

НЕФОТОРЕФРАКТИВНЫЕ ПРИМЕСИ В НИОБАТЕ ЛИТИЯ:
МАГНИЙ И ЦИНК

Т. Р. Волк, Н. М. Рубинина

Впервые показано, что кристалл $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ подобно $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ обладает устойчивостью к оптическому искажению (фоторефракции). Элементы на основе $\text{LiNbO}_3 : 7.2$ мол. % Zn продемонстрировали эффективность преобразования излучения $\text{Nd} : \text{ИАГ}$ лазера во ВГ около 50 % без характерной для LiNbO_3 деградации за счет фоторефракции; вплоть до интенсивностей 100 МВт см^{-2} . Влияние Mg и Zn на свойства LiNbO_3 характеризуется существованием пороговых концентраций, при которых наблюдаются экстремумы концентрационных зависимостей нелинейнооптических параметров, смещение линий ИК и ЭПР спектров и подавление фоторефракции не менее, чем на два порядка по сравнению с чистым кристаллом LiNbO_3 . Уменьшение фоторефракции обусловлено резким ростом фотопроводимости, в свою очередь связанным с изменением типа акцепторов электронов в высоко легированных кристаллах. Обнаруженная общность влияния Mg и Zn на оптические свойства LiNbO_3 открывает пути направленного поиска других «нефоторефрактивных» примесей.

Как известно, эффект фоторефракции (в данном контексте было бы логичнее использовать первоначальный термин «эффект оптического искажения») является препятствием для использования кристаллов LiNbO_3 в нелинейной оптике, поскольку наведенное лазерным излучением изменение двупреломления приводит к нестабильности свойств (деградации) оптических элементов.

Как показала практика, при высоких уровнях интенсивности лазерного излучения все составы LiNbO_3 (независимо от примеси) подвержены оптическому искажению. Однако оказалось [1], что кристаллы $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ с высоким уровнем легирования Mg обнаруживают резкое снижение этого эффекта. Последующие работы [2-6] продемонстрировали перспективность использования «нефоторефрактивного» $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ в качестве удвоителя частоты $\text{Nd} : \text{ИАГ}$ лазера (1064 нм).

Авторами данной статьи был найден еще один нефоторефрактивный материал $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ [7, 8]. Основанием для направленного поиска послужила аналогия примесей Mg и Zn : идентичное зарядовое состояние, близость ионных радиусов, сходный коэффициент вхождения в решетку LiNbO_3 [9]. Оптические и нелинейнооптические свойства $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ оказались весьма сходными, хотя выявляется ряд отличий. $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ обнаруживает некоторые преимущества по сравнению с $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$, о чем подробнее сказано далее.

В настоящей статье прежде всего описано влияние примеси Zn на фоторефрактивные свойства LiNbO_3 . Затем продемонстрирована общность влияния примеси Me^{2+} ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zn}$) на оптические свойства LiNbO_3 и обсуждена природа влияния Me на фоторефракцию.

Исследовались кристаллы LiNbO_3 , выращенные методом Чохральского из расплава конгруэнтного состава. Легирование Mg или Zn осуществлялось добавлением в расплав MgO или ZnO . (Приведенные далее молярные концентрации везде означают концентрацию в расплаве. Коэффициент вхождения в LiNbO_3 обеих примесей равен 1.2 [9]). Для исследования спектров ЭПР были выращены кристаллы $\text{LiNbO}_3 : \text{Me} : \text{Fe}$ добавлением

в расплав Fe_2O_3 . Моноомное состояние кристаллов обеспечивалось специальной методикой выращивания без приложения внешнего электрического поля [10].

Кристаллы $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ обнаруживают хорошее оптическое качество: неоднородность двупреломления в них не превышает $(2-5) \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$.

1. $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ — новый нефоторефрактивный материал

Для создания фоторефракции кристаллы освещались Ar-лазером через цилиндрическую линзу; полоса света шириной 200—300 мкм перпендикулярна полярной оси c . Величина фоторефракции $\delta\Delta n$ измерялась методом оптической компенсации [11] путем сканирования кристалла вдоль полярной оси тонким (20 мкм) лучом He—Ne-лазера. Чувствительность методики по двупреломлению не хуже $2 \cdot 10^{-6}$.

Были измерены характеристики фоторефракции в $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ в широком интервале концентраций Zn. Кинетика нарастания фоторефракции хорошо описывается известной зависимостью [12] (рис. 1)

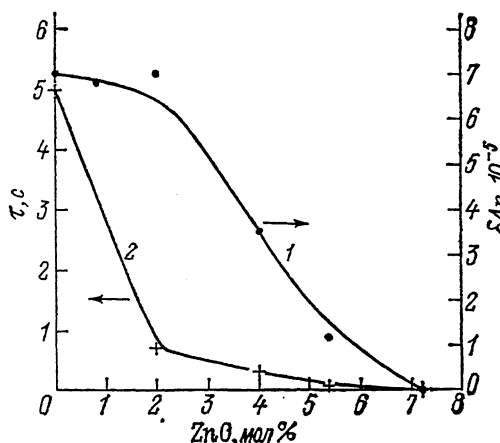


Рис. 1. Зависимость фоторефрактивных характеристик $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ от концентрации Zn.

1 — предельное значение фоторефракции; 2 — время записи ($I=20 \text{ Вт} \times \text{см}^{-2}$, $\lambda=488 \text{ нм}$).

$$\delta\Delta n(t) = \delta\Delta n_0(1 - e^{-t/\tau_m}), \quad (1)$$

где $\delta\Delta n_0$ — предельное значение фоторефракции для данной интенсивности, $\tau_m = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma$, $\sigma = \sigma_T + \sigma_\phi$ — темновая и фотопроводимость ($\sigma_\phi > \sigma_T$). Величина $\delta\Delta n_0$ растет с ростом интенсивности и при высоких уровнях интенсивности ($> 100 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$) имеет тенденцию к насыщению.

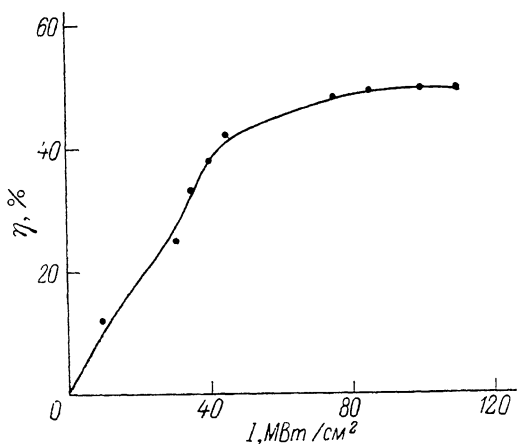
Фоторефрактивные свойства $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ обнаруживают резкую зависимость от концентрации Zn. На рис. 1 и в таблице приведены зависимости насыщенного значения фоторефракции и времени τ от концентрации Zn (для $I=20 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$). Для концентраций $[\text{Zn}] > 7 \text{ мол} \%$ величина $\delta\Delta n$ оказывается за пределами чувствительности методики ($\leq 2 \cdot 10^{-6}$), т. е. падает не менее чем на два порядка по сравнению с чистыми кристаллами. Одновременно с уменьшением $\delta\Delta n$ наблюдается резкое уменьшение τ (практически на два порядка), что, согласно общепринятой модели [13, 14],

Кристалл	$\delta\Delta n_{\text{max}}, 10^{-4}$	$\tau, \text{см}^{-1}$	$S_1, \text{Дж}^{-1}$	$S_2, \text{см} \cdot \text{Дж}^{-1}$
LiNbO_3	0.7	≤ 0.03	10^{-7}	$\geq 3 \cdot 10^{-5}$
$\text{LiNbO}_3 : 0.01 \text{ вес} \% \text{ Fe}$	1.2	0.1	10^{-6}	10^{-5}
$\text{LiNbO}_3 : 2 \text{ мол} \% \text{ Zn}$	0.3—0.7	≤ 0.03	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$\geq 8 \cdot 10^{-5}$
$\text{LiNbO}_3 : 5.3 \text{ мол} \% \text{ Zn}$	0.1	≤ 0.03	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$\geq 5 \cdot 10^{-5}$
$\text{LiNbO}_3 : 7.2 \text{ мол} \% \text{ Zn}$	$\leq 2 \cdot 10^{-6}$			
$\text{LiNbO}_3 : 1 \text{ мол} \% \text{ Zn} : 0.01 \text{ вес} \% \text{ Fe}$	2.8	1—1.3	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$
$\text{LiNbO}_3 : 5.8 \text{ мол} \% \text{ Zn} : 0.01 \text{ вес} \% \text{ Fe}$	0.2	1.5—1.7	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$
$\text{LiNbO}_3 : 6.7 \text{ мол} \% \text{ Zn} : 0.01 \text{ вес} \% \text{ Fe}$	0.25	1.2—1.5	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
$\text{LiNbO}_3 : 7.7 \text{ мол} \% \text{ Zn} : 0.01 \text{ вес} \% \text{ Fe}$	$\leq 2 \cdot 10^{-6}$	< 1		

определяется соответствующим возрастанием фотопроводимости. Резкое уменьшение времени стирания голограмм (т. е. увеличение σ_{ϕ}) с ростом концентрации примеси наблюдалось впервые в $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ [2, 3].

Уменьшение $\delta \Delta n$ с ростом концентрации Zn носит достаточно плавный характер (рис. 1, кривая 1), тогда как τ уменьшается скачком уже при низком уровне легирования $[\text{Zn}] \geq 2$ мол% (кривая 2).

Были проведены исследования фоторефракции также в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn} : \text{Fe}$. Введение такой концентрации Fe (150 р. р. м.) в LiNbO_3 сопровождается резким возрастанием фоторефракции (например, [13]), т. е. является «конкурирующим» по отношению к примеси Zn. Однако из рис. 1 и таблицы следует, что величина $\delta \Delta n$ в $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ слабо зависит от Fe, несмотря на увеличение поглощения, т. е. определяется в основном присутствием Zn. Кроме того, видно, что в $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn} : \text{Fe}$



(с $[\text{Zn}] > 7$ мол%) величина фоторефракции снижена по крайней мере на два порядка по сравнению с $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$. Такой же эффект наблюдался ранее в $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg} : \text{Fe}$ [15].

Существенное снижение фоторефракции в $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ проявляется вплоть до весьма высоких уровней интенсивности видимого диапазона. В кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ с $[\text{Zn}] >$

Рис. 2. Эффективность преобразования во ВГ излучения 1064 нм кристаллом $\text{LiNbO}_3 : 7.2$ мол% Zn.

> 6 мол% под действием импульсного излучения 532 нм (вторая гармоника ИАГ лазера) оптическая деградация, типичная для LiNbO_3 и связанная с фоторефракцией, не наблюдалась вплоть до $100 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ [7].

Обнаруженное подавление фоторефракции примесью Zn делает $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ перспективным материалом для применения в лазерной оптике. Кристаллы $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ были испытаны в качестве удвоителя частоты излучения ИАГ лазера ($\lambda = 1064$ нм, $\tau_n = 12$ нс, $w_n = 25$ мДж, мода TEM_{00} [7]) (рис. 2). Кристаллы с $[\text{Zn}] = 7.2$ мол% продемонстрировали при комнатной температуре эффективность преобразования во вторую гармонику (ВГ) около 50 % (при длине элемента 10 мм). Полученная величина эффективности преобразования во ВГ в $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ несколько превышает ту же величину, наблюдаемую в $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$, выращенных из той же шихты [7]. Это может быть связано со следующими причинами. Известно, что при облучении светом высокой интенсивности видимого диапазона кристаллы LiNbO_3 устойчиво окрашиваются (так называемый «темный трек» [16, 17]). По мнению авторов [17] именно увеличение поглощения, наведенное интенсивным излучением, лимитирует величину эффективности преобразования во ВГ в LiNbO_3 . Темный трек наблюдается также в высоколегированных $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$, однако в отличие от LiNbO_3 наблюдаемое окрашивание нестабильно и релаксирует в темноте за время порядка десятков минут. Кристаллы же $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ в тех же режимах облучения не обнаруживают окрашивания, что означает либо сильное его подавление, либо резкое сокращение времени релаксации. Соответственно в $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ не наблюдается насыщения эффективности преобразования во ВГ с ростом интенсивности излучения 1064 нм [7].

Изложенные результаты позволяют оценить $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ как перспективный материал для удвоения частоты излучения ИАГ лазера с некоторыми преимуществами перед LiNbO_3 и $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$.

В заключение этого раздела отметим, что, если $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ с высокими

Уровнем легирования Zn представляет собой нефоторефрактивный материал, то этот же кристалл с низким уровнем легирования Zn по фоторефрактивной чувствительности сравним с «классическим» фоторефрактивным материалом $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ (см. таблицу и рис. 1). В таблице приведены значения неприведенной S_1 и приведенной S_2 чувствительностей для $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ и $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$, выращенных из одинаковой шихты. (Напомним, что S_1 и S_2 — чувствительности, приведенные к падающей и поглощенной энергиям соответственно:

$$S_1 = d(\delta\Delta n)/dW, \quad S_2 = 1/\alpha d(\delta\Delta n)/dW, \quad (2)$$

где α — коэффициент поглощения). Вопрос о возможности использования слаболегированного $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ в качестве чувствительной фоторефрактивной среды будет рассмотрен отдельно.

2. Влияние примесей Mg и Zn на оптические свойства LiNbO_3

В этом разделе продемонстрирована общность влияния Zn и Mg на свойства LiNbO_3 . Наиболее интересным экспериментальным результатом является наличие некоторых «пороговых» концентраций примесей, выше которых имеет место резкое изменение целого ряда свойств. Впервые существование пороговой концентрации Mg для $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ было обнаружено в [3, 4]. Величины пороговых концентраций для Mg и Zn близки, но для Zn ее значение несколько выше. Понятие «порог» достаточно условно, особенно для $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$, поскольку изменение свойств происходит в некотором интервале концентраций.

На рис. 3 показана зависимость температуры фазового синхронизма T_{pm} для $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ от концентрации Zn. Для сравнения приведена

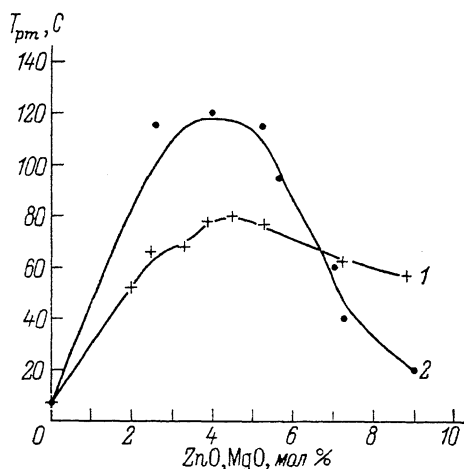


Рис. 3. Зависимость температуры не критического синхронизма для $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (1) и $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (2) от концентраций Zn и Mg соответственно.

аналогичная зависимость для $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$, выращенного из той же шихты. (Идентичная зависимость для $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$, выращенного из расплава стехиометрического состава, получена в [4]). Именно области концентраций, соответствующих экстремумам кривых рис. 3, являются пороговыми: в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zn}$) с концентрациями Me выше пороговых происходит изменение ряда свойств.

На рис. 4 показано влияние Me на спектры ИК поглощения. Спектры получены на лазерном ИК спектрометре разработки ВМТК БАЙТ, МГУ, с разрешением 0.675 см^{-1} .

Как известно, (например, [18]) в кристаллах LiNbO_3 наблюдается сильно дихроичная полоса OH^- поглощения 2.87 мкм , положение которой практически не зависит от характера примесей в кристалле: В кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Me}$ с концентрациями Me ниже пороговых спектральное положение полосы сохраняется. В кристаллах с концентрациями выше пороговых полоса смещается в положение 2.83 мкм . В $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ смещение полосы происходит в узком интервале концентраций Mg от 4.8 до 5.5 мол %. В $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ смещение полосы в положение 2.83 мкм происходит при концентрациях Zn $> 7.7 \text{ мол \%}$. В промежуточной области

концентраций 6.7—7.7 мол % наблюдается «перекачка» длинноволновой полосы в коротковолновую, так что, например, спектр $\text{LiNbO}_3 : 7.2\% \text{Zn}$ обнаруживает обе полосы. В [2], где впервые наблюдалось влияние Mg

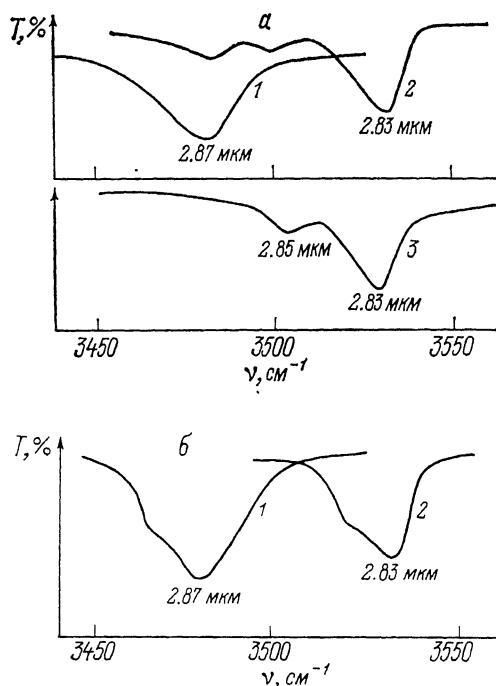


Рис. 4. Зависимость спектров ИК пропускания кристаллов LiNbO_3 от концентрации Zn (а) и Mg (б).

а) концентрация Zn 6.7 (1), 7.2 (2), 7.7 (3) мол.%, б) концентрация Mg 4.8 (1), 5.5 (2) мол.%. 1. 2. 3.

на ИК спектр LiNbO_3 , в одном из пороговых составов был также зарегистрирован промежуточный спектр, содержащий обе полосы. (Отметим, что в спектре $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ появляется дополнительная полоса поглощения 2.85 мкм, не наблюдаемая нами ни в одном составе LiNbO_3).

Таким образом, ИК спектр $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ так же, как и его нелинейнооптические характеристики, обнаруживает более плавные концентрационные зависимости, чем $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$.

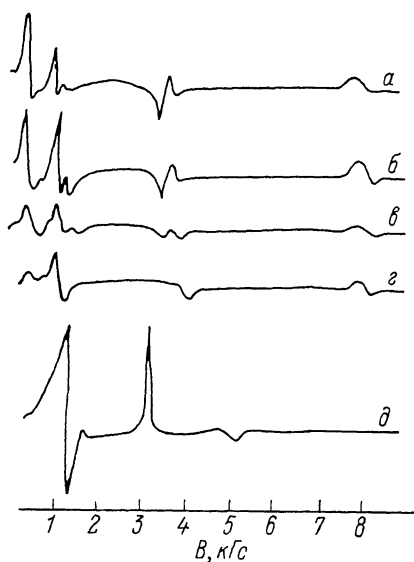


Рис. 5. Зависимость спектров ЭПР $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe} : \text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe} : \text{Zn}$ от концентрации Mg и Zn.

а) исходный спектр LiNbO_3 ; 100 р. р. т. Fe. б) 2.2 мол. % Mg или 2.6 мол. % Zn; в) 3.6 мол. % Mg или 5.8 мол. % Zn; г) 4.8 мол. % Mg или 6.8 мол. % Zn; д) 5.5 мол. % Mg или 7.7 мол. % Zn. (В кристаллах с Mg 100 р. р. т. Fe. В кристаллах с Zn — 150 р. р. т. Fe) з || B

При концентрациях Mg и Zn, соответствующих смещению полос ИК поглощения (5.5 и 7.7 мол % соответственно) наблюдается резкое изменение спектров ЭПР кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Me} : \text{Fe}$ (рис. 5). (Нелинейно оптические характеристики и ИК спектры этих кристаллов идентичны зависимо-

стиям, полученным для кристаллов, не легированных Fe). Спектры кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg} : \text{Fe}$ [19] и $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn} : \text{Fe}$ (с концентрациями Fe 100 и 150 р. п. м. соответственно) получены на спектрометре Varian (9.225 ГГц) при комнатной температуре. При равной концентрации Mg и Zn спектры практически совпадают.

Спектр ЭПР $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ (рис. 5, а) представляет собой характерный набор асимметричных линий в интервале 0.5—10 кГц, определяемых присутствием Fe^{3+} в положении аксиальной симметрии [20]. Введение Mg и Zn вплоть до предпороговых концентраций приводит к изменению формы линий без изменения положения (рис. 5, б—г). При достижении пороговых концентраций Mg или Zn происходит резкое изменение положения линий (рис. 5, д) («новые» полосы связаны именно с присутствием Fe, поскольку их интенсивность возрастает с увеличением концентрации Fe в кристаллах).

Как было показано в предыдущем разделе, пороговые концентрации Zn и Mg проявляются также при исследованиях фоторефракции. Подавление фоторефракции не менее чем на два порядка имеет место при концентрациях порядка пороговых.

3. Природа влияния Mg и Zn на фоторефрактивные свойства LiNbO_3

Итак, как следует из предыдущих разделов, введение Mg или Zn с концентрациями выше некоторых пороговых величин приводит к резкому уменьшению фоторефракции. В этих же областях концентраций (5.5 мол % Mg или 7.7 мол % Zn) наблюдается качественное изменение ряда свойств. Таким образом, возникают два связанных вопроса: причина зависимости фоторефрактивных свойств от присутствия Mg и Zn и природа пороговой концентрации.

Напомним, что в LiNbO_3 эффект фоторефракции обусловлен переносом носителей по механизму объемного фотовольтаического эффекта и описывается известными соотношениями (например, [13])

$$\delta\Delta\alpha = RE_{sc} = Rj_{f.v.}/\sigma, \quad (3)$$

где R — обобщенный электрооптический коэффициент, $j_{f.v.} = k\alpha I$ — фотовольтаический ток, α — коэффициент поглощения, $\sigma = \sigma_\phi + \sigma_r$ — проводимость, k — константа Гласса, I — интенсивность света.

Величина k слабо зависит от концентрации Mg [2, 15]. Наши измерения фотовольтаических токов в $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn} : \text{Fe}$ также не обнаружили зависимости k от примеси Zn. Напротив, время записи (рис. 1) и стирания [2] фоторефракции резко снижается при введении примеси Me, что свидетельствует о возрастании проводимости. Вывод о значительном возрастании фотопроводимости в высоколегированном $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ получен в ряде работ [21–23]. Кроме того, в [24] показано, что легирование Mg повышает на порядок темновую проводимость. Таким образом, уменьшение фоторефракции в $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ и, очевидно, по аналогии в $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ обусловлено ростом фотопроводимости ($\sigma_\phi \geq \sigma_r$).

Рассмотрим природу влияния примеси Me на σ_ϕ . Эти исследования проведены нами в $\text{LiNbO}_3 : \text{Me} : \text{Fe}$, поскольку в $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ механизм переноса детально изучен [13, 14, 25, 26].

Согласно общепринятой модели, величина фотовольтаического тока в $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ пропорциональна концентрации Fe^{2+} , тогда как σ_ϕ зависит от соотношения концентраций $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, где Fe^{2+} — донор, Fe^{3+} — акцептор электронов; фотовольтаические свойства определяются процессом переноса $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$.

Введение примеси Mg или Zn с концентрацией Me выше пороговой приводит к изменению типа донорно-акцепторной пары, о чем свидетель-

ствуют описанные ниже эксперименты по радиационному облучению $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg} : \text{Fe}$ [15] и $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn} : \text{Fe}$.

Рассмотрим результаты исследования радиационно-индуцированного оптического поглощения в $\text{LiNbO}_3 : \text{Me} : \text{Fe}$ (данные, полученные для Mg и Zn , идентичны). Спектры оптического поглощения снимались на с-срезах кристаллов на спектрофотометре Specord M40. В качестве рентгеновского (X) облучения использовалась трубка с Mo анодом (MoK_α , 20 кэВ) с интенсивностью $2 \cdot 10^4 \text{ P} \cdot \text{мин}^{-1}$. Величина X -индуцированного

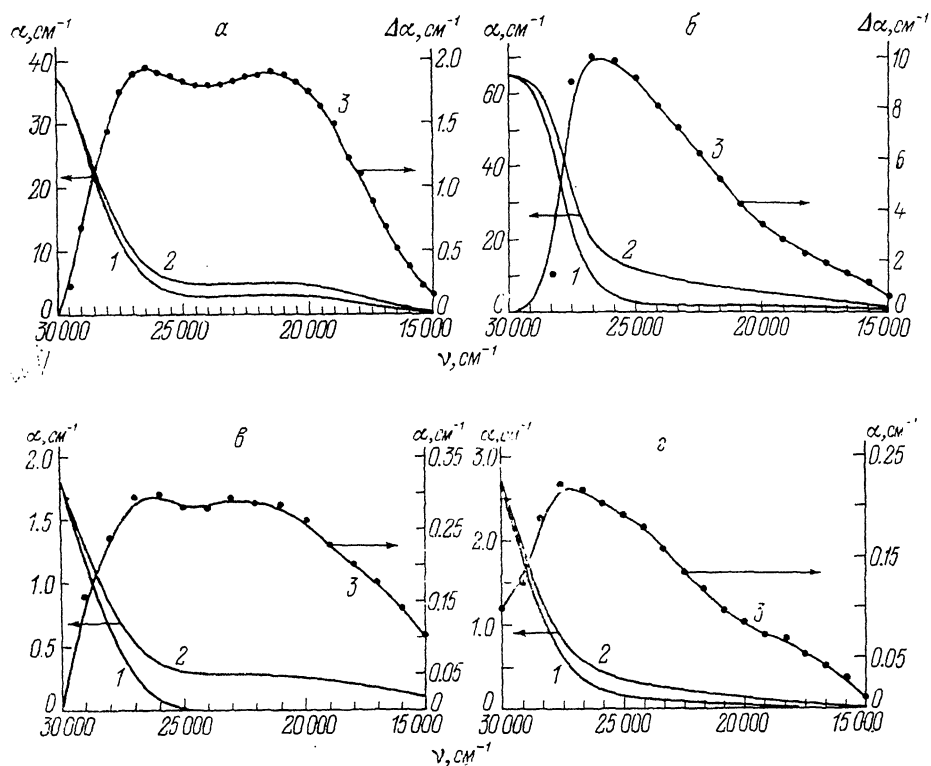


Рис. 6. Зависимость рентгеновски-индуцированных спектров оптического поглощения $\text{LiNbO}_3 : \text{Me}$ и $\text{LiNbO}_3 : \text{Me} : \text{Fe}$ от концентрации Me ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zn}$).

а) $\text{LiNbO}_3 : 0.03 \text{ ат\% Fe} : 3.7 \text{ мол\% Mg}$; б) $\text{LiNbO}_3 : 0.03 \text{ ат\% Fe} : 8.8 \text{ мол\% Mg}$; в) $\text{LiNbO}_3 : 2 \text{ мол\% Zn}$; г) $\text{LiNbO}_3 : 7.3 \text{ мол\% Zn}$. 1 — исходные спектры; 2 — спектры облученных кристаллов; 3 — разностные спектры. (Доза облучения 10^7 рад).

оптического поглощения достигала насыщения за время порядка десятков минут (доза $10^6 - 10^7 \text{ рад}$). Эксперименты проводились при комнатной температуре.

Спектр поглощения $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ содержит широкую полосу в области 500 нм, согласно общепринятой модели, обусловленную присутствием Fe^{2+} [14, 26, 27]. Спектр поглощения $\text{LiNbO}_3 : \text{Me} : \text{Fe}$, независимо от концентрации Me обнаруживает идентичную полосу (рис. 6). В [23] показано, что в $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg} : \text{Fe}$ полоса 500 нм также определяется концентрацией Fe^{2+} . В пользу этого же вывода свидетельствует независимость константы Гласса от присутствия Me .

X -облучение приводит к изменению спектров поглощения в $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ и $\text{LiNbO}_3 : \text{Me} : \text{Fe}$, причем характер радиационно-индуцированного поглощения в последних обнаруживает резкую зависимость от концентрации Me . В $\text{LiNbO}_3 : \text{Me} : \text{Fe}$ с концентрациями Me ниже пороговых, как и в $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$, X -индуцированный спектр содержит две широкие полосы 500 и 380 нм (рис. 6, а). Спектр стабилен при комнатной температуре, отжигается термически при 150—170 °С и стирается видимым светом. В $\text{LiNbO}_3 : \text{Me} : \text{Fe}$ с концентрациями Me выше пороговых X -индуцирован-

ная полоса обнаруживает один максимум 380 нм (рис. 6, б). Эта полоса нестабильна при комнатной температуре и распадается в темноте за время порядка десятков минут; время темновой релаксации уменьшается с ростом концентрации Me. Такая же пороговая зависимость спектральных характеристик X-индуцированного спектра поглощения и его устойчивости при комнатной температуре от концентрации Me наблюдается в $\text{LiNbO}_3 : \text{Me}$, не легированном Fe (рис. 6, в, г).

X-индуцированное возрастание поглощения в $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ сопровождается соответствующим уменьшением интенсивности линий спектра ЭПР, т. е. уменьшением концентрации Fe^{3+} [28] (рис. 5). Таким образом, в соответствии с моделью переноса фотоэлектронов [13, 27] в $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ и $\text{LiNbO}_3 : \text{Me} : \text{Fe}$ с концентрацией Me ниже пороговой захват генерируемых при X-облучении межзонных электронов акцепторами Fe^{3+} приводит к образованию «избыточного» Fe^{2+} (увеличению исходной полосы поглощения 500 нм): $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

В $\text{LiNbO}_3 : \text{Me} : \text{Fe}$ с [Me] выше пороговых исходная полоса поглощения 500 нм (т. е. исходная концентрация Fe^{2+}) при X-облучении не возрастает (рис. 6, б). Таким образом, в этих кристаллах свойства Fe^{3+} как акцептора электронов резко изменяются. Этот вывод согласуется с данными ЭПР (рис. 5), указывающими на изменение свойств центра Fe^{3+} в $\text{LiNbO}_3 : \text{Me} : \text{Fe}$ с [Me] выше пороговых. Подчеркнем, что железо присутствует в $\text{LiNbO}_3 : \text{Me} : \text{Fe}$ в характерных зарядовых состояниях Fe^{2+} и Fe^{3+} , что было экспериментально доказано в $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg} : \text{Fe}$ [28].

X-индуцированная полоса 380 нм, наблюдаемая в обоих типах кристаллов (рис. 6), обусловлена, по-видимому, захватом X-индуцированной дырки. Полоса поглощения в области 380 нм характерна для X-облученного LiNbO_3 независимо от типа примеси [29] и поэтому, вероятно, связана с существованием «собственного» дырочного центра. Наиболее вероятным собственным дырочным центром в LiNbO_3 считается $[\text{V}_{\text{Li}}]^-$ [29, 30].

Итак, при концентрациях Me выше пороговых изменение акцепторных свойств Fe^{3+} должно сопровождаться изменением фотоэлектрических свойств. Фотопроводимость описывается известными соотношениями

$$\sigma_{\phi} = \nu \tau e \mu, \quad (4)$$

где ν — скорость генерации, $\tau = (\nu SN)^{-1}$ — время жизни, μ — подвижность, e — заряд, ν — тепловая скорость фотоносителей; S — сечение захвата носителей центром захвата, N — концентрация центров. В $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ $\nu \sim [\text{Fe}^{2+}]$, $\tau \sim [\text{Fe}^{3+}]^{-1}$, $\sigma_{\phi} \sim [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ [26]. Результаты исследования рентгеновски индуцированных спектров поглощения в $\text{LiNbO}_3 : \text{Me} : \text{Fe}$ прямо свидетельствуют о том, что при [Me] выше пороговых падает сечение захвата электронов центрами Fe^{3+} . Именно уменьшение S является причиной наблюдаемого резкого возрастания фотопроводимости в $\text{LiNbO}_3 : \text{Me} : \text{Fe}$. Этот вывод можно распространить на $\text{LiNbO}_3 : \text{Me}$ (специально не легированный Fe), где X-индуцированная полоса в видимой области связывается с присутствием неконтролируемых примесей (Fe, Mn. . .) [16, 29]. Оценки, сделанные в [31], позволяют связать наблюдаемое в $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ возрастание σ_{ϕ} с уменьшением S . Вывод настоящей работы согласуется с выводом [23], где показано, что рост σ_{ϕ} в $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg} : \text{Fe}$ обусловлен возрастанием коэффициента пропорциональности $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$.

Некоторые результаты свидетельствуют о том, что в высоколегированных $\text{LiNbO}_3 : \text{Me} : \text{Fe}$ происходит не только уменьшение S -электронов акцепторами Fe^{3+} , но изменение типа акцептора. X-индуцированная полоса поглощения в $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ и $\text{LiNbO}_3 : \text{Me} : \text{Fe}$ с [Me] ниже пороговой характеризуется энергией активации термического стирания ~ 1.2 эВ, т. е. энергией активации Fe^{2+} [27]. При [Me] выше пороговых X-индуцированная нестабильная полоса 380 нм по предварительным оценкам характеризуется энергией активации термического стирания ≤ 0.5 эВ, т. е. определяется центрами захвата другой природы. Этот результат согла-

считается с выводом [3] о том, что акцептором электронов в $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ служит $[\text{Mg}_{\text{Li}}]^+$.

Таким образом, можно заключить, что при превышении пороговых концентраций Me фотопроводимость $\text{LiNbO}_3 : \text{Me} : \text{Fe}$ и $\text{LiNbO}_3 : \text{Me}$ не определяется более переносом $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$; при этом фотовольтагический ток по-прежнему связан с фотовозбуждением электронов с донорных центров Fe^{2+} .

Вывод об изменении типа акцептора объясняет описанное в первом разделе статьи уменьшение эффекта «темного трека» в $\text{LiNbO}_3 : \text{Me}$ с $[\text{Me}]$ выше пороговой. Окрашивание чистых кристаллов LiNbO_3 под действием интенсивного примесного света (второй гармоники ИАГ лазера), согласно [16], обусловлено генерацией межзонных электронов в режиме двухфотонного поглощения с последующим их захватом имеющимися в кристалле неконтролируемыми акцепторными примесями (Fe^{3+} , Mn^{4+} и т. д.). По-видимому, аналогично случаю X -облучения введение $[\text{Me}]$ выше порога, изменяя тип акцептора, приводит к нестабильности возникающей полосы поглощения. Резкое уменьшение времени жизни темного трека в $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ и практически исчезновение его в $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ наблюдалось нами вплоть до интенсивностей ИАГ лазера $80 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ при $[\text{Mg}]$ и $[\text{Zn}]$ выше пороговых.

Приведенные в данном разделе результаты совместно с результатами [2-4] демонстрируют существование пороговых концентраций Mg и Zn (5.5 и 7.7 мол % соответственно), определяющих резкое изменение свойств LiNbO_3 , включая фотоэлектрические. Природа пороговой концентрации пока неясна. Смещение полос OH^- поглощения и изменение положения полос спектра ЭПР Fe^{3+} , указывающее на возможное изменение локализации Fe^{3+} в решетке [3], могло бы свидетельствовать о структурном изменении, индуцированном высокой концентрацией примеси Me . Однако структурные исследования в $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ [32] обнаружили плавную зависимость параметров решетки от $[\text{Mg}]$ вплоть до 12 мол %. В [3] показано, что величина пороговой концентрации Mg зависит от стехиометрии выращиваемого кристалла и увеличивается с уменьшением соотношения Li/Nb . В [32] обнаружено, что введение MgO в LiNbO_3 вплоть до пороговых концентраций (6 мол %) снижает содержание Li_2O в кристалле; при дальнейшем увеличении концентрации MgO содержание Li_2O более не меняется. Таким образом, вплоть до пороговых концентраций Mg входит в положение Li . Поэтому, на наш взгляд, пороговые концентрации примесей Me ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zn}, \dots$) соответствуют полному заполнению имеющихся $[\text{V}_{\text{Li}}]$ атомами Me с последующим изменением вхождения Me в решетку LiNbO_3 . Полученные концентрационные зависимости свойств представляются достаточно общими для всех случаев легирования LiNbO_3 примесями, неизовалентными Li^{+1} и замещающими в первую очередь узлы одновалентного катиона. Наблюдаемое различие величин порогов для Mg и Zn и более плавные зависимости в пороговой области для $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ обусловлены, вероятно, большей амфотерностью Zn .

Авторы выражают благодарность А. И. Холодных, В. И. Прялкину, В. В. Красникову, В. В. Волкову, М. А. Иванову за помощь при проведении экспериментов, С. Г. Одулову и Б. Я. Зельдовичу за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Gi Guo-Zhong, Jin Jian, Zhong-Kong Wu. // Proc. XI Int. Quantum Electronic Conf. IEEE Cat. N 80. CH 1561—0. 1980. P. 631.
- [2] Bryan D. A., Gerson R., Tomaschke H. E. // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. N 9. P. 847—849.
- [3] Sweeney K. L., Halliburton L. E., Bryan D. A., Rice R. R., Gerson R., Tomaschke H. E. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. N 4. P. 1036—1041.
- [4] Bryan D. A., Rice R. R., Gerson R., Tomaschke H. E., Sweeney K. L., Halliburton L. E. // Opt. Engineer. 1985. V. 24. N 1. P. 138—143.
- [5] Fejer M. M., Dignonnet M. J. F., Byer R. L. // Optics Lett. 1986. V. 11. N 4. P. 230—232.

- [6] Волк Т. Р., Рубинина Н. М., Холодных А. И. // Квантовая электроника. 1988. Т. 15. № 9. С. 1705—1706.
- [7] Волк Т. Р., Красников В. В., Прялкин В. И., Рубинина Н. М. // Квантовая электроника. 1990. Т. 17. № 3. С. 262—264.
- [8] Volk T. R., Rubinina N. M., Pryalkin V. I., Krasnikov V. V., Volkov V. V. // *Ferroelectrics*. 1990. V. 109. P. 345—350.
- [9] Rauber A. // *Current Topics in Material Science*. Amsterdam—N. Y.—Oxford. 1978. V. 1. P. 550—601.
- [10] Иванова З. И., Ковригин А. И., Лучинский Г. В., Рашкович Л. Н., Рубинина Н. М., Холодных А. И. // Квантовая электроника. 1980. Т. 7. № 5. С. 1013—1018.
- [11] Serreze S. B., Goldner R. B. // *Rev. Sci. Instr.* 1974. V. 45. N 7. P. 1613—1615.
- [12] Alphonse G. A., Staebler D. L., Phillips W. // *RCA Rev.* 1975. V. 36. P. 213—219.
- [13] Glass A. M., von der Linde D., Auston D. H., Negran T. I. // *J. Electronic. Mat.* 1975. V. 4. N 5. P. 915—943.
- [14] Kurz H., Kratzig E., Keune W., Engelmann H., Gonser U., Dischler B., Rauber A. // *Appl. Phys.* 1977. V. 12. N 1-2. P. 153—155.
- [15] Volk T. R., Rubinina N. M. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1988. V. 108. N 2. P. 437—442.
- [16] Von der Linde D., Shirmer O. F., Kurz H. // *Appl. Phys.* 1978. V. 15. N 15. P. 153—156.
- [17] Nightingale I. L., Byer R. L., Silva W. J. // *Proc. SPIE*. 1986. V. 681. P. 20—31.
- [18] Herrington I. R., Dischler B., Rauber A., Schneider J. // *Sol. St. Comm.* 1973. V. 12. N 3. P. 351—355.
- [19] Volk T. R., Ivanov M. A., Rubinina N. M., Kholodnych A. I., Metz H. // *Ferroelectrics*. 1989. V. 95. P. 121—125.
- [20] Townner H. H., Kim Y. M., Story H. S. // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56. N 7. P. 3676—3679.
- [21] Arizmendi L., Powell R. C. // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 61. N 6. P. 2128—2131.
- [22] Jin-ke Wen, Liang Wang, Yan-sheng Tang, Hua-fu Wang // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 53. N 4. P. 260—261.
- [23] Sommerfeldt R., Holtmann L., Kratzig E., Grabmaier B. C. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1988. V. 106. N 1. P. 89—98.
- [24] Koppitz J., Kusnetzov A. I., Shirmer O. F., Wohlecke M., Worner M., Grabmaier B. C. // in press.
- [25] Kratzig E. // *Ferroelectrics*. 1977. V. 21. P. 635—638.
- [26] Festl H. G., Hertel P., Kratzig E., von Baltz R. // *Phys. St. Sol. (b)*. 1982. V. 113. N 1. P. 157—164.
- [27] Clark M. G., DiSalvo F. J., Glass A. M., Peterson G. E. // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 59. N 12. P. 6209—6219.
- [28] Волк Т. Р., Иванов М. А., Мейльман М. Л., Рубинина Н. М. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 8. С. 871—874.
- [29] Arizmendi L., Cabrera J. M., Agullo-Lopez F. // *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* 1984. V. 17. P. 515—529.
- [30] Donnerberg H., Tomlinson S. M., Catlaw C. R. A., Shirmer O. F. // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 40. N 17. P. 11909—11916.
- [31] Gerson R., Kirschhoff J. F., Halliburton L. E., Bryan D. A. // *J. Appl. Phys.* 1986. V. 60. N 10. P. 3553—3557.
- [32] Grabmaier B. C., Otto F. // *J. Cryst. Growth*. 1986. V. 79. N 1-3. P. 682—688.

Институт кристаллографии АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
1 ноября 1990 г.