

## Л и т е р а т у р а

- [1] Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. М.: Мир, 1974. 374 с.  
 [2] Cho S. J. Phys. Rev., vol. 157, № 3, p. 632—640.  
 [3] Гусатинский А. Н., Солдатов А. В., Смирнов И. А., Михайлова С. С. ФТТ, 1983, т. 25, № 10, с. 3188—3190.  
 [4] Фарберович О. В. ФТТ, 1979, т. 21, № 11, с. 3434—3440.  
 [5] Farberovich O. V., Vlasov S. V. Phys. St. Sol. (b), 1981, vol. 105, № 2, p. 755—768.  
 [6] Pollak R., Holtzberg F., Freeouf J., Eastman D. Phys. Rev. Lett., 1974, vol. 33, № 14, p. 820—823.  
 [7] Гусатинский А. Н., Аллерович Г. И. ФТТ, 1980, т. 22, № 10, с. 3091—3095.  
 [8] Schwarz K. Theor. Chim. Acta, 1974, vol. 34, p. 225—231.  
 [9] Смирнов И. А., Оскотский В. С. УФН, 1978, т. 124, с. 241—263.

Ростовский государственный  
университет  
НИИ физики

Поступило в Редакцию  
2 октября 1984 г.

УДК 537.228.5

Физика твердого тела, том 27, в. 4, 1985  
Solid State Physics, vol. 27, № 4, 1985

### НАВЕДЕННАЯ ОПТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ В LiNbO<sub>3</sub> И РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ ИОНОВ Nb<sup>5+</sup>

А. В. Яценко, Н. А. Сергеев

Сегнетоэлектрические кристаллы LiNbO<sub>3</sub> — материал, широко применяемый в нелинейной оптике, в том числе как среда для записи объемных фазовых голограмм [1]. Тем не менее многие вопросы, связанные с фотоиндуцированным изменением показателя преломления LiNbO<sub>3</sub> или наведенной оптической неоднородностью (НОН) остаются нерешенными. В частности, все еще остается окончательно невыясненной природа НОН, до конца не понята роль примесей, хотя известно, что их присутствие резко увеличивает чувствительность ниобата лития к НОН.

В настоящей работе приведены результаты исследования НОН методом ядерного магнитного резонанса на ядрах <sup>93</sup>Nb. Ядро <sup>93</sup>Nb (спин I=9/2) обладает большим квадрупольным моментом и является чувствительным микроскопическим зондом внутрискристаллических электрических полей. Из локальной симметрии расположения ионов ниобия в кристаллической решетке LiNbO<sub>3</sub> [2] следует, что тензор градиента электрического поля (ГЭП) в месте расположения ядра Nb<sup>5+</sup> должен быть аксиально симметричным с главной осью Z, направленной вдоль тригональной оси кристалла C. В этом случае угловая зависимость сдвига второго порядка частоты перехода ±1/2 ↔ ∓1/2 имеет следующий вид

$$\Delta\nu = -\frac{\nu_Q^2}{16\nu_L} \left( a - \frac{3}{4} \right) (9 \cos^4 \theta - 10 \cos^2 \theta + 1); \quad \nu_Q = \frac{3C_r}{2I(2I+1)}, \quad (1)$$

где C<sub>r</sub> — константа квадрупольной связи (ККС), ν<sub>L</sub> — ларморовская частота, a=I(I+1), θ — угол между направлением внешнего магнитного поля B<sub>0</sub> и осью Z тензора ГЭП.

Из (1) следует, что при B<sub>0</sub> || C центральная компонента спектра ЯМР должна представлять собой симметричную линию на ларморовской частоте ν<sub>L</sub>. Наличие в кристаллической решетке примесей приводило бы к разбросу C<sub>r</sub>, но не направления оси Z тензора ГЭП, поскольку места локализации примесей расположены на оси симметрии третьего порядка [3]. Однако как в беспримесных, так и в примесных монокристаллах LiNbO<sub>3</sub> при θ=0° экспериментально регистрируется асимметричная линия ЯМР <sup>93</sup>Nb [4]. Наблюдаемая асимметрия формы линии не связана с эффектом насыщения и однозначно указывает на наличие разброса параметров тензора ГЭП в местах расположения ядер <sup>93</sup>Nb. Если в пер-

вом приближении пренебречь разбросом значения ККС, то при  $\theta=0^\circ$  разброс ориентации оси Z тензора ГЭП  $|\bar{\alpha}|$  можно оценить из формулы

$$S_1 = -\frac{v_0^2}{16v_L} \left( a - \frac{3}{4} \right) (9 \overline{\cos^4 \alpha} - 10 \overline{\cos^2 \alpha} + 1), \quad (2)$$

где  $S_1$  — положение центра тяжести линии ЯМР относительно  $v_L$  с учетом химсдвига. Для номинально беспримесных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и кристаллов с примесью Fe (0.003 и 0.005 вес. %) и Cu (0.05 вес. %) значения  $|\bar{\alpha}|$  практически одинаковы и составляют величину  $3^\circ 51' \pm 15'$ . Таким образом, разброс параметров тензора ГЭП на ядрах  $^{93}\text{Nb}$  слабо связан с присутствием примесей и отражает внутренние свойства структуры ниобата лития.

Для изучения механизма НОН было исследовано влияние лазерного освещения кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  на спектры ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  в примесных образцах. Засветка

проводилась He—Ne-лазером путем сканирования лучом грани кристалла, параллельной оси C. Мощность лазера — 5 мВт, диаметр луча — 2 мм. Зависимости второго момента линии ЯМР  $^{93}\text{Nb}$   $S_2$  и  $S_1$  от времени освещения каждого элемента грани кристалла с примесью 0.005 вес. % Fe приведены на

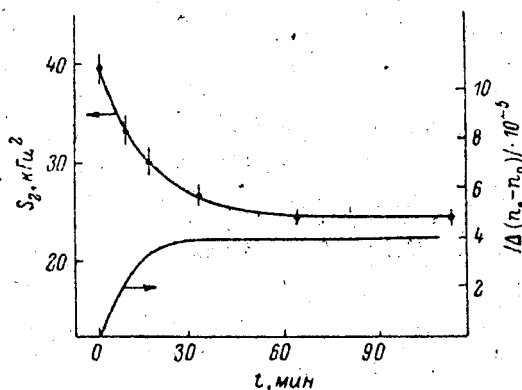


Рис. 1. Зависимость  $S_2$  линии ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  от времени освещения каждого элемента грани кристалла при  $\theta=0^\circ$  и  $B_0=1.00$  Т.

рис. 1 и 2 соответственно. Качественно такие же зависимости получены и для образцов с примесями 0.003 вес. % Fe и 0.05 вес. % Cu. Для  $\text{LiNbO}_3 : \text{Cu}$  эти зависимости выражены слабо. На этих же рисунках изображена зависимость изменения разности показателей преломления  $\Delta(n_e - n_0)$  от времени освещения для аналогичной плотности мощности засветки, аппроксимированная по данным [6].

Расчет по формуле (2) показывает, что величина  $|\bar{\alpha}|$  после освещения уменьшилась до  $3^\circ 27' \pm 15'$ . Таким образом, лазерное освещение приводит к некоторому уменьшению разброса параметров тензора ГЭП на ядрах  $^{93}\text{Nb}$ . Отметим, что изменение зарядового состояния примесей и возникновение в кристалле дополнительного макроскопического поля за счет фотовольтаического эффекта не могут привести к наблюдаемому результату.

Наблюдаемый сходный разброс параметров тензора ГЭП указывает на наличие беспорядка в расположении ионов  $\text{Nb}^{5+}$  или окружающих их ионов кислорода. Хаотическое искажение кислородных октаэдров, содержащих ионы Nb, приводит к появлению перпендикулярной к оси C составляющей единичных дипольных моментов решетки, величина и направление которой случайным образом меняется при переходе от одной элементарной ячейки к другой и которая усредняется до нуля при суммировании по всему объему кристалла. В этом случае уменьшение разброса параметров тензора ГЭП после освещения свидетельствует об упорядочении единичных дипольных моментов и соответственно увеличении спонтанной поляризации кристалла  $P_s$ . Отметим, что ранее выдвигавшиеся модели образования НОН, учитывающие изменение спонтанной поляризации [6, 7], не рассматривали возможного изменения дипольных моментов ниобийсодержащих кислородных октаэдров.

Если считать, что величина  $|\bar{\alpha}|$  описывает также разориентацию единичных дипольных моментов решетки, можно провести расчет максимального изменения  $P_s$  за счет полного упорядочения дипольных моментов ( $|\bar{\alpha}|=0$ ) и оценить величину  $\Delta(n_e - n_0)$  на основе значений  $|\bar{\alpha}|$  до и после освещения кристалла.

Если представить  $P_s$  в виде суммы вкладов дипольных моментов литий- и ниобийсодержащих октаэдров, то можно записать

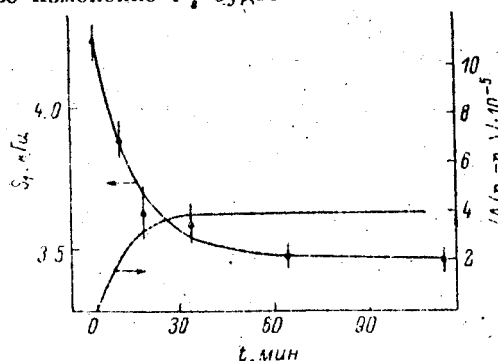
$$P_s = P_{Li} + P_{Nb} \cos |\alpha|.$$

Так как  $P_{Li} \approx P_{Nb}$  [8], максимальное изменение  $P_s$  будет

$$(\Delta P_s)_{\max} \approx P_s/2 (1 - \cos |\bar{\alpha}_1|) \approx 10^{-3} P_s, \quad (3)$$

где  $|\bar{\alpha}_1| = 3^\circ 51'$  — значение  $|\alpha|$  до освещения.

Рис. 2. Зависимость квадратурного сдвига центра тяжести  $S_1$  линии ЯМР  $^{63}\text{Nb}$  относительно  $\nu_L$  от времени освещения каждого элемента грани кристалла при  $\theta = 0^\circ$  и  $B_0 = 1.00$  Т.



Теперь вычислим изменение  $P_s$  для вышеописанного эксперимента

$$\Delta P_s = P_s (\cos |\bar{\alpha}_2| - \cos |\bar{\alpha}_1|)/2 \approx 2.2 \cdot 10^{-4} P_s,$$

где  $|\bar{\alpha}_2|$  — значение  $|\alpha|$  после освещения. Такое изменение спонтанной поляризации при расчете по простой конденсаторной модели соответствует следующему изменению показателя преломления:  $\Delta(n_e - n_o) = 6.4 \cdot 10^{-6}$ , что хорошо согласуется со значением, приводимым в [5].

Эксперименты по ЯМР  $^7\text{Li}$  не обнаружили влияния освещения на форму спектра ЯМР, что позволило считать величину  $P_{Li}$  постоянной.

В заключение авторы приносят благодарность С. П. Габуде за стимулирующие дискуссии.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Воронов В. В., Кузьминов Ю. С., Осипов В. В. Квантовая электроника, 1975, т. 3, № 10, с. 2101—2126.
- [2] Abrahams S. C., Reddy J. M., Bernstein S. L. J. Phys. Chem. Solids, 1966, vol. 27, № 6—7, p. 997—1012.
- [3] Gonser U., Sakai U., Keune W. J. Electrochem. Soc.: Sol. St. Sci. and Techn., 1976, vol. 123, № 12, p. 1915—1920.
- [4] Yatsenko A. V., Shcherbakov V. N., Habuda S. P. Bull. Magn. Reson., 1980, № 1—4, p. 197—198.
- [5] Ohmori Y., Yamaguchi M., Yoshino K., Inuishi Y. Jap. J. Appl. Phys., 1979, vol. 18, № 1, p. 79—84.
- [6] Johnston W. D. J. Appl. Phys., 1970, vol. 41, № 8, p. 3279—3285.
- [7] Левацкий А. П., Осипов В. В. Изв. АН СССР, сер. физ., 1977, т. 41, № 4, с. 752—770.
- [8] Кузьминов Ю. С. Ниобат и танталат лития. Материалы для нелинейной оптики. М: Наука, 1975, 224 с.

Симферопольский государственный университет им. М. В. Фрунзе

Поступило в Редакцию  
2 октября 1984 г.