

УДК 535.36:548

## Кинетика фоторефрактивного рассеяния света в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$

*Е. А. Антонычева, А. В. Сюй, Н. А. Сюй, Н. В. Сидоров, П. Г. Чуфырев, А. А. Яничев*

*Рассмотрена зависимость кинетики фоторефрактивного рассеяния света в монокристаллах ниобата лития конгруэнтного состава ( $\text{LiNbO}_3$ ), легированных "фоторефрактивными" катионами  $\text{Cu}$  [0,015 мас. %] и "нефоторефрактивными" катионами  $\text{Zn}$  [0,5 мас. %], от мощности излучения и от области були, из которой вырезан кристалл. Экспериментальные результаты показывают, что свойства монокристалла по объему були значительно отличаются. При этом форма индикатрисы рассеянного света зависит от вида и концентрации легирующей примеси.*

PACS: 42.25.Fx; 42.70.Mp; 42.25.Lc

*Ключевые слова:* фоторефракция, монокристалл ниобата лития, спекл-структура.

### Введение

Физические характеристики одного из наиболее важных материалов электронной техники — нелинейнооптического монокристалла ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) существенно определяются его составом [1—3]. К числу свойств, зависящих от состава, относится эффект фотоиндуцированного изменения показателей преломления (optical damage), открытый А. Ашкиным с сотрудниками [4], получивший впоследствии название "эффект фоторефракции". Эффект фоторефракции успешно применяется для голографической записи информации [3, 5—7]. Однако фоторефрактивная запись фазовых решеток, используемая для реализации постоянной памяти и создания устройств с высокой селективностью, в настоящее время далека от совершенства и находится в стадии разработок. При этом, несмотря на множество существующих фоторефрактивных материалов, одним из наиболее оптимальных для этих целей является монокристалл ниобата лития [3].

Вследствие эффекта фоторефракции в освещенной области в кристалле возникает дополнительная подрешетка нано- и микроструктур с флуктуирующими показателями преломления, диэлектрической проницаемостью, проводимостью и другими параметрами, отличными от соответствующих параметров монокристалла в отсутствие эффекта фоторефракции, на которой происходит рассеяние лазерного излучения, возбуждающего эффект фоторефракции, получившее название "фоторефрактивное рассеяние света" (ФРРС) [6, 7]. ФРРС является следствием голографических эффектов и является одним из ограничивающих факторов, ухудшающих качество голограмм [7]. Образование подрешетки, индуцированной лазерным излучением дефектов, вносит кроме того дополнительное разупорядочение в структуру кристалла, которое исчезает со временем или при воздействии температуры. В литературе, в основном, исследовано ФРРС в монокристаллах ниобата лития конгруэнтного состава ( $R = \text{Li}/\text{Nb} = 0,946$ ), легированных "фоторефрактивными" катионами\*  $\text{Fe}$  и  $\text{Rh}$ . Подробный обзор исследований дан в [7].

В данной работе в зависимости от мощности лазерного излучения впервые выполнены сравнительные исследования кинетики ФРРС в монокристаллах ниобата лития конгруэнтного состава, легированных "фоторефрактивными" катионами  $\text{Cu}$  ( $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ ) и "нефоторефрактивными" катионами  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ). Статические эффекты, вызываемые фоторефрактивным эффектом, фиксировались

Антонычева Елена Альбертовна, аспирант.  
Сюй Александр Вячеславович, доцент.  
Сюй Николай Александрович, аспирант.  
Сидоров Николай Васильевич, снс.  
Чуфырев Павел Геннадьевич, снс.  
Яничев Александр Александрович, аспирант.  
Дальневосточный государственный транспортный университет.  
Россия, 680021, г. Хабаровск, ул. Серышева, 47.  
Тел. 8 (4212) 40-76-14.  
E-mail: alsyuy271@gmail.com

Статья поступила в редакцию 12 мая 2010 г.

© Антонычева Е. А., Сюй А. В., Сюй Н. А., Сидоров Н. В., Чуфырев П. Г., Яничев А. А., 2010

\* "Фоторефрактивные" катионы (катионы с переменной валентностью) изменяют свой заряд в кристалле под действием света и повышают эффект фоторефракции. "Нефоторефрактивные" катионы под действием света в кристалле не изменяют свой заряд и при определенных условиях способны понижать эффект фоторефракции.

также по изменениям в спектрах комбинационного рассеяния света (КР). Значительное внимание уделено исследованиям фоторефрактивного эффекта и ФРПС в кристаллах, вырезанных из разных частей монокристаллической булы. Такие исследования представляют интерес для отработки промышленных технологий выращивания крупногабаритных высокосоввершенных оптически однородных монокристаллов ниобата лития разного состава.

### Методика эксперимента

Монокристаллы ниобата лития  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  (0,015 мас. %) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0,5 мас. %), выращивались методом Чохральского в воздушной атмосфере на установке "Кристалл-2" в направлении (0001) (полярная ось) из платинового тигля диаметром 80 мм. Скорость вытягивания: 3—5 мм/ч и 10 об/мин. Диаметр монокристаллической булы составлял 42 мм; длина конуса — 15 мм; длина цилиндрической части — 40 мм. Подробно методика выращивания монокристаллов описана в [8]. Для сравнительных исследований фоторефрактивного эффекта и ФРПС разных частей монокристаллической булы ее цилиндрическая часть разрезалась на диски. Ось диска совпадала с направлением полярной оси кристалла  $P_s$ . Из дисков вырезались образцы одинаковых размеров в виде параллелепипедов  $\approx 8 \times 6 \times 4$  мм<sup>3</sup> с ребрами, параллельными кристаллофизическим осям  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , соответственно. Схема разрезки булы подробно представлена в [8]. Для исследований использовались два вида монокристаллов:  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  [0,015 мас. %] (3к-2; 3к-3; 4к-6) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  [0,5 мас. %] (126; 127; 128), вырезанные из разных сегментов разных колец булы.

В экспериментах по ФРПС использовано излучение лазера на  $\text{Y}:\text{Al}$  гранате MLL-100 с длиной волны  $\lambda_0 = 501\text{—}561$  нм. Мощность лазерного излучения варьировалась в пределах от 35 до 160 мВт. При использовании более мощного излучения 640 мВт применялся аргоновый квантовый генератор LM-120 ( $\lambda_0 = 514,5$  нм). При этом волновой вектор световой волны был направлен вдоль оси  $Y$ , по нормали к входной грани кристалла, а вектор напряженности электрического поля световой волны  $E$  параллелен оси  $Z$ , являющейся полярной осью кристалла  $P_s$ . Рассеянное излучение падало на полупрозрачный экран, размещенный за кристаллом, и регистрировалось цифровой видеокамерой. Спектры КР возбуждались линией 514,5 нм аргонового лазера фирмы Spectra Physics (модель 2018-RM) и регистрировались спектрометром Ramanor U1000. Как известно из работы [3], наиболее сильная фоторефракция в монокристалле ниобата лития наблюдается в тех случаях, когда вектор  $E$  возбуждающего лазерного излучения на-

правлен вдоль полярной оси кристалла. Поэтому для выявления максимального и минимального проявления эффекта фоторефракции в спектрах КР спектры были зарегистрированы в геометриях рассеяния  $Y(ZZ)\bar{Y}$  и  $Y(ZX)\bar{Y}$  ( $E$  параллелен оси  $Z$ ) и  $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$ ,  $Z(YX)\bar{Z}$  ( $E$  перпендикулярен оси  $Z$ ). Эти геометрии рассеяния удобны тем, что в спектрах КР в них в отсутствие эффекта фоторефракции должны проявляться только ТО или только LO фононы и не должны присутствовать смешанные (LO+ТО) фононы. Спектры КР регистрировались спустя 10 мин после облучения кристалла лазерным излучением, когда временные изменения, вызванные фоторефрактивным эффектом, становятся равными нулю.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости фоторефрактивного рассеяния света в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  [0,015 мас. %] и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  [0,5 мас. %] от мощности лазерного облучения. При воздействии на кристаллы лазерного излучения разной мощности со временем наблюдается раскрытие односторонних индикатрис рассеяния, которое уверенно проявляется в спектрах КР. Наиболее существенные изменения в спектрах обнаружены в геометрии рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$ , в которой в отсутствие эффекта фоторефракции должны проявляться только E(ТО) фононы. На рис. 2 в качестве примера приведены фрагменты спектров КР в области колебаний октаэдров  $\text{NbO}_6$  монокристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  [0,015 мас. %] (обладающего высоким эффектом фоторефракции) и монокристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  [0,12 мас. %] (обладающего существенно более низким эффектом фоторефракции [3]). В области колебаний октаэдров  $\text{NbO}_6$  в геометрии рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$ , согласно правилам отбора [3]), в отсутствие эффекта фоторефракции в спектре КР должна присутствовать только одна линия с частотой  $578$  см<sup>-1</sup>, соответствующая фононам E(ТО) типа симметрии [3]. Из рис. 2 видно, что это имеет место только для кристалла, легированного "нефоторефрактивными" катионами  $\text{B}^{2+}$ . В спектре кристалла, легированного "фоторефрактивными" катионами  $\text{Cu}$ , способными под действием света изменять свое зарядовое состояние, вследствие наличия фоторефрактивного эффекта, дополнительно присутствуют линии с частотами  $631$  ( $A_1(\text{ТО})$ ) и  $876$  ( $A_1(\text{ЛО})$ ) см<sup>-1</sup> (см. рис. 2), которые в отсутствие эффекта фоторефракции запрещены правилами отбора для данной геометрии рассеяния [3]. Причем, интенсивность запрещенных линий возрастает одновременно с раскрытием индикатрисы рассеяния.

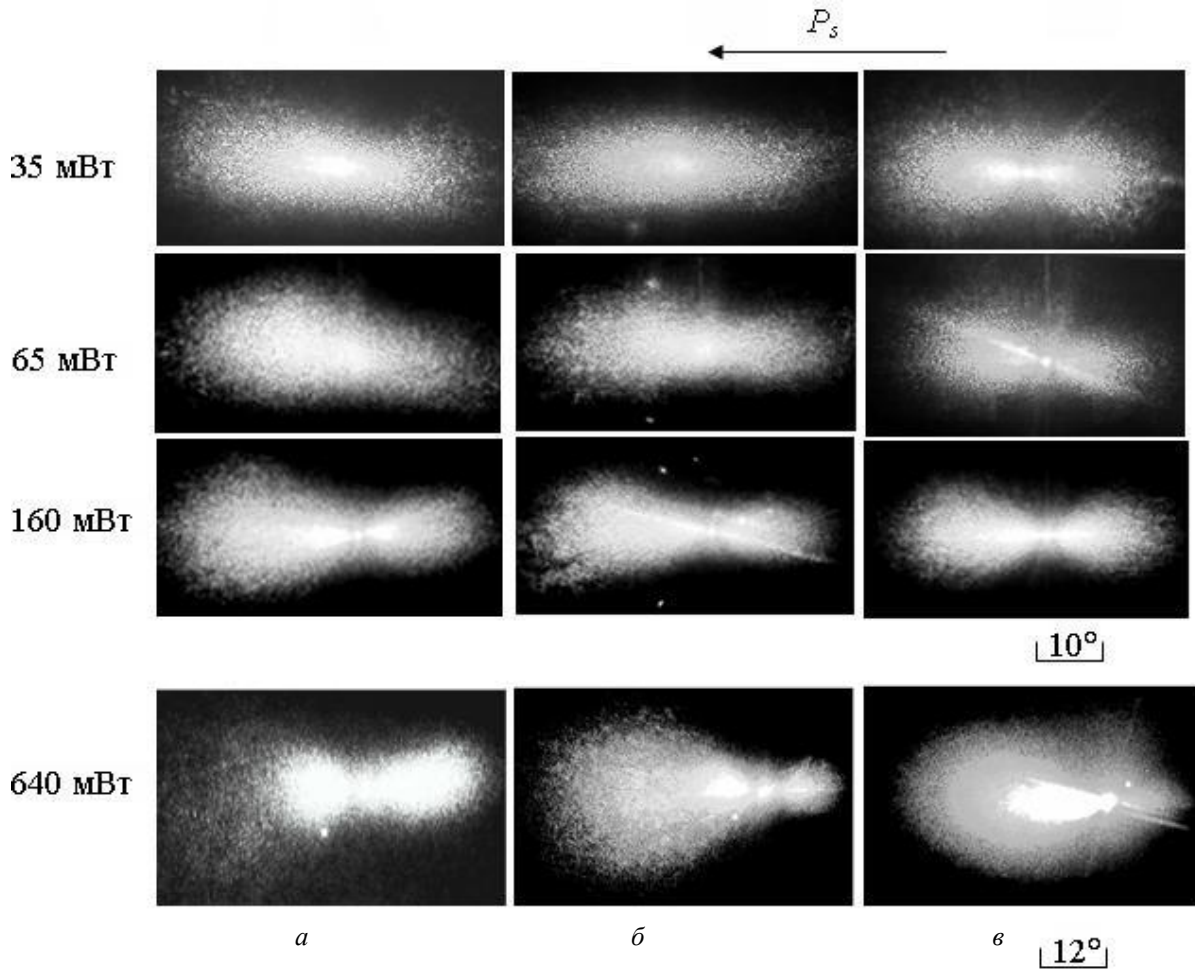


Рис. 1. Фоторефрактивное рассеяние света в кристаллах при разных мощностях облучения (35—640 мВт).

Время облучения 60 с. Длина волны  $\lambda_0 = 530$  нм.

Кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  [0,015 мас. %] использован при 35, 65, 160 мВт. Образцы кристалла: *a* — 3к-2; *b* — 3к-3; *c* — 4к-6;

Кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  [0,5 мас. %] использован при 640 мВт. Образцы кристалла: *a* — 126; *b* — 127; *c* — 128

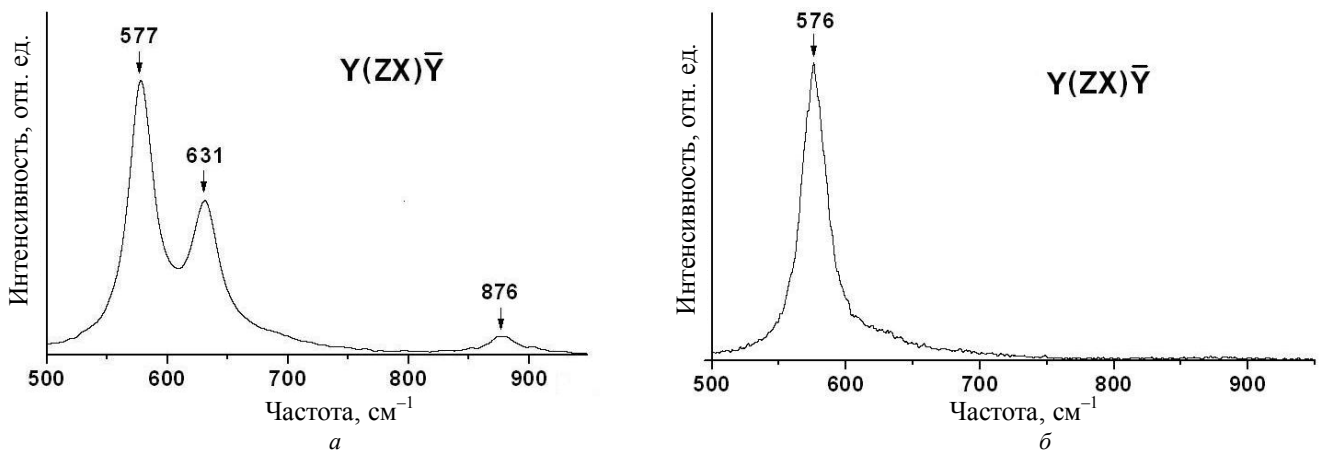


Рис. 2. Фрагменты спектров КР монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  [0,015 %] (*a*) и  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  [0,12 %] (*b*)

в области колебаний октаэдров  $\text{NbO}_6$ .

$\lambda_0 = 514,5$  нм.  $T = 293$  К

В силу множества особенностей ФРПС в рассматриваемых кристаллах остановимся более подробно на описании экспериментальных результатов.

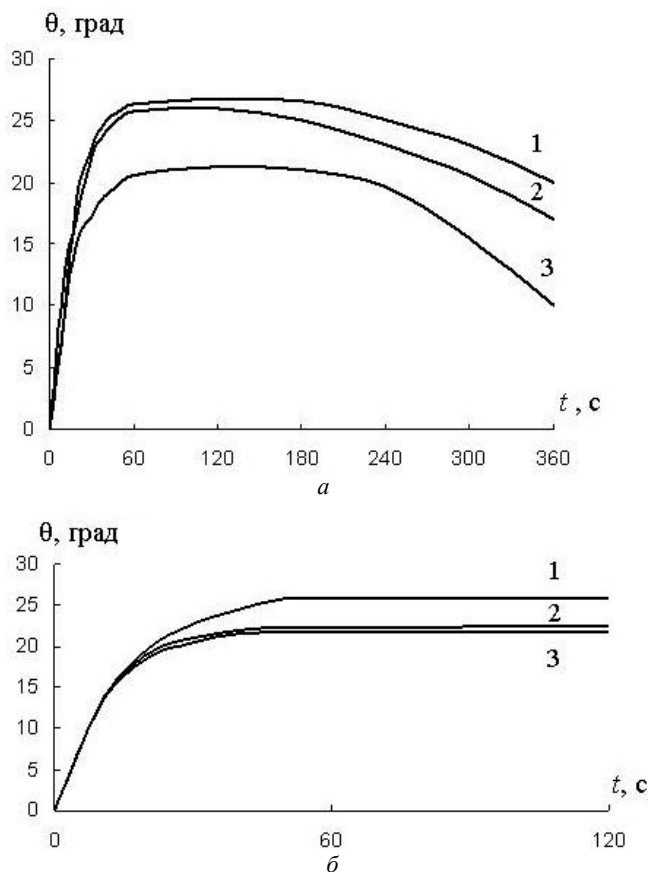
В первые секунды ФРПС для всех образцов сначала появляется трехслойная спекл-структура в виде окружности с малым углом раскрытия инди-

катрисы. Центральный слой представляет собой яркое и наиболее интенсивное пятно, второй слой имеет меньшую интенсивность свечения, и крайний по периметру слой имеет точечную спекл-структуру. Для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  [0,015 мас. %] центральное пятно в течение первых десяти секунд принимает форму овала, ориентированного в

направлении полярной оси кристалла. Центральное яркое пятно через минуту с начала облучения исчезает (см. рис. 1). Раскрытие спекл-структуры рассеяния наблюдается в виде симметричной "восьмерки", ориентированной вдоль полярной оси кристалла (см. рис. 1). При этом центральное пятно трансформируется в овал и за минуту облучения монокристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  [0,015 мас. %] принимает форму симметрично расположенных лепестков с явно выраженным круглым центром (см. рис. 1).

При облучении образца монокристалла 3к-3 в течение 60 с рядом с основным рассеянием появляются два ярких пятна, расположенных симметрично относительно полярной оси кристалла, рис. 1, б (35, 65, 160 мВт). При дальнейшем увеличении времени облучения кристалла индикатриса рассеяния не испытывает значительных изменений. При мощности излучения в 35 и в 65 мВт для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  [0,015 мас. %] 3к-2 и 3к-3 ФРПС характеризуется приблизительно одинаковыми формами спекл-структуры и изменения индикатрисы рассеяния (см. рис. 1). При этом на экране наблюдается быстрое раскрытие двухслойной спекл-структуры с четко выраженным центром в форме яркой точки, которая со временем исчезает, что свидетельствует о перекачке энергии из центрального пучка в рассеянное излучение [6]. Индикатриса рассеяния принимает форму "облака", плавно увеличивающегося в положительном направлении полярной оси кристалла. Центральный слой имеет плотную структуру с нечетко выраженной формой овала.

Значительные изменения ФРПС наблюдаются при облучении кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  [0,015 мас. %] лазерным излучением мощностью 160 мВт (см. рис. 1). Форма индикатрисы рассеяния для кристаллов с номерами 3к-2 и 3к-3 принимает вид четко обозначенной "восьмерки". При этом в течение первых десяти минут облучения происходит незначительное сжатие лепестков. В кристалле с номером 3к-2 со временем появляется центральный яркий слой в форме двух лепестков с выраженным центром в виде яркой точки. В кристалле с номером 3к-3 спекл-структура индикатрисы остается двухслойной в форме "восьмерки" и имеет два ярких пятна, расположенных симметрично относительно полярной оси кристалла. В кристалле с номером 4к-6 индикатриса рассеяния в течение первых трех минут имеет форму "восьмерки" двухслойной спекл-структуры. При дальнейшем облучении кристалла рассеяние принимает форму "овала", и со временем индикатриса рассеяния принимает первоначальную форму — окружность, соответствующую первым десяти секундам облучения (рис. 3, а, кривая 3).



**Рис. 3. Зависимость угла фоторефрактивного рассеяния света от времени в кристаллах:**  
 а —  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  [0,015 %] при мощности 160 мВт, кристаллы: 1 — 3к-2; 2 — 3к-3; 3 — 4к-6  
 б —  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  [0,5 %] при мощности 640 мВт, кристаллы: 1 — 126; 2 — 127; 3 — 128

При исследовании кинетики ФРПС в образцах  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  [0,015 мас. %] (см. рис. 3, а) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  [0,5 мас. %] (см. рис. 3, б), вырезанных из разных мест монокристаллической були, авторами обнаружены явно выраженные различия, которые свидетельствуют о том, что фоторефрактивные свойства зависят от области були, из которой вырезан образец. При этом уменьшение размеров индикатрисы ФРПС  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  [0,015 мас. %], уверенно наблюдаемое на рис. 3, а, очевидно связано с нагревом кристаллов при облучении. Особенно хорошо это наблюдается при мощности излучения 160 мВт, когда температура кристалла в области лазерного луча достигает 80 °С. Для проверки данного предположения кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  [0,015 мас. %] помещался в термооптическую печь, где температура воздуха поддерживалась при 80 °С. При этом производилось облучение кристалла лазерным излучением мощностью 160 мВт. ФРПС при данных условиях не развивается. Если температуру воздуха в термооптической печи понизить до 50—60 °С, то ФРПС развивается достаточно эффективно. На рис. 4. представлена зависимость индикатрисы ФРПС от мощности излучения.

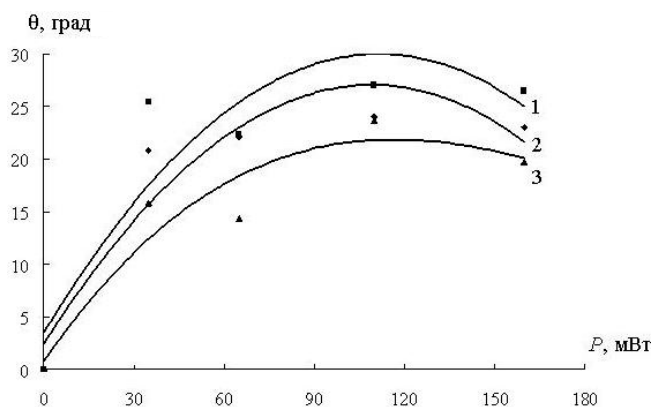


Рис. 4. Зависимость угла фоторефрактивного рассеяния света от мощности в  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  [0,015%] при  $t = 60$  с. Кристаллы: 1 — 3к-2; 2 — 3к-3; 3 — 4к-6

При пропускании лазерного пучка мощностью 640 мВт через кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  [0,5 мас. %] с номерами 126 и 127, выращенных в разных условиях, максимальное раскрытие индикатрисы рассеяния происходит в течение первых 60 с (см. рис. 3, б). При дальнейшем облучении кристаллов угол раскрытия индикатрисы рассеяния света остается постоянным. Для образцов кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  [0,5 мас. %], вырезанных из разных мест були, на экране наблюдаются индикатрисы с незначительным расхождением угла раскрытия, но имеющие различную спекл-структуру. При этом для кристалла с номером 126 на экране наблюдается симметричное раскрытие лепестков вдоль полярной оси кристалла. Лепестки имеют двухслойную спекл-структуру с четко выраженным центром в виде яркой точки. Крайний слой индикатрисы рассеяния имеет точечную, разреженную спекл-структуру, у которой угол раскрытия индикатрисы рассеяния в направлении полярной оси кристалла  $P_s$  больше, чем угол раскрытия индикатрисы рассеяния в противоположном направлении  $P_s$  (см. рис. 1, 640 мВт). Второй слой индикатрисы рассеяния кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  [0,5 мас. %] с номером 126 имеет мелкую спекл-структуру в виде четко выраженных и симметрично расположенных лепестков. Углы раскрытия индикатрисы рассеяния лепестков одинаковы и при дальнейшем облучении кристалла до 120 с значительно не меняются.

Форма индикатрисы рассеяния для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  [0,5 мас. %] 127 имеет вид "кометы", хвост которой вытянут в направлении полярной оси кристалла (см. рис. 1, б, 640 мВт). Спекл-структура индикатрисы рассеяния трехслойная. Крайний слой имеет точечную спекл-структуру, расположенную по периметру "кометы", второй слой раскрывается в форме двух разных по размеру лепестков с мелкой спекл-структурой. Правый лепесток имеет четкие формы с малым углом рас-

крытия индикатрисы рассеяния. Левый лепесток четких форм не имеет, но характеризуется большим углом раскрытия индикатрисы рассеяния (см. рис. 1, б, 640 мВт). В середине "кометы" находится самый яркий слой, который имеет вид: в центре след от лазерного пучка, в виде яркой точки и от нее в положительном направлении полярной оси кристалла вытягивается яркий лепесток с малым углом раскрытия индикатрисы  $\theta = 3^\circ$ .

При облучении кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  [0,5 мас. %] 128 лазерным излучением мощностью 640 мВт происходит быстрое раскрытие индикатрисы рассеяния в направлении полярной оси кристалла. Индикатриса рассеяния раскрывается только в одном направлении от пучка лазерного излучения и принимает вид одного большого "лепестка". "Лепесток" имеет трехслойную спекл-структуру, каждый слой которой имеет четкие границы. Крайний слой спекл-структуры, равномерно распределенный по периметру индикатрисы рассеяния, имеет точечную, разреженную структуру. Второй слой более плотный, имеет мелкую структуру и форму "лепестка" с четкими гранями. Центральный слой, самый яркий по интенсивности, имеет форму "лепестка" с четким, ярким центром и угол раскрытия индикатрисы, равный половине максимального угла индикатрисы ФРПС для этого образца.

## Выводы

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при выращивании кристаллов ниобата лития методом Чохральского фоторефрактивные свойства по объему цилиндрической части монокристаллической були могут значительно отличаться. Так, образцы монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  [0,015 мас. %] и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  [0,5 мас. %], вырезанные ближе к конусу були, проявляют наиболее яркие фоторефрактивные свойства. При этом монокристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  [0,015 мас. %] и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  [0,5 мас. %] имеют разные формы индикатрис ФРПС. Форма индикатрисы рассеяния существенным образом зависит от вида и концентрации примеси, а также от мощности излучения. При высоких мощностях лазерного излучения, возбуждающего фоторефрактивный эффект, угол раскрытия индикатрисы рассеяния достигает стационарного значения быстрее, чем при низких мощностях. Однако при достаточно большой мощности излучения увеличивается нагрев кристалла, что приводит к уменьшению индикатрисы рассеяния.

## Литература

1. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. — М.: Наука, 1987. С. 264.

2. Гурзаян Г. Г., Дмитриев В. Г., Никогосян Д. Н. Нелинейно-оптические кристаллы. Свойства и применение в квантовой электронике. — М.: Радио и связь, 1991. С. 160.

3. Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н., Калинин В. Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. — М.: Наука, 2003. С. 255.

4. Ashkin A. Photorefractive effect in crystals / A. Ashkin, C. D. Boyd, T. M. Dziedzic et al. // Appl. Phys. Lett. 1966. V. 9. P. 72—80.

5. Goukov M., Imlau M., Woleke Th. Photorefractive parameters of lithium niobate crystals from photoinduced light scattering // Phys. Rev. 2008. V. B 77. P. 235110.

6. Степанов С. И., Петров М. П., Камшилин А. А. Дифракция света с поворотом плоскости поляризации на объемных голограммах в электрооптических кристаллах // ПЖТФ. 1977. Т. 3. № 7. С. 849—854.

7. Максименко В. А., Сюй А. В., Карпец Ю. М. Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. С. 96.

8. Бирюкова И. В. Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития. Автореф. дис. ... канд. тех. наук. Апатиты: ИХТРЭМС КНЦ РАН, 2005. С. 24.

## Kinetic photorefractive scattering of light in crystals LiNbO<sub>3</sub>:Cu and LiNbO<sub>3</sub>:Zn

*E. A. Antonycheva, A. V. Syuy, N. A. Syuy, N. V. Sidorov, P. G. Chufyrev, A. A. Janichev*  
Far Eastern State Transport University (FESTU), 47 Serysheva str., Khabarovsk, 680021, Russia,  
E-mail: alsyuy271@gmail.com

*Consideration is given to dependence of kinetics of photorefractive scattering of light in lithium niobate monocrystals with a congruent structure (LiNbO<sub>3</sub>), which are alloyed by "photorefractive" elements such as Cu [0,015 wt. %] and "unphotorefractive" ones such as Zn [0,5 wt. %], from the radiation power and from the bulya area. Experimental results show that properties of the monocrystal on the bulya volume considerably differ. Thus, the form of light scattering indicators depends on the kind and concentration of the alloying impurity.*

PACS: 42.25.Fx; 42.70.Mp; 42.25.Lc

*Keywords:* photorefraction, monocrystal lithium niobate, spekl-structure.

Bibliography — 8 references.

*Received May 12, 2010*

\* \* \*