

Sprawozdanie z wykonania badań własnych: nieliniowe właściwości kryształów_2006

W ramach zadania zaprojektowano, przeprowadzono procesy wzrostu metodą Czochralskiego i zbadano pięć monokryształów nieliniowych:

LGT:V, SBN, SBN:Cr, SBN:Cr, Yb oraz PbMoO₄.

Zbadano również właściwości optyczne i magnetyczne monokryształów LiNbO₃ domieszkowanych Yb oraz Yb i Pr.

Do przeprowadzenia procesów krystalizacji potrzebna była optymalizacja parametrów procesu wzrostu, którą przeprowadzono w efekcie wcześniejszych kilku prób procesu krystalizacji oraz odpowiedniego doboru osłon ceramicznych strefy grzejnej krystalizatora. Otrzymane monokryształy, o typowych rozmiarach: średnica 1,5 cm, długość 7-8 cm, nie wykazywały obecności innych faz, inkluzji, znaczących naprężeń termicznych (resztkowe zawsze są obecne) i były optycznie przezroczyste o zabarwieniu wynikającym z rodzaju wprowadzonej domieszki.

I. Kryształ **LGT** (La₃Ga_{5,5}Ta_{0,5}O₁₄) jest obiecującym materiałem piezoelektrycznym stosowanym w akusto-elektronice, mogącym znaleźć zastosowanie również jako materiał podłożowy (filtry na fali powierzchniowej) w optoelektronice lub jako matryca laserowa. Może pracować w wysokich temperaturach i przy wysokich ciśnieniach.

Właściwości monokryształów LGT:

Grupa przestrzenna P321; Klasa kryształu: 32, Stałe sieci (nm) $a=0.8162$; $c=0.5087$, Struktura kryształu Ca₃Ga₂Ge₄O₁₄, Gęstość (g/cm³) 5.743; Gęstość Rtg: 5.754, Twardość (Mohs) 6.6, Elektryczny opór właściwy (Ωm) $1.0 \cdot 10^{10}$ (25°C); $3.5 \cdot 10^7$ (400°C); $1.0 \cdot 10^5$ (600°C), Moduł piezoelektryczny 10⁻¹² (As/N) $d_{11}=-6.2$; $d_{14}=5.4$, Współczynnik sprężenia elektromechanicznego: $k_{12}=0.16$; $k_{26}=0.134$; $k_t=0.08$.

Monokryształy LGT:V zostały przebadane głównie optycznie i pod względem właściwości magnetycznych. Widma optyczne sugerują obecność w kryształach LGT jonów wanadu 3+, 4+ i nie wykluczają obecności V⁵⁺. Niestety, analizowane widma EPR potwierdziły tylko obecność w kryształach jonów wanadu 4+ w położeniach oktaedrycznych, a nie potwierdziły obecności w kryształach jonów V³⁺ w położeniach tetraedrycznych. Prawdopodobnie do badań EPR, mających na celu wykrycie tej domieszki, należałoby zastosować pasmo Q, nie X. Publikacje:

1. H. Fuks, "Elektronowy rezonans paramagnetyczny w analizie jonów wanadu domieszkowanych w kryształach LGT", XIV Seminarium Naukowe Studentów Fizyki Uniwersytetu Szczecińskiego, Międzyzdroje 1-4 czerwca 2006 r.
2. H. Fuks, S.M. Kaczmarek, M. Berkowski, "Site symmetries of vanadium ions in La₃Ga_{5,5}Ta_{0,5}O₁₄ single crystals", *Phys. Stat. Sol. A*, **203** (15) (2006) 3640-3650 (IF=1.04)

II. Kryształ **SBN** (Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆) jest doskonałym materiałem optycznym i fotorefrakcyjnym. Zazwyczaj domieszkuje się go Ce, Cr, Co i Fe. Jego nieliniowe właściwości wykorzystywane w elektrooptyce, akustooptyce i optyce nieliniowej są silnie zależne od jego stechiometrii i domieszek. Wykorzystuje się go do budowy przetworników na wyższe harmoniczne laserów. Wykazuje on także termooptyczne

efekty samoogniskowania, pozwalające wytwarzać indukowane termicznie soczewki dla laserowych układów optycznych. Może znaleźć też zastosowanie do wytwarzania fotorefrakcyjnych solitonów przestrzennych, podwajania częstotliwości laserów (SBN:Nd), wytwarzania światła cylindrycznie spolaryzowanego.

Wykazuje strukturę tetragonalną (typu tetragonalnego brązu wolframowego), należy do grupy przestrzennej $P4_{2v}$ (C_{4v}^2 – klasa piramidy ditetragonalnej). Posiada czterokrotną oś symetrii, płaszczyznę symetrii oraz płaszczyznę poślizgu o $\frac{1}{2}$ w kierunku Y. Inne właściwości tego kryształu zawiera poniższa tabela.

Podstawowe parametry kryształu SBN

SBN	x=0,6	x=0,75
Parametry komórki	a=12,46	a=12,43
	c=3,95	c=3,91
	Temperatura topnienia	1500°C ± 10 °C
Twardość w skali Mohsa	5,5	5,5
Gęstość	5,4 g/cm ³	5,4 g/cm ³
Przezroczystość	0,35-6,0 μm	0,35-6,0 μm
Współczynnik załamania	2,33	2,35
Współczynniki elektrooptyczne	r ₁₃ =47 pm/V	r ₁₃ =67 pm/V
	r ₃₃ =235 pm/V	r ₃₃ =1340 pm/V
Temperatura Curie	75 °C	56 °C
Przenikalność dielektryczna	880	3400

Kryształy SBN, wykonane w stechiometrii SBN:33, SBN:33:Cr i SBN:58:Cr:Yb, zostały przebadane optycznie, wykazując obecność jonów chromu 3+ w położeniach Nb⁵⁺ zarówno w widmie absorpcji jak i emisji i brak obecności jonów Yb (poza pasmem absorpcji charakterystycznym dla jonów OH⁻, którego obecność sugeruje podstawienie do kryształu jonów Yb). Pomiar EPR jednak, oprócz jonów Cr³⁺ w położeniach Nb⁵⁺, wskazały na obecność w kryształach SBN tych samych jonów również w położeniach międzywęzłowych. Przeprowadzono również badania właściwości dielektrycznych otrzymanych kryształów, określając temperatury ferroelektrycznych przejść fazowych: SBN:33 czysty – T_c=389 K, SBN:33:Cr – T_c=378 K, SBN:58:Cr:Yb – T_c=346 K oraz zależność od temperatury przewodnictwa elektrycznego i tangensa strat. Tak, więc domieszkowanie chromem obniża wartość temperatury Curie. Zdjęto również pętle histerezy dla obu rodzajów kryształów SBN, wyliczając na tej podstawie wartość pola koercji, E_c, oraz polaryzacji spontanicznej, P. E_c=48 kV/m dla SBN:33:Cr oraz E_c=50 kV/m dla SBN:58:Cr:Yb. P=2.44 μC/cm² dla SBN:33:Cr oraz P=1 μC/cm² dla SBN:33:Cr:Yb. Publikacje:

3. S.M. Kaczmarek, M. Berkowski, K. Repow, A. Worsztynowicz, "Optical and dielectric properties of Sr_{0,6}Ba_{0,4}Nb₂O₆ single crystal doped with Cr and Yb", International Conference on f-elements '06, 4-9.09.2006, Wrocław, Poland

4. S.M. Kaczmarek, M. Berkowski, K. Repow, M. Orłowski, A. Worsztynowicz, M. Włodarski, " EPR, optical and dielectric properties of Sr_{0,33}Ba_{0,67}Nb₂O₆ and Sr_{0,58}Ba_{0,42}Nb₂O₆ single crystals pure and doped with chromium and ytterbium", *International Conference on Functional Materials*, Ateny 17-23.09.2006

5. S.M. Kaczmarek, M. Berkowski, K. Repow, M. Orłowski, A. Worsztynowicz, M. Włodarski, "EPR, optical and dielectric properties of

Sr_{0.33}Ba_{0.67}Nb₂O₆ and Sr_{0.58}Ba_{0.42}Nb₂O₆ single crystals pure and doped with chromium and ytterbium", *Rev. Adv. Mat. Sci.*, in the print

6. Katarzyna Repow, „Otrzymywanie, właściwości optyczne i EPR monokryształów Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆ domieszkowanych chromem”, *praca dyplomowa* pod kierunkiem dr. hab. inż. S.M. Kaczmarka, Prof. PS, wyróżniona w Konkursie Dziekana Wydziału Elektrycznego PS.

III. Kryształ **PbMoO₄** (grupa przestrzenna: I 4₁/a, symetria tetragonalna, 4/m, stałe sieci: a = 5.435, c = 12.11, Z = 4; V = 357.72) wykazuje małe straty optyczne, wysoką jednorodność optyczną i stabilność ze względu na promieniowanie laserowe. Zastosowania: wytwarzanie urządzeń akusto-optycznych faksy, drukarki laserowe, kopiarki), pomiar wysokich napięć, scyntylator dla detekcji promieniowania wysokoenergetycznego, matryca laserowa (lasery Ramana).

Podstawowe właściwości:

Skład chemiczny	PbMoO ₄
Symetria	tetragonalna
Temperatura topnienia	1330 K
Twardość (Mohs)	3
Gęstość	6.95 g/cm ³ dla 293 K
Przezroczystość	0.42 - 5.5 microns, T > 70% dla 515 nm
Współczynniki załamania dla 633 nm	N _o = 2.38; N _e = 2.25
Prędkość dźwięku, mod L (001)	3750 m/s
Oslabienie dźwięku dla 500 MHz	2.5 dB/cm
AO Figure of Merit M ₂	37 · 10 ⁻¹⁸ s ³ /g

Stałe elastyczne c_{ij} (10¹¹ dyn/cm² or 10¹⁰ Pa):

1.09	0.665	0.522	0	0	0.145
0.665	1.09	0.522	0	0	-0.145
0.522	0.522	0.93	0	0	0
0	0	0	0.266	0	0
0	0	0	0	0.266	0
0.145	-0.145	0	0	0	0.343

Stałe fotoelastyczne p_{ij}:

0.26	0.26	0.28	0	0	0.014
0.26	0.26	0.28	0	0	-0.014
0.16	0.16	0.296	0	0	0
0	0	0	0.067	0.01	0
0	0	0	-0.01	0.067	0
0.03	-0.03	0	0	0	0.045

Sound velocity:

kierunek	polaryzacja	v (10 ⁵ cm/s)
[100]	[100], L	3.98
[110]	[010], S	2.2
[100]	[001], S	1.99
[001]	[001], L	3.75
[001]	[001], L	3.632
[100]	[001], S	1.961

Współczynniki załamania:

λ (mkm)	n _x	n _y	n _z
0.4046	2.7191	2.7191	2.4429
0.48	2.5136	2.5136	2.3409
0.5086	2.4754	2.4754	2.3185
0.546	2.4388	2.4388	2.2959
0.577	2.416	2.416	2.2814
0.6438	2.3808	2.3808	2.2581
1.014	2.3072	2.3072	2.2066
1.5	2.2808	2.2808	2.1817
2	2.2679	2.2679	2.1769
2.5	2.2577	2.2577	2.1686
3	2.2474	2.2474	2.1603
3.25	2.2418	2.2418	2.1556
3.5	2.236	2.236	2.1507
3.75	2.2297	2.2297	2.1455

AO figure of merit:

sound dir.	sound pol.	light dir.	light pol.	$M (10^{-18} \text{ s}^3/\text{g})$
[100]	[100]	[010]	[001]	5
[100]	[100]	[010]	[100]	16
[100]	[100]	[001]	[010]	16
[100]	[010]	[001]	[010]	8.5
[001]	[010]	[001]	[100]	23.7
[001]	[001]	[010]	[001]	23.7

IV. Kryształ LiNbO_3 , klasa kryształu trygonalna, 3m, symetria romboedryczna. Bardzo dobre właściwości elektro-optyczne, akusto-optyczne, fotorefrakcyjne, ferroelektryczne i piezoelektryczne. Zastosowania: falowody, wzmacniacze, pamięci holograficzne.

Wzór chemiczny	LiNbO_3
Klasa kryształu	Trigonal, 3m
Stałe sieci, Å	a=5.148 c= 13.863
Waga molekularna	147.9
Gęstość, g/cm ³ dla 293 K	4.644
Przezroczystość, nm	350-5500
Stała dielektryczna dla 100 KHz ϵ_a (prostopadle), ϵ_c (równolegle)	85, 29
Temperatura topnienia, K	1530
Temperatura Curie, K	1415
Przewodnictwo term., W/(m K) w 300 K	5.6
Rozszerzalność cieplna, 1/K at 300 K α_a (prostopadle) α_c (równolegle)	15×10^{-6} 5×10^{-6}
Ciepło właściwe, cal/(g K)	0.15
Twardość (Mohs)	~5
Szerokość przerwy zabronionej, eV	4.0
Rozpuszczalność w wodzie	Nie
Kolor	brak
Współczynniki electro-optyczne, pm/V dla 633nm, wysoka częstotliwość	$r_{33}=31$ $r_{31}=9$ $r_{22}=3.4$
Prędkość SAW, m/s	3490-3890
Nieliniowe Współczynniki Optyczne, p/m/V dla 1064 nm	$d_{31} = -4.5$ $d_{33} = -0.27$ $d_{22} = 2.1$
Szerokość Synchronizmu: temperatura, °C x cm spektral, Å x cm ką, mrad x cm	0.6 2.3 47
Próg zniszczenia optycznego dla 1064 nm, t ~ 10 nsec, MW/cm ²	250
Jednorodność Optyczna	~ 10^{-5}
Straty absorpcyjne dla 1064 nm	< 0.1%/cm
Gradient dwójłomności	< 5×10^{-5}

Współczynniki załamania dla 20°C

Długość fali, mm	n_o	n_e
0.43584	2.39276	2.29278
0.54608	2.31657	2.22816
0.63282	2.28647	2.20240
1.1523	2.2273	2.1515
3.3913	2.1451	2.0822

Typowe wymiary urządzeń:
Optycznych

Element	Standardowy wymiar
Modulator Electro-Optyczny	6 x 6 x 25 mm 7 x 7 x 25 mm 9 x 9 x 25 mm
Nieliniowy OPO oraz SHG	od 2 x 2 x 5 mm do 15 x 15 x 50 mm
Acousto-Optyczny	up to 25 x 25 x 50 mm
Podłoża na optyczne falowody	from 10 x 10 x 1 mm to 30 x 60 x 1 mm

Akustycznych
Przetworniki piezoelektryczne

Standardowa Orientacja	Y+36°-cięcie – Mod podłużny 41° obr. X-cięcie
Tolerancja Orientacji	10 arc minut
Typowy wymiar mm	od 10 x 10 do 40 x 60; 0.1-1.5 Thk
Jakość powierzchni	Jednostr. Poler. 20/10; 11 na 25 mm pł. Równoległość 1 arc minut

Płytki SAW

Standardowa Orientacja	Y+127°51'-cięcie 10 arc min.
Typowy rozmiar, mm	Do 76.2 ± 0.25 x 0.2-1.0 Thk
Jakość powierzchni	20/10 pow. czołowa,

Przeprowadzono badania właściwości optycznych i magnetycznych monokryształów niobianu litu domieszkowanych iterbem, wytworzonych w ITME Warszawa, których wyniki zaprezentowano na konferencji: International Conference on f-elements '06, 4-9.09.2006, Wrocław, Poland. Praca ta została wysłana do *Journal of Alloys and Compounds*. Wyniki pomiarów optycznych (widma absorpcji i emisji oraz widma Ramana) oraz wyniki pomiarów EPR jednoznacznie wskazały na niski poziom symetrii jonów Yb^{3+} w sieci $LiNbO_3$. W widmie EPR rozpoznano linie odpowiadające za izolowane jony Yb^{3+} oraz pary jonów Yb^{3+} - Yb^{3+} . Wnioski te potwierdzone zostały przez wyniki pomiarów podatności magnetycznej; określono temperaturę Curie równą $T_c = -1.1$ K. Parze jonów iterbu przypisano najbardziej prawdopodobne położenie w sieci $LiNbO_3$, co przemawia za czynnikiem geometrycznym warunkującym obecność par jonów iterbu w niskodomieszkowanych iterbem kryształach niobianu litu.

7. T. Bodziony, S.M. Kaczmarek, "EPR, magnetic and optical study of coupled Yb^{3+} ion pairs in weakly doped $LiNbO_3:Yb$ single crystal", International Conference on f-elements '06, 4-9.09.2006, Wrocław, Poland

8. T. Bodziony, S.M. Kaczmarek, J. Hanuza, "EPR and optical studies of LiNbO₃:Yb and LiNbO₃:Yb, Pr single crystals", *J. All. & Comp.*, in the print

9. T. Bodziony, S.M. Kaczmarek, "The EPR study of the LiNbO₃ single crystal doped with Yb³⁺", *Res. Chem. Intermed.*, in the print

Parametry procesu wzrostu metodą Czochralskiego:

1. LGT:V 0.5%

17:40.53 Krystalizacja metodą Czochralskiego. Data: 3/02/2006

17:40.53 Materiał: LGT:V0.5% o masie początkowej 184.00 g

17:40.53 Proces realizowany w tyglu: Tlr40

17:40.53 Gęstość materiału przyjęto jako 4.85 g/ccm

17:40.53 Zaprojektowane dane kryształu/procesu:

17:40.53 ***** Zarodek Stożek Walec

17:40.53 Średnica [mm] 5.5 ----- 20.0

17:40.53 Długość [mm] 10.0 13.6 100.0

17:40.53 Masa [g] 1.2 9.8 152.4

17:40.53 Czas [h] 6.2 11.3 62.5

17:40.53 Rozwarcie stożka [deg]: 80.0

17:40.53 Rozwarcie frontu krystalizacji [deg]: 140.0

17:40.53 Proces prowadzony w/g wariantu 3, tj.

17:40.53 ze stałą prędkością wzrostu w centrum kryształu 1.60 mm/h

17:40.53 PROP = 20.0 dz/g, DER = 60.0 dz/h

17:40.53 Plan obrotów [obr/min]:

17:40.53 Zarodek: 10.0

17:40.53 Stożek: od 10.0 do 10.0

17:40.53 Walec: od 10.0 do 10.0 (liniowo)

17:40.53 Końcówka: 10.0

2. SBN:Cr

10:50.15 Krystalizacja metoda Czochralskiego. Data: 5/05/2006

10:50.15 Materiał: SBN:Cr0.02% o masie początkowej 175.00 g

10:50.15 Proces realizowany w tyglu: Tlr40

10:50.15 Gęstość materiału przyjęto jako 4.40 g/ccm

10:50.15 Zaprojektowane dane kryształu/procesu:

10:50.15 ***** Zarodek Stożek Walec

10:50.15 Średnica [mm] 5.5 ----- 20.0

10:50.15 Długość [mm] 10.0 13.6 100.0

10:50.15 Masa [g] 1.0 8.9 138.2

10:50.15 Czas [h] 4.0 7.2 40.0

10:50.15 Rozwarcie stożka [deg]: 80.0

10:50.15 Rozwarcie frontu krystalizacji [deg]: 140.0

10:50.15 Proces prowadzony w/g wariantu 3, tj.

10:50.16 ze stałą prędkością wzrostu w centrum kryształu 2.50 mm/h

10:50.16 PROP = 20.0 dz/g, DER = 60.0 dz/h
10:50.16 Plan obrotów [obr/min]:
10:50.16 Zarodek: 10.0
10:50.16 Stożek: od 10.0 do 10.0
10:50.16 Walec: od 10.0 do 10.0 (liniowo)
10:50.16 Końcówka: 10.0

3. SBN:Cr, Yb

11:58.10 Krystalizacja metoda Czochralskiego. Data: 6/06/2006
11:58.10 Materiał: Sr0.5Ba0.5Nb2O6:Cr0.02%, Yb0.5% o masie początkowej 178.00 g
11:58.11 Proces realizowany w tyglu: Tlr40
11:58.11 Gęstość materiału przyjęto jako 4.40 g/ccm
11:58.11 Zaprojektowane dane kryształu/procesu:
11:58.11 ***** Zarodek Stożek Walec
11:58.11 Średnica [mm] 5.5 ----- 20.0
11:58.11 Długość [mm] 10.0 13.6 100.0
11:58.11 Masa [g] 1.0 8.9 138.2
11:58.11 Czas [h] 3.3 6.0 33.3
11:58.11 Rozwarcie stożka [deg]: 80.0
11:58.11 Rozwarcie frontu krystalizacji [deg]: 140.0
11:58.11 Proces prowadzony w/g wariantu 3, tj.
11:58.11 ze stałą prędkością wzrostu w centrum kryształu 3.00 mm/h
11:58.11 PROP = 20.0 dz/g, DER = 60.0 dz/h
11:58.11 Plan obrotów [obr/min]:
11:58.11 Zarodek: 10.0
11:58.11 Stożek: od 10.0 do 10.0
11:58.11 Walec: od 10.0 do 10.0 (liniowo)
11:58.11 Końcówka: 10.0

4. SBN

11:58.10 Krystalizacja metoda Czochralskiego. Data: 6/06/2006
11:58.10 Materiał: Sr0.5Ba0.5Nb2O6 o masie początkowej 178.00 g
11:58.11 Proces realizowany w tyglu: Tlr40
11:58.11 Gęstość materiału przyjęto jako 4.40 g/ccm
11:58.11 Zaprojektowane dane kryształu/procesu:
11:58.11 ***** Zarodek Stożek Walec
11:58.11 Średnica [mm] 5.5 ----- 20.0
11:58.11 Długość [mm] 10.0 13.6 100.0
11:58.11 Masa [g] 1.0 8.9 138.2
11:58.11 Czas [h] 3.3 6.0 33.3
11:58.11 Rozwarcie stożka [deg]: 80.0
11:58.11 Rozwarcie frontu krystalizacji [deg]: 140.0
11:58.11 Proces prowadzony w/g wariantu 3, tj.
11:58.11 ze stałą prędkością wzrostu w centrum kryształu 3.00 mm/h

11:58.11 PROP = 20.0 dz/g, DER = 60.0 dz/h
11:58.11 Plan obrotów [obr/min]:
11:58.11 Zarodek: 10.0
11:58.11 Stożek: od 10.0 do 10.0
11:58.11 Walec: od 10.0 do 10.0 (liniowo)
11:58.11 Końcówka: 10.0

4. PbMoO₄

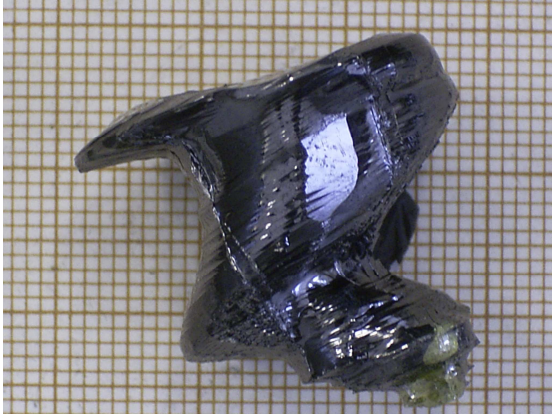
14:49.51 Krystalizacja metoda Czochralskiego. Data: 12/12/2006
14:49.51 Materiał: PbMoO₄ o masie początkowej 453.50 g
14:49.51 Proces realizowany w tyglu: TPt50
14:49.51 Gęstość materiału przyjęto jako 5.35 g/ccm
14:49.51 Zaprojektowane dane kryształu/procesu:
14:49.51 ***** Zarodek Stożek Walec
14:49.51 Średnica [mm] 5.5 ----- 20.0
14:49.51 Długość [mm] 10.0 13.6 100.0
14:49.51 Masa [g] 1.3 10.8 168.1
14:49.51 Czas [h] 4.0 7.0 40.0
14:49.51 Rozwarcie stożka [deg]: 80.0
14:49.51 Rozwarcie frontu krystalizacji [deg]: 140.0
14:49.51 Proces prowadzony w/g wariantu 3, tj.
14:49.51 ze stałą prędkością wzrostu w centrum kryształu 2.50 mm/h
14:49.51 PROP = 20.0 dz/g, DER = 60.0 dz/h
14:49.51 Plan obrotów [obr/min]:
14:49.51 Zarodek: 10.0
14:49.51 Stożek: od 10.0 do 20.0
14:49.51 Walec: od 20.0 do 20.0 (liniowo)
14:49.51 Końcówka: 10.0



LGT:V 0.5%



SBN:Cr 0.02%



SBN:Cr



SBN



PbMoO₄



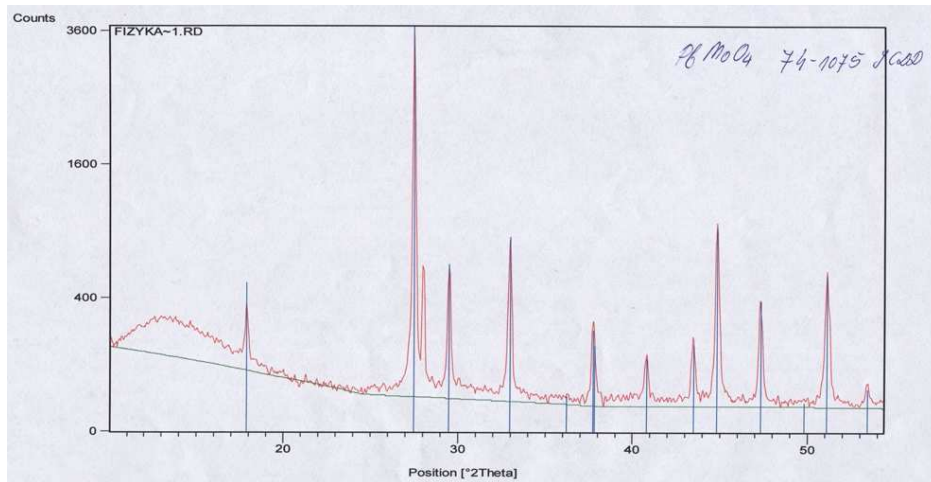
PbMoO₄:Co (0.2wt.%)



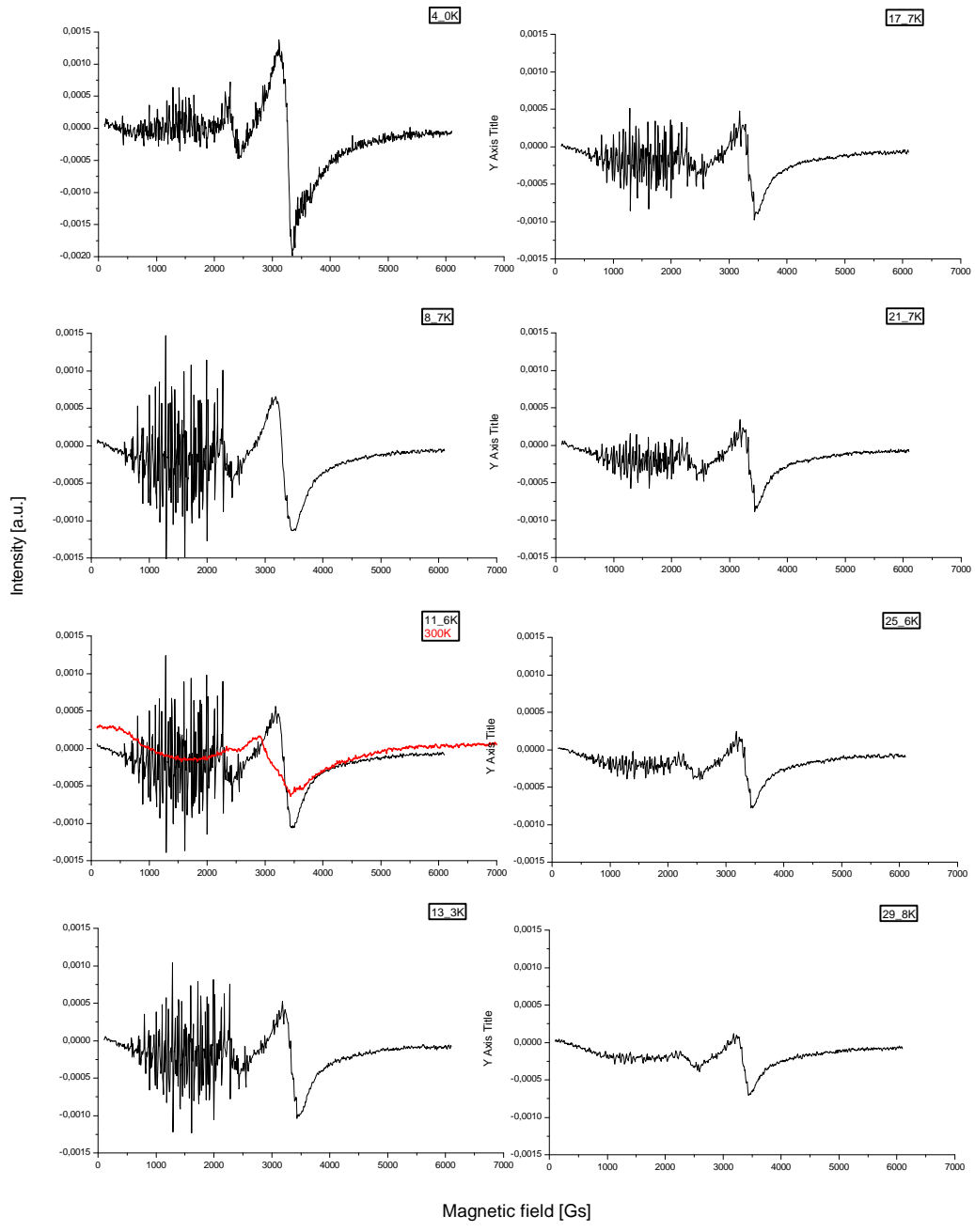
PbMoO₄:Co (0.2wt.%)



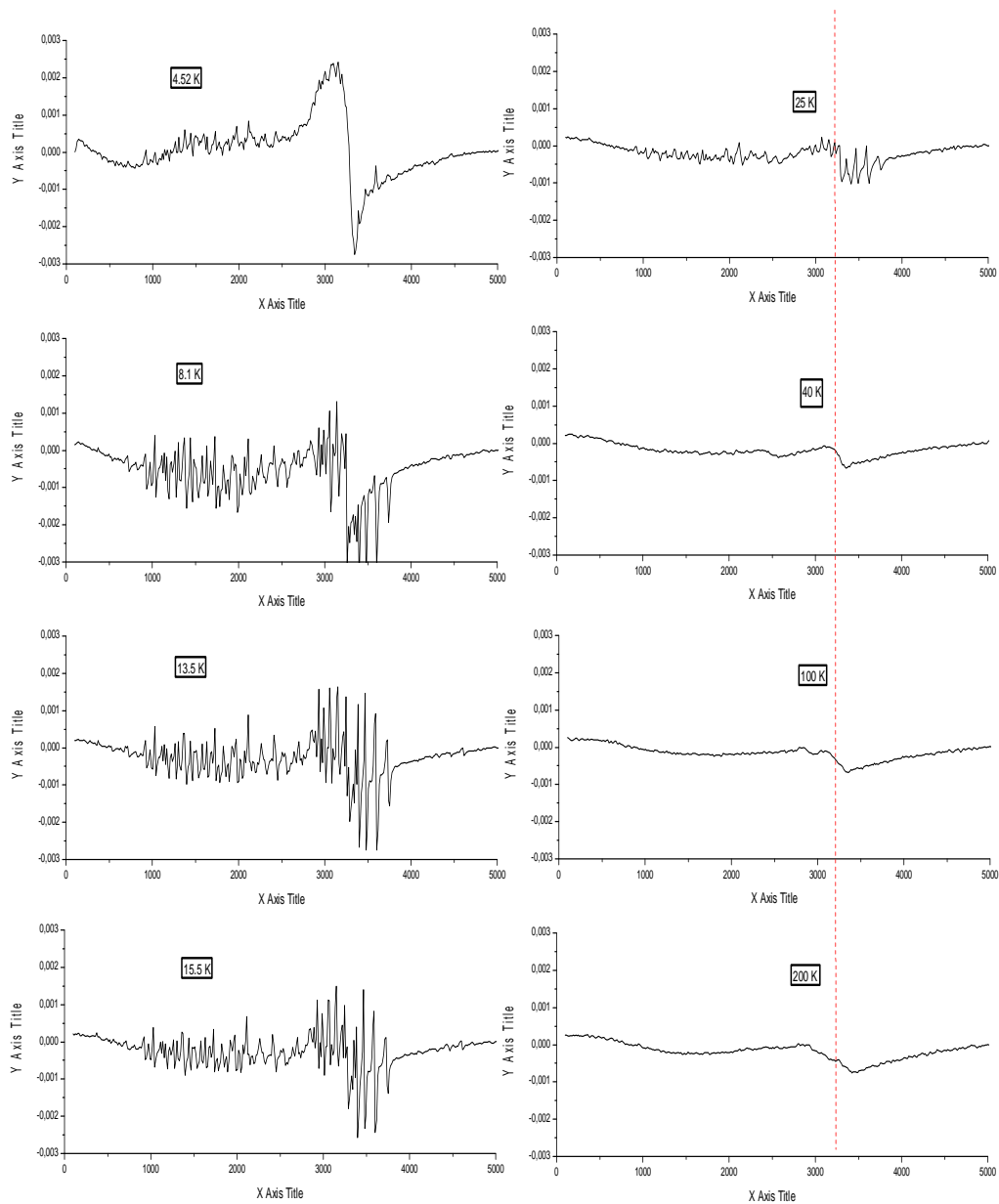
$\text{PbMoO}_4:\text{Co}$ (0.5wt%)



Dyfraktogram czystego monokryształu PbMoO_4



Widma EPR monokryształu $\text{PbMoO}_4:\text{Co}$ (0.2wt.%)



Widma EPR monokryształu $\text{PbMoO}_4:\text{Co}$ (0.5 wt.%)

Kierownik Zakładu Optoelektroniki IF PS
 Dr hab. inż. S.M. Kaczmarek Prof. PS

S.M. Kaczmarek, M. Berkowski, K. Repow, M. Orłowski, A. Worsztynowicz, "Optical and dielectric properties of $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystal doped with Cr and Yb", International Conference on f-elements '06, 4-9.09.2006, Wrocław, Poland, to be published in *Rev. of Adv. Mat. Sci.*, 2007

Szczecin University of Technology
Institute of Physics
 Al. Piastów 49, 70-310 Szczecin, Poland

Optical and dielectric properties of $\text{Sr}_{0.33}\text{Ba}_{0.67}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Cr}$ and $\text{Sr}_{0.58}\text{Ba}_{0.42}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Cr},\text{Yb}$ single crystals

S.M. Kaczmarek¹, M. Berkowski², K. Repow¹, M. Orłowski¹, A. Worsztynowicz¹

¹Institute of Physics, Szczecin University of Technology, Al. Piastów 17, 70-310 Szczecin, Poland
²Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, 32/46 Al. Lotników, 02-668 Warsaw, Poland

SrBa_{1-x}Nb₂O₆ (SBN) is a considerably more efficient second harmonic generator and is also stable to focused laser radiation at 0.488 μm. It is attractive for various applications, particularly for optical storage and light wave amplification. SBN is reported to have an unusually large transverse electro-optic effect at room temperature. Doping SBN crystals with rare-earth impurities strongly lowers the ferroelectric phase transition T_c , which results in a significant enhancement of the dielectric permittivity and electrooptic coefficients and in a simultaneous decrease of the coercive field E_c [1]. Photorefractive properties of SBN crystals ($x=0.61$ congruent) can be enhanced more by doping with cerium and chromium [2]. Cr doped $\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN:60:Cr) crystals have previously been observed to exhibit enhanced photoconductive gain as the crystal temperature is lowered below room temperature and away from its ferroelectric phase transition near 345 K [3]. SBN crystal is also very nice relaxor due to its wide phase transition from a ferro- to a paraelectric phase with no strong structural changes around room temperatures [4]. The order parameter (polarization) still exists at temperatures much larger than T_c . This behavior originates from the dynamics of nano-domains (polar clusters). The properties of the domains and thus diffuseness of the phase transition are controlled by composition and impurities. In this paper we report spectral and dielectric properties of Cr^{3+} and Cr^{2+} , Yb^{3+} doped SBN single crystal obtained in the Institute of Physics SUT Szczecin.

$\text{Sr}_{0.15}\text{Ba}_{0.85}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Cr}$ (SBN:33:Cr) and $\text{Sr}_{0.58}\text{Ba}_{0.42}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Cr},\text{Yb}$ (SBN:58:Cr:Yb) single crystals were obtained using Czochralski method within MSR4. The growth rate was 1.5 mm/h and the rotation rate of the crucible of 20 per min. Pure nitrogen was used as an inert atmosphere with oxygen partial pressure, measured in output gas, lower than 500 ppm. During the growth we have observed segregation of Sr content with respect to Ba.

The obtained crystals revealed spiral growth and due to nitrogen atmosphere during growth were not transparent and had to be annealed in the air at 1273 K for 3h. Because of the oxidizing annealing the samples had to be irradiated with γ -quanta to show Cr^{3+} photoluminescence (PL).

The structure of these crystals was investigated by X-ray powder diffraction method. It was found that both crystals had tetragonal structure with lattice cell parameters in the space group P4bm: SBN:33:Cr (0.02mol%), $a=12.482641$ (0.000632) Å, $c=3.981882$ (0.000443) Å, $V=520.44$ Å³, SBN:58:Cr:Yb (0.02mol%, 0.5mol%), $a=12.462678$ (0.000465) Å, $c=3.935047$ (0.000187) Å, $V=611.18$.

Optical spectroscopy

SBN belongs to a tungsten bronze family of ferroelectrics. In order to obtain the optical energy gap of SBN single crystals, we examined the following relation [5]: $(K^2 - \epsilon^2) = \epsilon_0 - \epsilon_g$ between the optical absorption coefficient K and the incident photon energy $h\nu$ for a direct allowed transition from the optical absorption measurements. The optical energy gap, E_g , deduced by extrapolation of the plot to $(kh\nu)^2 = 0$ is found to be 3.24 eV for pure SBN.

The absorption spectra of SBN:33:Cr single crystals before and followed by γ -irradiation with a dose of $1.2 \cdot 10^5$ Gy and SBN:58:Cr:Yb single crystals are presented. For all of the crystals fundamental absorption edge begins from 370 nm while lattice absorption starts at about 5400 nm. Both SBN:33:Cr and SBN:58:Cr:Yb crystals show broad absorption band around 650 nm (1.9 eV) as well as strong absorption below 600 nm, very similar to the absorption bands of Cr^{3+} ions in other oxide crystals [6]. Moreover two additional bands in the IR part of the absorption spectrum are observed, centered at 1567 and 2060 nm; the origin of the bands is unknown. In case of SBN:58:Cr:Yb strong absorption due to OH⁻ ions is observed at about 2863 nm. It indicates the necessity of the compensation of substituted ions.

A strong photoluminescence (PL) band in the NIR is observed in Cr and Cr, Yb doped SBN crystals. We have observed the emission only when the crystals were underwent to γ -irradiation. It was a consequence of point defects arising in the crystal during spiral type growth, such as e.g. interstitial Cr^{2+} ions. In the earlier literature [10, 11], pure SBN crystals are reported to exhibit a similar emission band in the same spectral range (around 760 nm). Our measurements confirm the existence of such an emission band around 763 nm in nominally pure SBN crystals.

No R-line luminescence could be observed in SBN:Cr and SBN:Cr:Yb crystals [11]. The PL band in case of the former crystal is presented. Above 500 nm, the excitation spectra resemble the absorption spectra, indicating Cr^{3+} ions actually participate in the excitation process. The preliminary result has shown [4, 5] that the concentration of Nb in SBN:Cr decreases with increasing Cr concentration and the concentration of Sr/Ba does not vary with the different Cr doping, which strongly indicates that Cr^{3+} ions prefer to substitute for Nb⁵⁺ ions. In the structure of SBN, Nb ions occupy B1 and B2 sites, which by inside the distorted oxygen octahedra along c-axis of the crystal with slightly different Nb-O distances and different next nearest neighbor ions [7].

As it is known from previous investigations [7], the transition from paraelectric phase to ferroelectric one in case of SrBa_{1-x}Nb₂O₆ crystal reveals relaxor type behavior. For undoped SBN crystals ($x=0.75$) the T_c temperature was found to be 348.5 K [7]. But the temperature generally depends on the crystal stoichiometry, type of doping, the procedure of temperature change (ascending or descending) and time factor.

In figure a) below, one can see temperature dependencies of ϵ' in case of pure SBN ($T_c=389$ K) and SBN:33:Cr for three subsequent experiments ($T_c=386$ K, 382 K, and 378 K) performed for the same sample, for ascending temperature. As can be seen, the T_c decreases in subsequent experiments and shifts towards lower temperatures, moreover, the maximum of ϵ' decreases ("tailing effect"). Whereas from b), where ascending and descending regimes of the temperature change were applied to SBN:58:Cr:Yb single crystal, it is seen the T_c are different, and the temperature dependence is more broadened in case of descending regime.

Figure 1 shows dielectric permittivity ϵ' as a function of temperature in ascending regime (a) and descending regime (b). In (a), three curves for SBN:33:Cr are shown for T_c values of 386 K, 382 K, and 378 K. In (b), two curves for SBN:58:Cr:Yb are shown for ascending (378 K) and descending (374 K) regimes.

The substitution of Cr^{3+} for Nb^{5+} ions will result in the level splitting of Cr^{3+} in octahedral symmetry. The 3d electron configuration of Cr^{3+} is $3d^3$. The ground energy level of free Cr^{3+} ions is $4F$ and the excited energy levels are $4P$, $3G$, $7F$ and so on. In octahedral crystal fields, the energy levels of Cr^{3+} ions will split into ground level ${}^4A_{2g}$ and excited levels 2E_g , ${}^2T_{1g}$, ${}^2T_{2g}$, 4E_g , ${}^4T_{1g}$, ${}^4A_{1g}$ and so on [6]. Surprisingly there is only one broad absorption band at 650 nm resolved in SBN:Cr, as shown in the figure just beside. The broad band at 650 nm is similar to the ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4E_g$ absorption band of Cr^{3+} in general. $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$ and $\text{LiTaO}_3:\text{Cr}$ oxide crystals from the shape and polarization dependence [7, 8], and is therefore assumed to originate from the same transition of Cr^{3+} ions in octahedral symmetry of SBN crystals. The second broad absorption band due the transition ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ cannot be resolved as a separate band.

The absence of the resolved ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ band could be due to the level ${}^4T_{1g}$ lies already inside or higher than the bottom of the conduction band of SBN crystals, and the transition ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ of Cr^{3+} ions results in a charge transfer transition ${}^4A_{2g}(\text{Cr}^{3+}) \rightarrow 4d(\text{Nb}^{5+})$.

In case of SBN:58:Cr:Yb we expected the substitution of Yb^{3+} ions at Nb^{5+} sites but unexpectedly the substitution is not observed in both the absorption and PL spectra.

EPR measurements

Both samples: SBN:33:Cr and SBN:58:Cr:Yb have shown strong absorption of the magnetic field. We have observed EPR signal only in case of SBN:33:Cr crystal and only for enough small sample. EPR absorption reveals single, intense, asymmetric, dysonian like line, centered at about $g=2.1$, while isolated chromium centers give usually EPR signal centered at about $g=1.98$.

Temperature dependence of the line is presented. The integrated intensity of the line reveals Curie behavior, decreasing with increasing temperature, similarly as a peak-to-peak linewidth. The line vanishes at about 100 K. Moreover, the g-factor does not depend on both the angle of crystal rotation in $[010]$ and $[001]$ planes and the temperature. It may indicate Cr^{3+} ions arise in the crystal mainly at interstitial positions.

Dielectric properties

In figure below hysteresis loops are shown for SBN:33:Cr and SBN:58:Cr:Yb crystals. From the above results, two parameters for both crystals one can calculate: a coercive field, E_c , and polarization, P ($P = Q/d$, $Q = \int E_c dt$). The values of the coercive field, E_c , for both crystals are very close. For SBN:33:Cr $E_c = 48$ kV/cm and for SBN:58:Cr:Yb $E_c = 50$ kV/cm. The values of spontaneous polarization P , however, are significantly different and for the former one equals $P = 24.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, and for the latter one $P = 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. For comparison, the typical, well known values of the polarization from literature are: $P = 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ for BaTiO_3 , and $P = 1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ for TGS. We have observed that after a few times of measurement cycles in the temperature domain (heating/cooling) the shapes of the hysteresis loops were changed. It could be caused probably by electrical field in which the crystals were examined, and the results could be interpreted as "memory effect".

Figure 2 shows hysteresis loops for SBN:33:Cr (a) and SBN:58:Cr:Yb (b). The x-axis is electric field (kV/cm) and the y-axis is polarization (μC/cm²). Loop (a) shows a larger area than loop (b).

References

- [1] T. Volk, L. Iskra, P. Lykov, N. Polozkov, V. Salobutin, R. Pankrats, M. Wobbecke, *Optical Materials* 18 (2001) 179
- [2] K. Buse, *Appl. Phys. B* 64 (1997) 273
- [3] K. Suyano, G.A. Rakulic, A. Grant, and A. Yarr, *RRU Neurognoska, Optics Letters*, 14 (1989) 459
- [4] R. Skulski, "Rozwojcie przemian fazowych w wybranych grupach ferroelektryków i relaksatorów", in *Polish, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice*, 1989
- [5] J. L. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, 35 (New York, 1971).
- [6] D.L. Wood, J. Ferguson, K. Knox, J.F. Dillon Jr., *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 890
- [7] N. Giles, J. Wolford, G. Edwards, R. Uthair, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 976
- [8] A. Zeilinger, N. Ledebeva, A. Modakhaliev, M. Ounat, *Ferroelectrics* 45 (1982) 83
- [9] R. Neurognoska, W. Hall, J. Oliver, W. Ho, W. Core, *Ferroelectrics* 87 (1988) 167
- [10] P.J. Zhang, W.L. Zhong, Y.Y. Song, *J. Chem. Ferroelectrics* 142 (1993) 115

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Polish Ministry of Science and Higher Education under the grant No. 1 P03B 001 00.

INTERNATIONAL CONFERENCE ON F-ELEMENTS
 4-9 September 2006, Wrocław, Poland

Praca dyplomowa: mgr Katarzyna Repow, „Otrzymywanie, właściwości optyczne i EPR monokryształów $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ domieszkowanych chromem”. Wyróżnienie w konkursie Dziekana Wydziału Elektroniki.

Katarzyna Repow
Fizyka Techniczna 2005/2006

Otrzymywanie, właściwości optyczne i EPR monokryształów $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ domieszkowanych chromem

Praca dyplomowa wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Sławomira Kaczmarka prof. PS

Zakład Optoelektroniki Instytutu Fizyki PS

Celem pracy było otrzymanie monokryształów SBN i SBN:Cr oraz zbadanie ich struktury i właściwości optycznych, dielektrycznych i magnetycznych pod kątem ich zastosowań jako materiały laserowe i nieliniowe relaksory ferroelektryczne.

Kryształ SBN jest doskonałym materiałem optycznym i fotorefrakcyjnym. Zazwyczaj domieszkuje się go Ce, Cr, Co i Fe. Jego nieliniowe właściwości wykorzystywane są do konstrukcji urządzeń elektrooptycznych, akustooptycznych i są silnie zależne od jego stechiometrii i domieszki. Wykorzystuje się go do budowy przetworników na wyższe harmoniczne laserów. Wykazuje on także termooptyczne efekty samoogniskowania, pozwalające wytwarzać indukowane termicznie soczewki dla laserowych układów optycznych. Może znaleźć też zastosowanie do wytwarzania fotorefrakcyjnych solitonów przestrzennych, podwójania częstotliwości laserów (SBN:Nd), wytwarzania światła cylindrycznie spolaryzowanego (indukowane przez światło rozpraszanie).



Widok na monokryształ SBN z boku



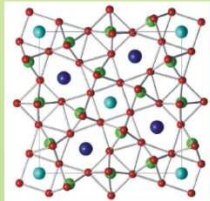
Widok na monokryształ SBN:Cr z boku

Przy pomocy metody Czochralskiego otrzymano monokryształ $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ($x=0,5$) czysty i domieszkowany chromem. W celu optymalizacji procesu wzrostu przeprowadzono pomiary gradientów temperatury na osi i na promieniu tygla. Zbadano właściwości strukturalne (stałe sieci, stechiometria), optyczne, dielektryczne i magnetyczne otrzymanego kryształu wykorzystując do tego celu pomiary: dyfraktogramy metodą XRD, transmisji w obszarze UV-VIS-IR, fotoemisji i wzbudzenia (spektrofotometrii Lambda-900 i spektrofotometrii firmy Perkin-Elmer), widm elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR - Bruker) oraz charakterystyk temperaturowych i częstotliwościowych przenikalności dielektrycznej, przewodnictwa i tangensa strat (określono temperaturę Curie dla ferroelektrycznego przejścia fazowego przy pomocy mostka Wheatstone'a) i pętli histerezy.

WZROST I STRUKTURA KRZYSTALICZNA

Kryształy SBN i SBN:Cr zostały uzyskane w Instytucie Fizyki PS metodą Czochralskiego. Do procesu wzrostu zostało wykorzystane stanowisko MSR4 wyposażone w system automatyki.

SBN topi się kongruentnie w temperaturze 1492 °C. Zastosowana została atmosfera ochronna z azotu oraz tyglic irydowy, aby zapobiec stopieniu tygla. Dobór składu wyjściowego został sporządzony zgodnie z zasadami obowiązującymi przy wzroście monokryształów, zapewniając stały skład roztopu wzdłuż kierunku wzrostu. Zapewnia to brak zmian stałej sieciowej i koncentracji składników. Ponieważ monokryształ był wyłapywany w atmosferze ochronnej, należało następnie wygrzać go w piecu z dostępnym tlenem. Temperatura wygrzewania wynosiła 1200 °C.



w położeniach międzywęzłowych.

Proces krystalizacji domieszkowanego kryształu przebiega w ten sam sposób, co czystego. W metodzie Czochralskiego, domieszki są dodawane do materiału w tyglicu w postaci pierwiastkowej, w ilości 0,02% ułamka molowego.

Niobian strontowo-barytowy $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ma strukturę tetragonalnego brązu wolframowego i należy do grupy przestrzennej $P4bm_1$ [1]

Na rysunku obok, różne jony zaznaczono różnymi kolorami. Kolorom ciemnoniebieskim oznaczono położenia strontu A1, kolorem jasnoniebieskim położenie A2, kolorem czerwonym zaznaczone są atomy tleny, a zielonym położenia B1 i B2, w których znajduje się niob. [2]

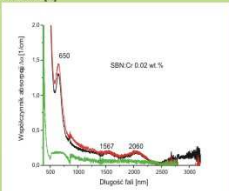
Teoretycznie chrom powinien podstawić się w położenia niobu. Jednakże wykonane badania stwierdziły obecność chromu

WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE

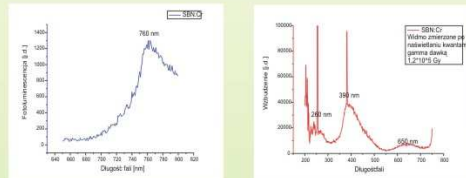
Z jednorodnych optycznie obszarów kryształów SBN i SBN:Cr wycięto próbki o wymiarach 6,6x7,5x1,75 i 10,5x5,3x1 mm, dla których wykonano pomiary optyczne.

W celu wyznaczenia zależności współczynnika absorpcji badanych monokryształów od długości fali, przeprowadzono badania transmisji próbek w zakresie widmowym 190-3200 nm na spektrofotometrze LAMBDA-9 firmy PERKIN-ELMER, natomiast w zakresie 1400 nm do 25 µm na fourierowskim spektrofotometrze FTIR 1725 firmy PERKIN-ELMER.

Kryształ SBN:Cr wykazuje silną absorpcję w okolicy 670 nm i poniżej 600 nm. Są to dane zgodne z zaobserwowaną absorpcją jonów Cr^{3+} w innych kryształach tlenkowych, a także zgodne z danymi przedstawianymi w literaturze. [3]



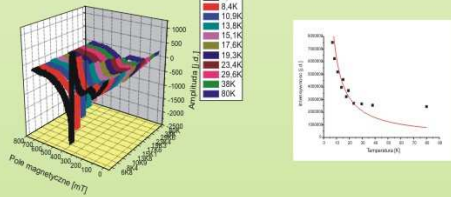
Widmo absorpcji jest mniej intensywne niż można by było się spodziewać. Dlatego powzięte zostało podejrzenie o obecności w kryształach jonów Cr^{2+} lub Cr^{4+} . Próbkę została napromieniowana kwantami gamma dawką $1,2 \cdot 10^4$ [Gy].



WŁAŚCIWOŚCI EPR

Badania EPR zostały wykonane na Instytucie Fizyki PS w Szczecinie na spektrometrze ELEXSYS E500 EPR firmy Bruker z dołączonym układem do pomiarów w niskich temperaturach. Do badań EPR została wycięta próbka SBN:Cr o wymiarach 2,4x2,4x2,6 mm. Niestety przy takich wymiarach próbka nie dawała w żadnym położeniu sygnału EPR. Dlatego została ona pomniejszona. Wymiary nowej próbki to 2,28(±0,285)x0,222(±0,37)x1,524 mm.

Badania zależności katwowej zostały wykonane dla dwóch kierunków: *ab* [płaszczyzna 010] i *c* [płaszczyzna 001] w temperaturze 5,2 K. Zależność temperaturowa została zmierzona dla płaszczyzny [010], przy kącie 0 stopni. Badanie to przeprowadzono w zakresie temperatur od 6,8 K do 80 K. Dla zależności katwowej została wyliczona zależność współczynnika rozszczepienia rezonansowego *g* od kąta. Dla zależności temperaturowej wyliczone zostały zależności: współczynnika *g* od temperatury, intensywności od temperatury i szerokości linii od temperatury.



Zbadany sygnał EPR zawiera co najmniej trzy linie dla pola magnetycznego. Najślabiej z nich, sygnał $g=2,07$, posiadający złożoną, symetryczną strukturę, sugerującą występowanie po bokach sygnału dwóch symetrycznych linii, odpowiedzialny jest za chrom $3+$. Jednakże dla jonów Cr^{3+} w otoczeniu oktaedrycznym centralna linia EPR obserwowana jest dla $g=1,98$. Przesunięcie tej linii w stronę niższych pól, obserwowane dla kryształu SBN, może też świadczyć o jej pochodzeniu od jonów chromu w położeniach międzywęzłowych, ze zmianą kąta w dwóch prostopadłych płaszczyznach [001] i [010], wartość *g* nie ulega zmianie. Wynika stąd, że symetria tego chromu jest osiowa i że jeżeli jest to jon chromu w otoczeniu oktaedrycznym, to zajmuje on centralne miejsce w oktaedrze. Pozostałe zależności – intensywności i szerokości linii od temperatury są typowe dla paramagnetyków.

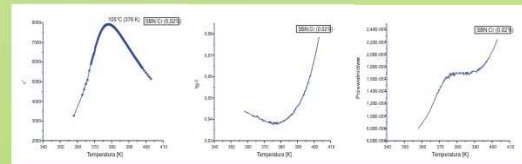
WŁAŚCIWOŚCI DIELEKTRYCZNE



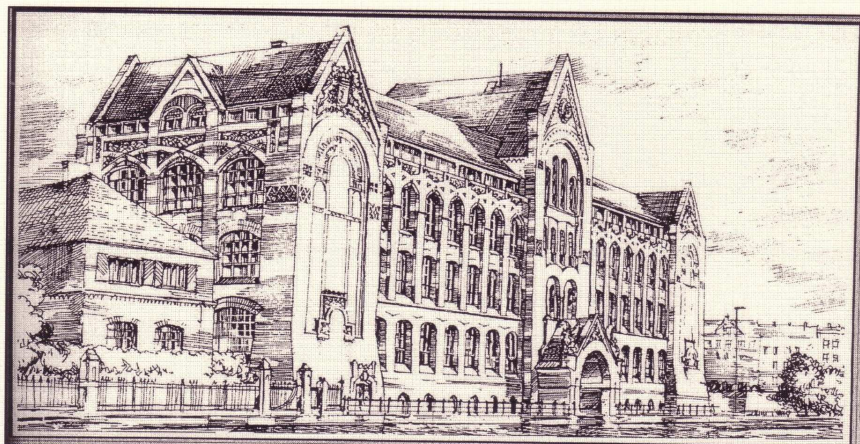
Dodatkowo dla kryształu SBN:Cr zostały wykonane pomiary pętli histerezy i właściwości dielektrycznych. Pomiary wykonane zostały w Instytucie Fizyki PS. Uzyskane kształty pętli histerezy pozwoliły otrzymać wartość pola koercyjnego $E_c=48$ kV/mm i polaryzacji spontanicznej $P_s=24,4$ µC/cm². Z badań przeprowadzonych dodatkowo dla kryształu SBN:Cr, Yb wynika, że wartość polaryzacji maleje nawet do 10 µC/cm². [4]

Kryształ SBN:Cr wykazuje, ponadto, efekt zmemcenioowy objawiający się zmianą kształtu pętli histerezy w czasie (po kolejnym pomiarze). Może być to efektem pamiętania przez kryształ zmian pola elektrycznego.

Temperatura Curie kryształu SBN:Cr, określona na podstawie zależności rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej od temperatury, otrzymanej dla temperatury malejącej, wynosi $T_c=378$ K. Czysty monokryształ wykazywał wyższą wartość $T_c=381$ K. Na poniższym rysunku tego widać wyraźne rozmycie temperaturowego obszaru przejścia fazowego charakterystyczne dla relaksorów. W obszarze tego przejścia tangens strat wykazuje wartość minimalną, zaś przewodnictwo jest stałe.



[1] Jamieson P.B., Abrahams S.C., Bernstein J.L., *The Journal of Chemical Physics*, 48 (1968) 5048
 [2] Betzler K., *Nichtlinearen Optischer Materialien* 25 (2004)
 [3] Gao M., Kapphan S., Pankrath R., *Journal of Physics and Chemistry Solids* 61 (2000) 1959
 [4] Kaczmarek S.M., Berkowski M., Repow K., Orłowski M., Worsztynowicz A., Włodarski M., *International Conference on Functional Materials*, Atens 17-23.09.2006



Politechnika Szczecińska, Wydział Elektryczny

*Pani
mgr inż. Katarzyna Repow
Absolwentka
Wydziału Elektrycznego, kierunek: Fizyka techniczna*

Miło mi poinformować Panią, że Pani praca dyplomowa magisterska pt. Otrzymywanie, właściwości optyczne i EPR monokryształów $Sr_{x}Ba_{1-x}Nb_{2}O_{6}$ domieszkowanych chromem (promotor dr hab. Sławomir Kaczmarek, prof. nadzw. PS) została wyróżniona Nagrodą Dziękana w konkursie na Najlepszą Pracę Dyplomową w roku 2005/2006.

Pragnę Pani serdecznie pogratulować tego osiągnięcia.


Proszę przyjąć wyrazy uznania. Życzę Pani zadowolenia z realizacji planów i zamierzeń życiowych, wiele satysfakcji z osiągania wytyczonych celów oraz pomysłowości w życiu osobistym.

Z wyrazami szacunku


*Dziękuję
dr hab. inż. Andrzej Brykański, prof. nadzw. PS*

Szczecin, dnia 3 lutego 2007 r.

T. Bodziony, S.M. Kaczmarek, „EPR and optical study of weakly doped LiNbO₃:Yb and LiNbO₃:Yb, Pr single crystal”, International Conference on f-elements '06, 4-9.09.2006, Wrocław, Poland, to be published in *J. All. Comp.* (T. Bodziony, S.M. Kaczmarek, J. Hanuza, the same title)



Szczecin University of Technology
Institute of Physics
Al. Piastów 49, 70-310 Szczecin, Poland



EPR and optical study of weakly doped LiNbO₃:Yb and LiNbO₃:Yb, Pr single crystal

Tomasz Bodziony, Sławomir Kaczmarek
Institute of Physics, Szczecin University of Technology, Al. Piastów 17, 70-310 Szczecin, Poland

1. Introduction

Lithium niobate LiNbO₃ (LN) is one of the best studied ferroelectric, electro-optical materials. Great interest in LiNbO₃ is driven by its unusual non-linear electric, magnetic, and acousto-optical properties, which have been utilized for various technological applications. Doping with trivalent rare-earth (RE) elements, has pronounced effect on some properties of LN, e.g. LN doped with Yb could be realized as efficient laser crystal. One of the important ways to improve the laser efficiency, and other optical properties of LN doped with (RE) elements, is co-doping. The space group of LN crystal is R3c (C_{3v}²) unit cell is rhombohedral, the lattice constants (at T = 296 K): a = 0.5148 and c = 1.3863 nm. It has been shown that trivalent RE ions occupy mostly Li⁺ sites but can also occupy the Nb⁵⁺ sites.

2. Optical measurements.

Fig. 1a, 1b show several absorption spectra measured at a temperature range of 15-295 K of the LN: Yb (1 wt.%) and LN: Yb (0.8 wt. %), Pr (0.1 wt. %) crystals, respectively. The peak position of the sharp line centred at 980 nm is different among LN crystals doped with rare-earths, moreover the intensity of the line strongly depend on the temperature. This is clearly observed in Fig. 2a and 2b where the intensity versus temperature is shown for three of lines seen in Fig. 1a, 1b. The normal behavior of the intensity versus temperature is observed for 918.3 nm, 918.5 nm and 955.5 nm lines, while un-normal one for 980 nm line. This un-normal behavior is connected with occurring of the intensity maximum of 980 nm line at about 190 K and 230 K for LN: Yb and LN: Yb, Pr, respectively. The shape of the curve attributed to 980 nm one can explain taking into account the possibility of the arising of Yb-Yb ion pairs in the crystal.

3. The EPR measurements.

Representative EPR spectra of the LN: Yb sample taken at wide range angles in the plane perpendicular to the crystal c-axis (marked as XY, $\phi = 0$ denotes the X-axis, T = 8 K) are presented in Fig. 3. Fig. 4 shows representative EPR spectra of the LN: Yb, Pr crystal sample taken at various angles in a ZX-plane ($\phi = 0$ denotes the Z-axis, T = 8 K). The spectra taken at second and third plane are similar to those in Fig. 3, 4 for LN: Yb and LN: Yb, Pr crystal, respectively. The angular dependence of the EPR lines indicates that the observed spectra are superposition of lines of various natures. In Fig. 5 we present the temperature dependence of the EPR intensity line (upper figure), the peak-to-peak linewidth (middle figure) and the g-factor (lower figure) for both LN: Yb³⁺ (solid squares) and LN: Yb³⁺, Pr³⁺ (solid dots) crystals. The integral EPR line is calculated using double numerical integration of the EPR signal. One can observed a sharp increase at about T = 7.2 ± 0.2 K for LN: Yb³⁺ and T = 8.25 ± 0.75 K for LN: Yb³⁺, Pr³⁺ crystal. The temperature dependence of the inverse intensity (Fig. 6) reveals a clear deviation from the Curie-Weiss law below 7 K for both crystals, as is presented more clearly in the inset.

4. Conclusions

In the LiNbO₃:Yb and LiNbO₃:Yb, Pr single crystals we have observed several paramagnetic centers originating both from isolated Yb³⁺ and Yb²⁺-Yb³⁺ ion pairs. The Yb³⁺ centers in both crystals exhibit triclinic C₂ symmetry. The temperature dependence of the EPR line intensity and inverse line intensity confirm the presence of coupled Yb³⁺, Yb²⁺ ion pairs besides isolated Yb³⁺ ions in both crystals. The EPR line intensity fulfills the Curie-Weiss law and yields the antiferromagnetic interaction constant $\theta = (-0.6 \pm 0.3)$ K and ferromagnetic interaction constant $\theta = (2.4 \pm 0.1)$ K for LN: Yb³⁺ and LN: Yb³⁺, Pr³⁺ samples, respectively. Some results of the absorption measurements giving evidence, together with EPR results, on Yb³⁺ location at Li⁺ sites and Pr³⁺ location at Nb⁵⁺ sites in LiNbO₃:Yb³⁺, Pr³⁺ single crystals. The EPR and optical measurements shows that the presence of co-dopant significantly changes properties of LiNbO₃:Yb³⁺ single crystal.

