## \_\_\_\_ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА <sub>=</sub> КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.55

# ОБЕРТОННОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ЛЕГИРОВАННЫХ ТЕРБИЕМ МОНОКРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

© 2022 г. В. С. Горелик<sup>1,2</sup>, С. Д. Абдурахмонов<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия <sup>2</sup> Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

> \**E-mail: sunnatAlloh@gmail.com* Поступила в редакцию 09.12.2020 г. После доработки 13.12.2020 г. Принята к публикации 13.12.2020 г.

В спектрах комбинационного рассеяния света легированных тербием монокристаллов ниобата лития обнаружены обертонные полосы в спектральном диапазоне 1300—1950 см<sup>-1</sup>. Для регистрации спектров комбинационного рассеяния использована 180°-ная геометрия рассеяния. В различных образцах интенсивность обертонных переходов изменялась и в некоторых случаях оказалась сравнимой с интенсивностью комбинационного рассеяния на фундаментальных полярных модах монокристалла ниобата лития.

DOI: 10.31857/S0023476121060114

#### введение

Ниобат лития (LiNbO<sub>3</sub>) представляет собой одноосный нелинейно-оптический сегнетоэлектрический кристалл, который является потенциальным материалом для применения в нелинейной оптике [1–3]. Высокие нелинейные оптические, пироэлектрические, пьезоэлектрические, акустооптические и электрооптические коэффициенты ниобата лития позволяют использовать его для таких приборов, как оптические переключатели, преобразователи акустических волн и фильтры в мобильных телефонах, контроллерах движения, оптических модуляторах и преобразователях длины волны внутри телекоммуникационных систем [4, 5]. Несмотря на широкое применение в фотонике, многие свойства ниобата лития еще не изучены. Динамика решетки LiNbO<sub>3</sub> является объектом многочисленных исследований с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света [6-8]. В этом кристалле обнаруживается интенсивное КР на полярных модах кристаллической решетки. В спектрах КР ниобата лития обнаруживаются комбинационные спутники, соответствующие рассеянию на поперечных (TO) и продольных (LO) полярных модах с возбуждением ТО- и LO-фононов [9-11]. Ниобат лития характеризуется большой спонтанной поляризацией ( $P_s = 5 \times 10^{-5} \text{ Кл/см}^2$  [1]). Этот кристалл изоструктурен танталату лития и кристаллизуется в пр. гр.  $R3c(C_{3V}^6)$  ниже температуры Кюри (~1500 К) [4]. Отсутствие центра инверсии в точечной группе симметрии ( $C_{3V}^6$ ), а также высокие значения нелинейно-оптических коэффициентов позволяют использовать кристаллы ниобата лития для генерации оптических гармоник.

В последнее время ниобат лития интенсивно изучался методом спектроскопии спонтанного КР света [12–14]. При этом была получена информация только о фундаментальных оптических модах, соответствующая спектру КР первого порядка. В настоящей работе поставлена задача сравнения спектров КР первого порядка легированных тербием (содержание Tb – 2.21%) монокристаллов ниобата лития со спектрами КР второго порядка, соответствующими области обертонов в диапазоне 50–2500 см<sup>-1</sup>.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки для регистрации спектров КР. Источником излучения служил лазер (1) с длиной волны  $\lambda = 785$  нм и средней мощностью 200 мВт. Излучение лазера вводилось в световод (2) и зонд (4). Линза (8) применялась для фокусировки излучения на образце (6), представляющем собой ориентированный легированный тербием (2.21% Тb) монокристалл ниобата лития. Сигнал КР, возникающий в образце, попадал на второй световод (3) и фильтровался в рефокусаторе (12) с помощью фотонного кристалла (11), отражающего возбуждающее излучение (785 нм) и пропускающего из-



Рис. 1. Схема установки с использованием волоконно-оптического возбуждения спектров КР: 1 – лазер; 2, 3 – световоды; 4 – зонд; 5 – корпус; 6 – образец (легированный тербием (2.21% Тb) монокристалл ниобата лития); 7 – подложка; 8, 9, 10 – линзы; 11 – фотонный кристалл; 12 – рефокусатор; 13 – миниспектрометр; 14 – компьютер.

лучение КР. Далее сигнал КР попадал на вход миниспектрометра (13) с многоэлементным приемником. В качестве устройства цифровой обработки и накопления спектров КР использовался компьютер (14). Спектральное разрешение при записи спектров КР составляло 1 см<sup>-1</sup>. Используемый волоконно-оптический метод регистрации спектров КР позволил регистрировать данные спектры КР при разных геометриях съемки с небольшими экспозициями (10–100 с) в широком спектральном диапазоне.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны спектры КР легированных тербием (2.21% Тb) монокристаллов ниобата лития, зарегистрированные при 180°-ной геометрии рассеяния (рассеяние "назад"), соответствующей установкам  $Z(XX;YY;XY)\overline{Z}$  (рис. 2a, 2в) и  $X(ZZ;ZY)\overline{X}$  (рис. 26, 2г). В полученных спектрах КР, согласно правилам отбора, проявляются поперечные (TO) и продольные (LO) полярные колебания А<sub>1</sub>- и Е-типов. Таким образом, при использовании 180°-ной геометрии рассеяния (рассеяние "назад") возбуждаются А1- и Е-типы фундаментальных полярных мод – полярные возбуждения. Как видно из рис. 2, спектры КР монокристаллов ниобата лития состоят из большого числа узких полос. При геометрии рассеяния  $Z(XX;YY;XY)\overline{Z}$  (рис. 2а) возбуждаются продольные оптические фононы типа  $A_1$  (LO). Также обнаружилось, что в исследованных спектрах присутствуют интенсивные обертонные полосы в спектральном диапазоне 1300—1950 см<sup>-1</sup> (рис. 2в, 2г). Как правило, обертонные и составные полосы в

спектрах КР, классифицируемые как процессы КР второго порядка, характеризуются чрезвычайно малой интенсивностью (на 2-3 порядка слабее интенсивности линий КР первого порядка [15–17]). В данном случае оказалось, что при геометрии рассеяния "назад" в спектре КР второго порядка проявляются линии, интенсивность которых сравнима с интенсивностью линий КР первого порядка (рис. 2в). При этом обнаруживаются резкие пики, близкие по частоте к обертонным переходам из центра зоны Бриллюэна. Возрастание интенсивности КР для обертонов в данном случае можно объяснить формированием связанных состояний поперечных и продольных полярных возбуждений кристаллической решетки ниобата лития. В случае геометрии рассеяния  $X(ZZ;ZY)\overline{X}$ в спектре КР (рис. 26, 2г) проявляются фундаментальные полосы типа Е, а также интенсивные резкие обертонные линии, соответствующие спектру КР второго порядка.

Анализ дисперсионных кривых и плотности фононных состояний в кристаллах ниобата лития проведен в [6]. При этом были рассчитаны частоты фононов, соответствующие критическим точкам зоны Бриллюэна. На рис. 2в и 2г приведено сопоставление спектров КР второго порядка легированных тербием монокристаллов ниобата лития в области обертонных переходов с плотностью двухфононных состояний, рассчитанной в соответствии с [6]. Как видно из этих рисунков, значения частот полос в спектрах КР второго порядка не совпадают с точными значениями обертонных частот фононов критических точек, а попадают в запрещенную зону между дисперсионными ветвями акустических и оптических фононов. Таким образом, под действием интенсивного лазерного излучения на первом этапе происходит возбуждение оптических мод вблизи центра зоны Бриллюэна. При рассеянии "назад" волновые векторы оптических возбуждений сравнимы с волновыми векторами лазерного излучения:  $\mathbf{k} \sim 10^5$  см<sup>-1</sup>. В результате рассеяния на неоднородностях, связанных с присутствием ионов тербия, внутри монокристалла происходит возбуждение состояний, соответствующих взаимно противоположным направлениям волновых векторов:  $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2$ . Такой процесс можно интерпретировать как образование связанных состояний полярных возбуждений с противоположными направлениями волновых векторов. В связи с этим в спектре КР обнаруживаются интенсивные резкие пики биполярных возбуждений в области обертонных частот фундаментальных полярных мод полярных возбуждений (рис. 2в, 2г).



**Рис. 2.** Вид спектров КР легированных тербием (2.21% Tb) монокристаллов ниобата лития при 180°-ной геометрии рассеяния с использованием волоконно-оптического возбуждения (рис. 1) (а, в – геометрия  $Z(XX;YY;XY)\overline{Z}$ , б, г – геометрия  $X(ZZ;ZY)\overline{X}$ ): а, б – области первого порядка 50–1000 см<sup>-1</sup>; в, г – области второго порядка 1000–2000 см<sup>-1</sup> (кривые *I*) в сравнении с плотностью двухфононных состояний [6] (кривые *2*).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты исследований спектров КР первого и второго порядков в легированных тербием монокристаллах ниобата лития. При использовании 180°-ной геометрии рассеяния (рассеяние "назад") обнаружено, что в спектре КР второго порядка проявляются линии, интенсивность которых сравнима с интенсивностью линий КР первого порядка. Наблюдаемые резкие интенсивные линии спектра КР второго порядка соответствуют обертонным переходам из центра

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 2 2022

зоны Бриллюэна. При этом в кристалле проявляются связанные состояния полярных мод — биполярные возбуждения, волновой вектор которых находится вблизи центра зоны Бриллюэна. Образовавшиеся связанные состояния имеют квазиимпульс, близкий к нулю ( $k \sim 0$ ), и обнаруживаются в спектре КР в виде резких интенсивных пиков.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-32-90084).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lines M., Glass A. // Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford: Oxford Univ., 2001. P. 680. https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198507789.001.0001
- Volk T., Wohlecke M. // Lithium Niobate. Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching. Berlin: Springer, 2008. P. 250. https://doi.org/10.1007/978-3-540-70766-0
- 3. *Palatnikov M.N., Sidorov N.V.* // Oxide Electronics and Functional Properties of Transition Metal Oxides. USA: Nova Sience, 2014. Ch. 2. P. 31.
- Weis R.S., Gaylord T.K. // Appl. Phys. A. 1985. V. 37. P. 191.

https://doi.org/10.1007/BF00614817

- Wooten L., Kissa K.M., Yi-Yan A. et al. // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2000. V. 6. P. 69. https://doi.org/10.1109/2944.826874
- Friedrich M., Riefer A., Sanna S. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2015. V. 27. P. 385402. https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/38/385402
- Veithen M., Ghosez Ph. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 214302.
- https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.214302
  8. *Parlinski K., Li Z.Q., Kawazoe Y. //* Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 272.

https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.272

- Gorelik V.S., Abdurakhmonov S.D., Sidorov N.V., Palatnikov M.N. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. P. 524. https://doi.org/10.1134/S0020168519050066
- Margueron S., Bartasyte A., Glazer A.M. et al. // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 104105. https://doi.org/10.1063/1.4716001
- Capek P., Stone G., Dierolf V. et al. // Phys. Status Solidi. C. 2007. V. 4. P. 830. https://doi.org/10.1002/pssc.200673720
- Sanna S., Neufeld S., Rüsing M. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 224302. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.224302
- Repelin Y., Husson E., Bennani F., Proust C. // J. Phys. Chem. Solids. 1999. V. 60. P. 819. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00333-3
- 14. Schauzele R.F., Weber M.J. // Phys. Rev. 1966. V. 152. P. 705. https://doi.org/10.1103/PhysRev.152.705
- Abdurakhmonov S.D., Gorelik V.S. // Opt. Spectrosc. 2019. V. 127. P. 587. https://doi.org/10.1134/S0030400X19100023
- 16. Gao J., John G.K. // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. P. 044903-1-9. https://doi.org/10.1063/1.4815819
- McBride J.R., Hass K.C., Weber W.H. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. P. 5016. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.5016