

# Зависимость показателей преломления ниобата лития от химического состава кристалла

В. В. Атучин

Рассмотрены известные экспериментальные данные о показателях преломления ниобата лития в зависимости от стехиометрии кристалла. Установлено, что необыкновенный и обыкновенный показатели преломления ниобата лития пропорциональны параметру  $k = \text{Li}/(\text{Li} + \text{Nb})$ , описывающему химический состав нестехиометрических кристаллов. Предложен метод прецизионного картирования распределения параметра  $k$  по площади пластин ниобата лития.

*Ключевые слова:* ниобат лития, двулучепреломление, оптический компенсатор.

## 1. Введение

Ниобат лития (НЛ) с номинальной химической формулой  $\text{LiNbO}_3$  благодаря удачной комбинации физико-химических характеристик нашёл широчайшее применение в современных оптических и электронных технологиях. Кристаллы НЛ характеризуются ацентричной кристаллической структурой, высокой химической инертностью, высокими значениями пьезоэлектрических, электрооптических и нелинейнооптических коэффициентов, значительным двулучепреломлением [1]. Особенностью данного материала является существование фазы НЛ в широком интервале соотношения  $k = \text{Li}/(\text{Li} + \text{Nb}) = 0.46 - 0.50$  [2 – 5]. При обеднении кристалла литием в кристаллической решетке НЛ наблюдается формирование специфической дефектной структуры, связанной с частичным перераспределением атомов ниобия в положения лития [6 – 9]. В результате данного эффекта такие физические свойства НЛ, как параметры решётки [3, 6 – 8], плотность [3, 10], температура Кюри [2, 4], коэффициенты термического расширения [11], электрооптические коэффициенты [12], коэрцитивное поле [13], показатели преломления [2, 3], спектры комбинационного рассеяния [5, 12, 14, 15] и другие спектральные параметры [12, 16 – 18] существенно зависят от величины  $k$ . Таким образом, для многих практических применений требуется количественный контроль величины  $k$  в кристалле НЛ.

Особое значение прецизионный контроль химического состава НЛ имеет при создании широкоформатных интегрированных оптических схем. Геометрические размеры таких структур достигают 50 – 80 мм [19 – 22]. Для решения ряда прикладных задач в настоящее время разработана эффективная технология выращивания монокристаллов НЛ конгруэнтного состава с  $k = 0.4838$ , обеспечивающая вариации  $\Delta k < 0.0001$  на диаметрах до 125 мм [24]. Однако для синтеза оптических структур с квазисогласованием взаимодействующих световых волн необходимы подложки НЛ состава с  $k \approx 0.5$ , так как именно для таких значений  $k$  характерно наиболее низкое коэрцитивное поле [13, 25]. Получение подложек НЛ близкого к стехиометрическому составу возможно несколькими методами [26 – 33]. К сожалению, подложки с  $k \approx 0.5$ , полученные любым из перечисленных методов, характеризуются повы-

шенной дефектностью и существенно неоднородным распределением лития по объёму кристалла [26 – 30, 34]. В то же время такие важнейшие для синтеза диффузионных волноводов параметры как коэффициент диффузии титана [35, 36] и коэффициенты между концентрацией титана и приращением показателей преломления [36] существенно определяются величиной  $k$ . Аналогично, допустимая длина структур с квазисогласованием световых волн методами доменной инженерии оказывается ограниченной при вариациях показателей преломления из-за нестабильности  $k$  по площади подложки. Таким образом, прецизионное определение распределения значения  $k$  по площади пластины НЛ является важнейшей задачей для оптических технологий.

Непосредственное определение содержания Li и Nb в НЛ спектральными методами крайне затруднительно и не обеспечивает необходимой точности конечной величины  $k$  [37, 38]. Поэтому для данного материала применяются косвенные методы и величина  $k$  контролируется по величине избранной физической характеристики, зависящей от химического состава. Для этой цели могут применяться такие параметры, как температура Кюри [2, 3, 7, 13, 27, 34], двулучепреломление [2], температура фазового синхронизма при генерации гармоник [2, 26, 39], ширина пика ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  [3], параметры решётки [4, 6, 33], спектры комбинационного рассеяния [5, 9, 12, 14, 29], положение края ультрафиолетового поглощения [12, 17, 18, 27, 28, 32, 33]. Наибольшее распространение получили оптические спектральные методы, обеспечивающие определение  $k$  с точностью 0.1 – 0.01 [9, 14, 17, 18]. Для устройств интегральной оптики и преобразователей оптических частот наиболее важны методы определения величины  $k$  по зависимостям показателей преломления либо двулучепреломления кристалла от его состава. Данные методы сложнее в аппаратной реализации, но являются неразрушающими и локальными, что делает их пригодными для картирования широкоапертурных подложек НЛ. Недавно был предложен высокоточный метод определения показателей преломления одноосных кристаллов с точностью до  $\sim 10^{-6}$  из параметров компенсатора [40]. Целью настоящей работы является определение потенциальных возможностей данного метода для высокоточного определения  $k$  в пластинах НЛ.

## 2. Показатели преломления НЛ

Наиболее универсальные уравнения дисперсии показателей преломления НЛ, дополнительно учитывающие их зависимость от температуры и величины  $k$ , получены в работах [41, 42]. Там же представлена наиболее полная совокупность экспериментальных данных по определению двулучепреломления  $\Delta n$  в зависимости от  $k$  [42]. В результате подтверждена правильность более раннего результата работы [4] о линейности функции  $\Delta n(k)$  [42]. Для длины волны  $\lambda = 0.6328$  мкм и температуры  $T = 24.5$  °С данная функция имеет вид  $\Delta n(k) = -0.09876 + 1.0043(0.5 - k)$ , откуда легко получить соотношение:

$$k = 0.40166 - 0.9957 \cdot \Delta n, \quad (1)$$

определяющее эмпирическую связь между  $k$  и  $\Delta n$ . Видно, что погрешность определения величины  $k$  из соотношения (1) соответствует погрешности экспериментального измерения  $\Delta n$ .

Изменение  $\Delta n$  при изменении стехиометрии НЛ практически полностью определяется изменением необыкновенного показателя  $n_e$  в то время как обыкновенный показатель  $n_o$  остается почти постоянным [43 – 49]. В табл. 1 представлена совокупность всех известных результатов измерений показателей преломления НЛ различного состава для  $\lambda = 0.6328$  мкм. В работах [43 – 46] величина  $k$  непосредственно не определялась, однако указано, что оптические характеристики измерялись для кристаллов конгруэнтного состава. По данной причине нами эти результаты были отнесены к величине  $k = 0.4838$  [50]. На рис.1 и 2 представ-

лены зависимости  $n_e(k)$  и  $n_o(k)$ . Видно, что вариации  $n_o$  относительно малы и в диапазоне практически применяемых составов  $k = 0.4838 - 0.499$  составляют величину  $\sim 0.0007$ .

Таблица 1. Показатели преломления НЛ для  $\lambda=0.6328$  мкм, приведённые для  $T = 24.5$  °C

$k$	$n_e$	$n_o$	$\delta n$	[ ]
0.47	2.2151	2.2831	0.0005	48
0.479	2.2066	2.2851	0.0005	48
0.485	2.2018	2.2851	0.0005	48
0.4838	2.2024	2.2865	0.0001	49
конг.	2.20255	2.28647	0.00005	44
конг.	2.2019	2.2863	0.0003	46
конг.	2.2028	2.2866	0.0002	43
конг.	2.2022	2.2869	0.0002	45
0.489	2.1991	2.2861	0.0005	48
0.493	2.1953	2.2864	0.0005	48
0.499	2.1884	2.2866	0.0005	48
0.499	2.189	2.2878	0.0004	47

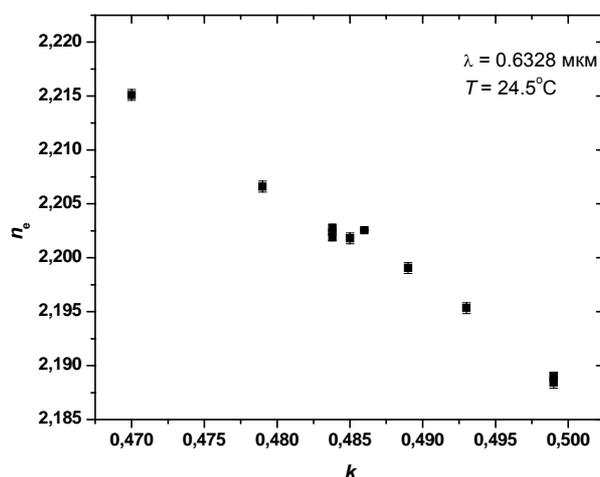


Рис.1. Зависимость необыкновенного показателя преломления НЛ от  $k$

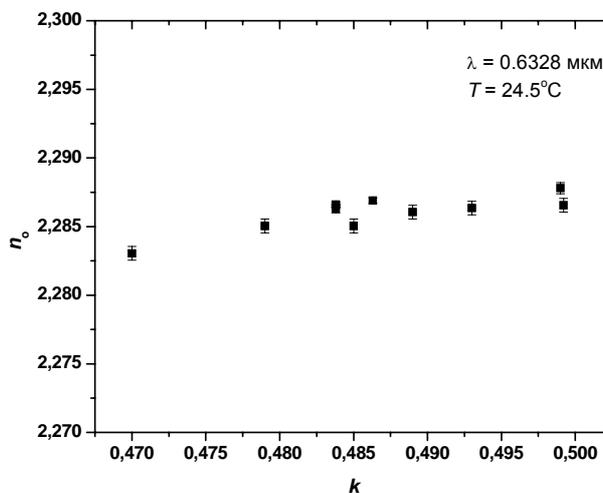


Рис.2. Зависимость обыкновенного показателя преломления НЛ от  $k$

Из графиков на рис. 1 и 2 видно, что все опубликованные на данный момент значения показателей преломления НЛ с учётом реального химического состава измеренных кристаллов хорошо укладываются на линейные функции  $n_e(k)$  и  $n_o(k)$ . Такой вид зависимостей  $n_e(k)$  и  $n_o(k)$  позволяет анализировать физические механизмы изменения показателей преломления в нестехиометрическом НЛ в рамках линейного приближения [37, 51]. Геометрические характеристики и точность кристаллографической ориентации пластин НЛ, которые могут быть реализованы в настоящее время, вполне удовлетворяют требованиям, предъявляемым к оптическому компенсатору. Таким образом, предложенный в [40] метод с учётом соотношения (1) вполне может быть применён для прецизионного, неразрушающего и бесконтактного картирования распределения величины  $k$  по площади осевых пластин НЛ.

## Литература

1. Weis R.S., Gaylord T.K. Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure // *Appl. Phys. A* 1985. V. 37. P. 191 – 203.
2. Bergman J.G., Ashkin A., Ballman A.A., Dziedzic J.M., Levinstein H.J., Smith R.G. Curie temperature, birefringence, and phase-matching temperature variations in LiNbO<sub>3</sub> as a function of melt stoichiometry // *Appl. Phys. Lett.* 1968. V. 12. № 3. P. 92 – 94.
3. Lerner P., Legras C., Dumas J.P. Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium // *J. Cryst. Growth* 1968. V. 3. № 4. P. 231 – 235.
4. Carruthers J.R., Peterson G.E., Grasso M., Bridenbaugh P.M. Nonstoichiometry and crystal growth of lithium niobate // *J. Appl. Phys.* 1971. V. 42. № 5. P. 1846 – 1851.
5. Палатников М.П., Сидоров Н.В., Стефанович С.Ю., Калинин В.Т. Совершенство кристаллической структуры и особенности характера образования ниобата лития // *Неорг. Материалы* 1998. Т. 34. № 8. С. 903 – 910.
6. Abrahams S.C., Marsh P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate // *Acta Cryst. B* 1986. V. 42, № 1. P. 61 – 68.
7. Палатников М.П., Сидоров Н.В., Скиба В.И., Макаров Д.В., Бирюкова И.В., Серебряков Ю.А., Кравченко О.Э., Балабанов Ю.И., Калинин В.Т. Температура Кюри и дефектная структура ниобата лития различного химического состава // *Неорг. Материалы* 2000. Т. 36. № 5. С. 593 – 598.
8. Xue Dongfeng, Kitamura Kenji. Compositional dependence of cationic displacements in lithium niobate and lithium tantalate crystals // *J. Phys. Chem. Solids* 2005. V. 66. P. 585 – 588.
9. Abdi F., Fontana M.D., Aillierie M., Bourson P. Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure LiNbO<sub>3</sub> and its relationship to optical properties // *Appl. Phys. A* 2006. V. 83. № 3. P. 427 – 434.
10. Kovács L., Polgár K. Density measurements on LiNbO<sub>3</sub> crystals confirming Nb substitution for Li // *Cryst. Res. Technol.* 1986. V. 21. № 6. P. K101 – K104.
11. Gallagher P.K., O'Bryan H.M. Characterization of LiNbO<sub>3</sub> by dilatometry and DTA // *J. Am. Ceram. Soc.* 1985. V. 68. № 3. P. 147 – 150.
12. Abdi F., Aillierie M., Bourson P., Fontana M.D., Polgar K. Electro-optic properties in pure LiNbO<sub>3</sub> crystals from the congruent to the stoichiometric composition // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 84. № 4. P. 2251 – 2254.
13. Gopalan V., Mitchell T.E., Furukawa Y., Kitamura K. The role of nonstoichiometry in 180° domain switching of LiNbO<sub>3</sub> crystals // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 72. № 16. P. 1981 – 1983.
14. Сидоров Н.В., Палатников М.П., Серебряков Ю.А., Лебедева Е.Л., Калинин В.Т. Особенности структуры, свойства и спектры комбинационного рассеяния света кристаллов ниобата лития различного химического состава // *Неорг. Материалы* 1997. Т. 33. № 4. С. 496 – 506.

15. Jeon Oc-Yeub, Kim Hong-Ki, Kim Tae-Hoon, Ro Ji-Hyun, Cha Myoungsik. Nonlinear optical properties of congruent and Li-compensated LiNbO<sub>3</sub> crystals // J. Korean Phys. Soc. 2001. V. 38. № 2. P. 138 – 141.
16. Kovács L., Szalay V., Capelletti R. Stoichiometry dependence of the OH<sup>-</sup> absorption band in LiNbO<sub>3</sub> crystals // Solid State Commun. 1984. V. 52. № 12. P. 1029 – 1031.
17. Földvári I., Polgár K., Voszka R., Balasanyan R.N. A simple method to determine the real composition of LiNbO<sub>3</sub> crystals // Cryst. Res. Technol. 1984. V. 19. № 12. P. 1659 – 1661.
18. Kovách L., Ruschhaupt G., Polgár K., Corradi G., Wöhlecke M. Composition dependence of the ultraviolet absorption edge in lithium niobate // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70. № 21. P. 2801 – 2803.
19. Herrmann H., Schafer K., Schmidt Ch. Low-loss tunable integrated acoustooptical wavelength filter in LiNbO<sub>3</sub> with strong sidelobe suppression // IEEE Photon. Technol. Lett. 1998. V. 10. P. 120 – 122.
20. Nakazawa T., Taniguchi S., Seino M. Ti:LiNbO<sub>3</sub> acousto-optic tunable filter (AOTF) // FUJITSU Sci. Tach. J. 1999. V. 35. № 1. P. 107 – 112.
21. Tadanaga Osamu, Yanagawa Tsutomu, Nishida Yoshiki, Miyazawa Hiroshi, Magari Katsuaki, Asobe Masaki, Suzuki Hiroyuki. Efficient 3- $\mu$ m difference frequency generation using direct-bonded quasi-phase-matched LiNbO<sub>3</sub> ridge waveguides // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. 061101.
22. Richter Dirk, Weibring Petter, Fried Alan, Tadanaga Osamu, Nishida Yoshiki, Asobe Masaki, Suzuki Hiroyuki. High-power, tunable difference frequency generation source for absorption spectroscopy based on a ridge waveguide periodically poled lithium niobate crystal // Optics Express 2007. V. 15. № 2. P. 564 – 571.
23. Kakio Shoji, Uotani Shinji, Nakagawa Yasuhiko, Hara Takefumi, Ito Hiromasa, Kobayashi Tet-suya, Watanabe Masayuki. Improvement of diffraction properties in waveguide-type acoustooptic modulator driven by surface acoustic wave // Jpn. J. Appl. Phys. 2007. V. 46. № 2. P. 669 – 674.
24. Crystal Technology, Inc., [www.crystaltechnology.com](http://www.crystaltechnology.com).
25. Chen Y.-L., Xu J.-J., Zhang X.-Z., Kong Y.-F., Chen X.-J., Zhang G.-Y. Ferroelectric domain inversion in near-stoichiometric lithium niobate for high efficiency blue light generation // Appl. Phys. A 2002. V. 74. № 2. P. 187 – 190.
26. Furukawa Yasunori, Sato Masayoshi, Kitamura Kenji, Nitanda Fumio. Growth and characterization of off-congruent LiNbO<sub>3</sub> single crystals grown by the double crucible method // J. Cryst. Growth 1993. V. 128. P. 909 – 914.
27. Gao L., Wang J.Y., Liu H., Hu X.B., Yao S.H., Wu J.B., Qin X.Y., Boughton R.I. Inhomogeneity of composition in near-stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> single crystal grown from Li rich melt // Cryst. Res. Technol. 2006. V. 41. № 4. P. 332 – 336.
28. Chen Y.L., Wen J.P., Kong Y.F., Chen S.L., Zhang W.L., Xu J.J., Zhang G.Y. Effect of Li diffusion on the composition of LiNbO<sub>3</sub> at high temperature // J. Cryst. Growth 2002. V. 242. P. 400 – 404.
29. Chen Yunlin, Xu Jingjun, Kong Yongfa, Chen Shaolin, Zhang Guangyin, Wen Jianping. Effect of Li diffusion on the domain inversion of LiNbO<sub>3</sub> prepared by vapor transport equilibration // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 4. P. 700 – 702.
30. Zhang De-Long, Zhuang Yu-Ran, Hua Ping-Rang, Pun E.Y.B. Simulation of Ti diffusion into LiNbO<sub>3</sub> in Li-rich atmosphere // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. 013101.
31. Polgár K., Péter Á., Földvári I. Crystal growth and stoichiometry of LiNbO<sub>3</sub> prepared by the flux method // Opt. Mater. 2002. V. 19. № 1. P. 7 – 11.
32. Sun D.L., Hang Y., Zhang L.H., Luo G.Z., Zhu S.N., Lim P.K., Hung W.W. Growth of near-stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> crystals and Li<sub>2</sub>O contents determination // Cryst. Res. Technol. 2004. V. 39. № 6. P. 511 – 515.

33. Lu Baoliang, Xu Jiayue, Li Xinhua, Qian Guoxin, Xia Zongren. Bottom seeded solution growth of near-stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  single crystals // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 449. № 1 – 2. P. 224 – 227.
34. Paturzo Melania, Ferraro Pietro, Grilli Simonetta, Alfieri Domenico, Natale Paolo, de Angelis Marella, Finizio Andrea, De Nicola Sergio, Pierattini Giovanni, Caccavale Federico, Callejo David, Morbiato Alessandro. On the origin of internal field in lithium niobate crystals directly observed by digital holography // *Optics Express* 2005. V. 13. № 14. P. 5416 – 5423.
35. Holmes R.J., Smyth D.M. Titanium diffusion into  $\text{LiNbO}_3$  as a function of stoichiometry // *J. Appl. Phys.* 1984. V. 55. № 10. P. 3531 – 3535.
36. Атучин В.В., Зилинг К.К. Влияние состава кристаллов на параметры оптических волноводов  $\text{LiNbO}_3:\text{Ti}$  и  $\text{LiTaO}_3:\text{Ti}$  // *Журнал техн. физики* 1990. Т. 60. № 4. С. 146 – 149.
37. Atuchin V.V., Ziling C.C., Shipilova D.P., Beizel N.F. Crystallographic, ferroelectric and optical properties of  $\text{TiO}_2$ -doped  $\text{LiNbO}_3$  crystals // *Ferroelectrics* 1989. V. 100. № 1. P. 261 – 269.
38. Fernández-Ruiz R., Bermúdez V. Determination of Li and Nb in congruent lithium niobate by ICP-MS // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. № 19. P. 3593 – 3596.
39. Schmidt N., Betzler K., Grabmaier B.C. Composition dependence of the second-harmonic phase-matching temperature in  $\text{LiNbO}_3$  // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 58. № 1. p. 34 – 35.
40. Хасанов Т. Способ точного определения оптических постоянных одноосных кристаллов из параметров компенсатора // *Опт. и спектр.* 2007. Т. 102. № 1. С. 138 – 141.
41. Schlarb U., Betzler K. Refractive indices of lithium niobate as a function of wavelength and composition // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 73. № 7. P. 3472 – 3476.
42. Schlarb U., Betzler K. Refractive indices of lithium niobate as a function of temperature, wavelength and composition: A general fit // *Phys. Rev.* 1993. V. 48. № 21. P. 15613 – 15620.
43. Nelson D.F., Mikulyak R.M. Refractive indices of congruently melting lithium niobate // *J. Appl. Phys.* 1974. V. 45. № 8. P. 3688 – 3689.
44. Smith D.S., Riccius H.D., Edwin R.P. Refractive indices of lithium niobate // *Opt. Commun.* 1976. V. 17. № 3. P. 332 – 335.
45. Silva W.J., Bulmer C.H. Compositional effects on lithium niobate substrates // *Proc. SPIE* 1985. V. 578. P. 19 – 21.
46. Peterson G.E., Lunt S.R., Holmes R.J., Kim Y.S. Refractive index measurements of lithium niobate integrated optical substrates by total internal reflection // *Proc. SPIE* 1985. V. 578. P. 31 – 38.
47. Jundt Dieter H., Fejer Martin M., Byer Robert L. Optical properties of lithium-rich lithium niobate fabricated by vapor transport equilibration // *IEEE J. Quant. Elect.* 1990. V. 26. № 1. P. 135 – 138.
48. Schlarb U., Betzler K. Interferometric measurement of refractive indices of  $\text{LiNbO}_3$  // *Ferroelectrics* 1992. V. 126. P. 39 – 44. Priv. commun. of Prof. K. Betzler.
49. Zelmon David E., Small David L., Jundt Dieter. Infrared corrected Sellmeier coefficients for congruently grown lithium niobate and 5 mol. % magnesium oxide-doped lithium niobate // *J. Opt. Soc. Am. B* 1997. V. 14. № 12. P. 3319 – 3322.
50. Bordui P.F., Norwood R.G., Bird C.D., Calvert G.D. Compositional uniformity in growth and poling of large-diameter lithium niobate crystals // *J. Cryst. Growth* 1991. V. 113. № 1 – 2. P. 61 – 68.
51. Атучин В.В. Зависимость показателей преломления  $\text{LiTaO}_3$  от состава кристалла // *Оптика и спектроскопия* 1989. Т. 67. № 6. С. 1309 – 1312.

**Атучин Виктор Валерьевич**

к.ф.-м.н., доцент, заведующий лабораторией оптических материалов и структур Института физики полупроводников СО РАН (630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 13)  
тел. (383) 3308889, e-mail: atuchin@thermo.isp.nsc.ru; atuchin@ngs.ru

**Dependence of refractive indices of lithium niobate on chemical composition****V.V. Atuchin**

Available experimental data on refractive indices of lithium niobate are considered as a function of chemical composition. It is shown that extraordinary and ordinary refractive indices of lithium niobate are proportional to parameter  $k = \text{Li}/(\text{Li} + \text{Nb})$  in nonstoichiometric crystals. A method has been proposed for precise determination of  $k$  distribution over the crystal wafers.

*Keywords:* lithium niobate, birefringence, optical compensator.