cr_{Li} и Cr_{Nb} , представлены выражениями

$$y(x) = y_0 \left(\left(-\operatorname{arctg} \left(a(x - x_0) + \frac{\pi}{2} \right) \frac{1}{\pi} \right) + b \right), \quad (1)$$

$$y(x) = y_0 \left(\left(\operatorname{arctg} \left(a(x - x_0) + \frac{\pi}{2} \right) \frac{1}{\pi} \right) + b \right), \quad (2)$$

где y_0 — максимальная амплитуда интенсивности; x_0 — координата передислокации центров Cr ; a, b — некоторые константы. На рисунке изменение интенсивности полос поглощения Cr_{Li} и Cr_{Nb} показано кривыми 1 и 2 соответственно. Ширина концентрационного коридора перестройки дефектной структуры в кристалле находилась по экстремумам второй производной (на кривых Cr_{Li} (3) и Cr_{Nb} (4)), теоретическим функциям (1), (2), описывающим трансформацию интенсивностей спектральных полос оптических центров.

Резкая граница смены механизмов центрообразования в кристаллах стехиометрического состава $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}, \text{Mg}, \text{Zn}$ приходится на 2,35 ат. % Mg^{2+} , а концентрационная ширина перестройки центрального состава, определённая по экстремумам второй производной (на кривых Cr_{Li} и Cr_{Nb}), составляет 0,09 ат. % Mg^{2+} (см. рис. 2, а). Смена механизма компенсации заряда при введении Mg^{2+} идёт в три этапа (обозначены римскими цифрами на рис. 2, б) [7, 17]. На этапе I, который заканчивается полным вытеснением ниобия из литиевых позиций, ионы Mg^{2+} замещают дефекты «ниобий в позиции лития» ($4\text{Mg}_{\text{Li}}^+ \rightarrow \text{Nb}_{\text{Li}}^{4-}$). На этапе II ионы Mg^{2+} замещают литий, при этом происходит генерация дополнительных вакансий для компенсации избыточного положительного заряда. На этапе III ионы Mg^{2+} начинают замещать ниобий в ниобиевых позициях с уменьшением доли литиевых вакансий.

Состав исследуемых кристаллов $\text{Li}_{0,975}\text{Nb}_{\text{Li}_{0,005}}\text{V}_{\text{Li}_{0,02}}\text{Nb}_1\text{O}_3$ ($R_0 = 2\text{Li}/(\text{Li} + \text{Nb}) = 0,97$) предполагает, что этап I заканчивается при концентрации Mg^{2+} 0,05 ат. % полным вытеснением антиструктурных дефектов Nb_{Li} и снижением концентрации вакансий лития V_{Li} до величины 0,05 ат. %: $\text{Li}_{0,99}\text{Mg}_{\text{Li}_{0,005}}\text{V}_{\text{Li}_{0,005}}\text{Nb}_1\text{O}_3$ (табл. 2, рис. 3). На данном этапе изменений в спектрах не наблюдается, следовательно, антиструктурные дефекты не входят в состав центров Cr^{3+} . Этап II продолжается до концентрации Mg^{2+} 0,02 ат. %. При этом концентрация вакансий лития растёт от 0,005 до 0,020 ат. %: $\text{Li}_{0,96}\text{Mg}_{\text{Li}_{0,02}}\text{V}_{\text{Li}_{0,02}}\text{Nb}_1\text{O}_3$. Здесь также отсутствуют изменения в спектрах. С концентрации Mg^{2+} 0,02 ат. % начинается этап III, в котором происходит заполнение Mg^{2+} ниобиевых позиций. Этап теоретически завершается при концентрации Mg^{2+} 0,0266 ат. % полным исчезновением литиевых вакансий: $\text{Li}_{0,98}\text{Mg}_{\text{Li}_{0,02}}\text{Nb}_{0,9934}\text{Mg}_{\text{Nb}_{0,0066}}\text{O}_3$. Эксперимен-

Т а б л и ц а 2

Концентрация Mg^{2+} , ат. %	R_0	№ этапа замещения	Химическая формула
0,0	0,97	I	$[\text{Li}_{0,975}\text{Nb}_{0,005}\text{V}_{0,02}\text{Mg}_0][\text{Nb}_1\text{Mg}_0]\text{O}_3$
0,5	0,97	I	$[\text{Li}_{0,99}\text{Nb}_0\text{V}_{0,005}\text{Mg}_{0,005}][\text{Nb}_1\text{Mg}_0]\text{O}_3$
1,0	0,97	II	$[\text{Li}_{0,98}\text{Nb}_0\text{V}_{0,01}\text{Mg}_{0,01}][\text{Nb}_1\text{Mg}_0]\text{O}_3$
1,5	0,97	II	$[\text{Li}_{0,97}\text{Nb}_0\text{V}_{0,015}\text{Mg}_{0,015}][\text{Nb}_1\text{Mg}_0]\text{O}_3$
2,0	0,97	II	$[\text{Li}_{0,96}\text{Nb}_0\text{V}_{0,02}\text{Mg}_{0,02}][\text{Nb}_1\text{Mg}_0]\text{O}_3$
2,5	0,97	III	$[\text{Li}_{0,975}\text{Nb}_0\text{V}_{0,005}\text{Mg}_{0,02}][\text{Nb}_{0,995}\text{Mg}_{0,005}]\text{O}_3$
3,0	0,97	III	$[\text{Li}_{0,99}\text{Nb}_0\text{V}_0\text{Mg}_{0,02}][\text{Nb}_{0,99}\text{Mg}_{0,01}]\text{O}_3$

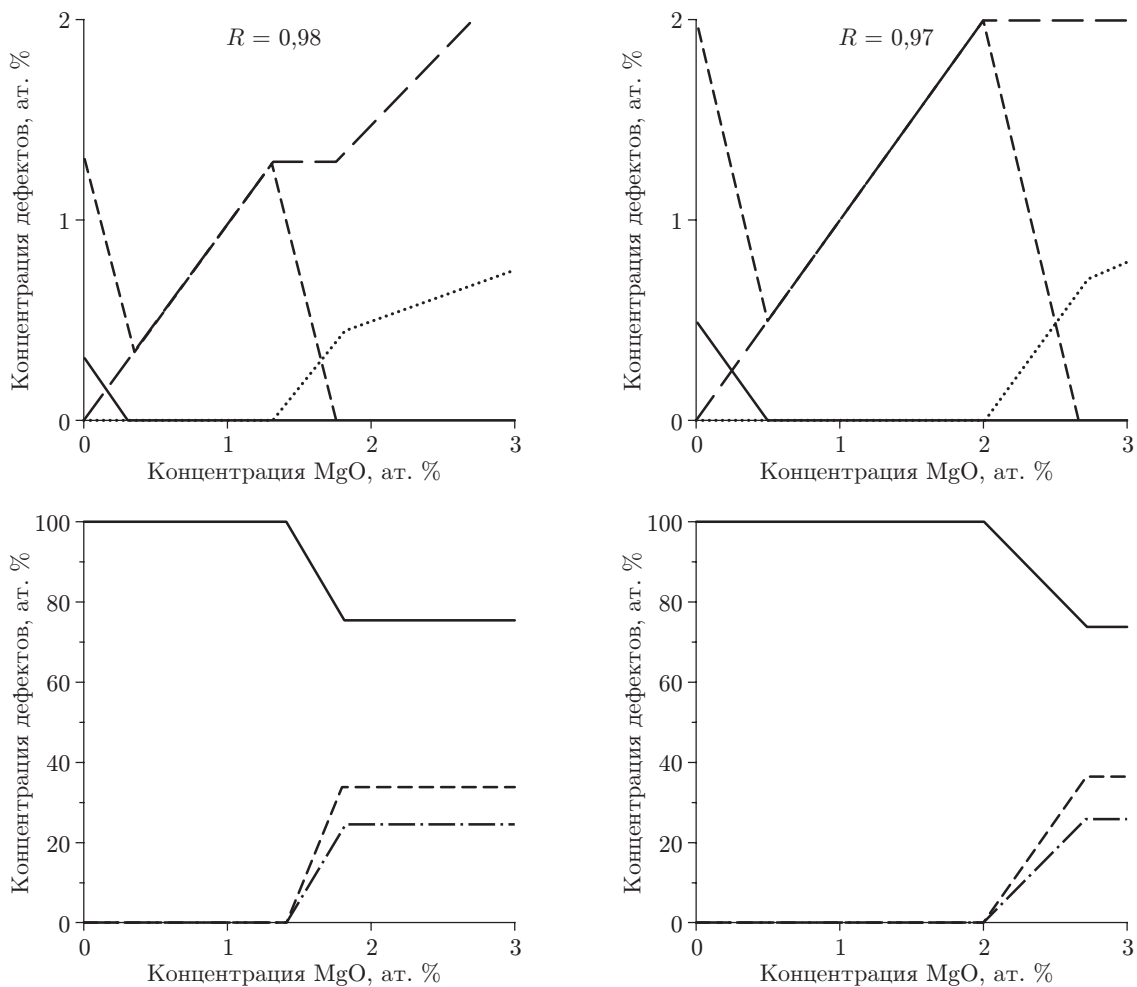


Рис. 3. Изменение содержания литиевых вакансий V_{Li} , ниобия в позиции лития Nb_{Li} , Mg^{2+} в литиевой и ниобиевой позициях Mg_{Li} и Mg_{Nb} от содержания Mg^{2+} в кристалле при $R_0 = 0,97$ и $R_0 = 0,98$

тально по спектрам поглощения наблюдается совпадение с точностью до 0,1 % концентрационного этапа трансформации центров Cr^{3+} с этапом III в смене механизма компенсации заряда, причём совпадает и концентрационная ширина этапов. На этапе III, с одной стороны, происходит уменьшение и исчезновение литиевых вакансий, а с другой — появление Mg^{2+} в ниобиевых позициях. Заметим, что на этапе I концентрация вакансий снижалась с 0,020 до 0,005 ат. % и при этом воздействия на спектры Cr^{3+} не оказывалось. Можно предположить, что на перелокализацию Cr^{3+} одновременно влияют два фактора: снижение концентрации литиевых вакансий и появление Mg^{2+} в ниобиевых позициях. Поскольку Mg^{2+} в ниобиевой позиции не находится в составе центра Cr^{3+} (ион отрицательно заряжен), действие второго фактора на структуру примесных центров с Cr^{3+} объясняется тем, что на этапе внедрения Mg^{2+} в позиции ниобия генерируются положительно заряженные дефекты, которые и входят в состав центров Cr^{3+} с локальной компенсацией заряда. Этими дефектами могут быть лишь междуузельные ионы Mg^{2+} . Таким образом, установлено, что центры Cr^{3+} в красных кристаллах ниобата лития являются низкополевыми, локально компенсированными и состоят из ионов Cr^{3+} в ниобиевой позиции и междузельного Mg^{2+} в позиции структурной вакансии. Вывод о низкополевого центре ионов Cr^{3+} в красных кристаллах полностью коррелируется с работами [9, 10, 12, 18].

На рис. 3 представлены диаграммы изменения структуры дефектов в зависимости от содержания антифоторефрактивных примесей Mg^{2+} в кристаллах с $R_0 = 0,97$ и $R_0 = 0,98$, рассчитанные по описанной модели замещения дефектной структуры.

Заключение. В результате проведения исследований впервые получены пороговое значение предельной концентрации ионов антифоторефрактивной примеси в кристаллах стехиометрического состава ниобата лития с плавно изменяющейся концентрацией магния в пределах от 5,5 до 2,0 ат. %, которое составляет 2,35 ат. % Mg^{2+} , а также ширина концентрационной перестройки центрального состава — 0,09 ат. % Mg^{2+} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Иванов С. Д., Косцов Э. Г.** Тепловые приёмники неохлаждаемых многомерных тепловизионных матриц. Ч. I. Теплоизолированные элементы // *Автоматрия*. 2015. **51**, № 6. С. 79–88.
2. **Corradi G., Sothe H., Spaeth J.-M., Polgar K.** Electron spin resonance and electron-nuclear double-resonance investigation of a new Cr^{3+} defect on an Nb site in $LiNbO_3:Mg:Cr$ // *Journ. Phys. Condens. Matter*. 1991. **3**, N 12. P. 1901–1908.
3. **Camarillo E., Tocho J., Vergara I. et al.** Optical bands of Cr^{3+} induced by Mg^{2+} ions in $LiNbO_3:Cr, Mg$ // *Phys. Rev. B*. 1992. **45**, N 9. P. 4600–4604.
4. **Martin A., Lopez F. J., Agullo-Lopez F.** Cr^{3+} in pure and Mg-doped $LiNbO_3$: analysis of the EPR and optical spectra // *Journ. Phys. Condens. Matter*. 1992. **4**, N 3. P. 847–853.
5. **Jaque F., Garcia-Solé J., Camarillo E. et al.** Detection of Cr^{3+} sites in $LiNbO_3:MgO, Cr^{3+}$ and $LiNbO_3:Cr^{3+}$ // *Phys. Rev. B*. 1993. **47**, N 9. P. 5432–5434.
6. **Torchia G. A., Sanz-Garcia J. A., López F. J. et al.** Compositional effect on Cr^{3+} site distribution in MgO or ZnO codoped $LiNbO_3:Cr$ congruent and stoichiometric crystals // *Journ. Phys. Condens. Matter*. 1998. **10**, N 21. P. L341–L345.
7. **Kamińska A., Dmochowski J. E., Suchocki A. et al.** Luminescence of $LiNbO_3:MgO, Cr$ crystals under high pressure // *Phys. Rev. B*. 1999. **60**, N 1. P. 7707–7710.
8. **Lhommé F., Bourson P., Polgarb K. et al.** Study of the luminescence spectra of $LiNbO_3:Cr^{3+}:Mg^{2+}$: effect of the concentration of Mg^{2+} // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 1999. **150**, Is. 1–4. P. 265–269.
9. **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 // *Phys. Rev. B*. 1999. **59**, N 14. P. 9113–9125.
10. **Salley G. M., Basun S. A., Kaplyanskii A. A. et al.** Chromium centers in stoichiometric $LiNbO_3$ // *Journ. Luminescence*. 2000. **87–89**. P. 1133–1135.
11. **Kamińska A., Suchocki A., Grinberg M. et al.** High-pressure spectroscopy of $LiNbO_3:MgO, Cr^{3+}$ crystals // *Journ. Luminescence*. 2000. **87–89**. P. 571–573.
12. **Han T. P. J., Jaque F., Bermudez V., Dieguez E.** Luminescence of the Cr^{3+} R-lines in pure and MgO co-doped near stoichiometric $LiNbO_3:Cr$ crystals // *Chem. Phys. Lett*. 2003. **369**, Is. 5–6. P. 519–524.
13. **Galutskiy V. V., Stroganova E. V., Vatlina V. I.** Growth of single crystal with a gradient of concentration of impurities by the Czochralski method using additional liquid charging // *Journ. Crystal Growth*. 2009. **311**, Is. 4. P. 1190–1194.
14. **Галуцкий В. В., Строганова Е. В., Яковенко Н. А.** Спектральное разделение оптических центров Cr^{3+} в стехиометрических кристаллах ниобата лития с магнием // *Оптика и спектроскопия*. 2011. **110**, № 3. С. 436–442.

15. **Torchia G. A., Martinez Matosa O., Vaveliuk P., Tochob J. O.** Influence of the electron-lattice coupling for Cr^{3+} ions in Nb^{5+} site into congruent co-doped $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{ZnO}$ crystal // Solid State Commun. 2003. **127**, Is. 8. P. 535–539.
16. **Палатников М. Н., Сандлер В. А., Сидоров Н. В. и др.** Спонтанная униполярность и аномалии диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости исходно полидоменных сильнолегированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ // Физика твёрдого тела. 2015. **57**, вып. 8. С. 1515–1520.
17. **Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н., Калинин В. Т.** Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
18. **Lhommé F., Bourson P., Boulon G. et al.** Comparative analysis of the Cr^{3+} centre spectroscopic properties in LiNbO_3 crystals from congruent to nearly stoichiometric compositions // Eur. Phys. Journ. AP. 2002. **20**, N 1. P. 29–40.

Поступила в редакцию 22 июня 2015 г.
