

УДК 534.16.535.3

© 1991

## ФОТО- И ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ АКУСТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В НИОБАТЕ ЛИТИЯ

Ю. В. Владимирцев, А. В. Голенищев-Кутузов, И. А. Хасанова

Методом высокодобротных акустических резонансов исследовалась серия монокристаллических образцов  $\text{LiNbO}_3$ . Было изучено влияние оптического облучения и режима термического отжига на упругие свойства кристаллов (скорость УЗ волны). Установлено, что изменение скорости УЗ волн пропорционально мощности оптического облучения. Временная картина нарастания фотоиндуцированных значений  $\delta V$  имеет экспоненциальный характер. Получены спектральные зависимости  $\delta V$  при 300 и 77 К.

Все эти данные сопоставлялись с результатами аналогичных экспериментов для фоторефрактивного эффекта ( $\delta n$ ). Отмечено соответствие между ними. Сделан вывод об общности процессов, ответственных за фотоиндуцированные изменения как  $\delta n$ , так и  $\delta V$ . Предложена микроскопическая модель этих процессов в ниобате лития. В рамках этой модели дано объяснение полученных данных.

Развитие акустооптических методов модуляции и переключения оптических пучков, создание высокочастотных спектроанализаторов, плоских оптических волноводов и ультразвуковых линий задержки опирались в большинстве случаев на использование монокристаллов ниобата лития в качестве активного элемента [1]. Вследствие этого особенности генерации и распространения акустических волн в ниобате лития стали предметом интенсивных исследований уже с самого начала получения совершенных синтетических кристаллов в 60-е годы. При этом основное внимание было обращено на особенности распространения акустических волн при приложении к кристаллам электрического поля, на частотную и температурную зависимости акустических параметров. В частности, были обнаружены изменение скорости ультразвуковых волн в электрическом поле [2, 3], а также ряд аномалий температурной зависимости поглощения ультразвука, например зависимости поглощения от условий термического отжига [4]. Несколько позднее были обнаружены изменения скорости и поглощения акустических волн при облучении кристаллов ниобата лития лазерным пучком видимого диапазона [5-7]. Уже в работе [5] этот эффект интерпретировался на основе модели возникновения фотоиндуцированного электрического поля, приводящего вследствие электрострикции к изменению упругих параметров образца ниобата лития. Недавно подобным образом были объяснены аномалии в температурном ходе поглощения [8], которые, по мнению авторов, возникают за счет термоиндуцированных градиентов электрического поля. Однако в проведенных ранее исследованиях особенности термо- и фотоиндуцированного изменения акустических параметров были изучены неполно. Поэтому представляется важным подробное исследование акустических параметров в совокупности с оптическими в номинально чистых и легированных кристаллах ниобата лития в зависимости от оптического воздействия в широком спектральном диапазоне и от режима термического отжига. Поскольку примесные и дефектные центры становятся стабильными при температурах ниже 100 К [9], то необходимо было проведение исследований в диапазоне 77—300 К.

Для исследования акустических параметров был выбран метод, использующий высокочастотные размерные акустические резонансы ( $Q \sim 10^4$ ), которые возникают в образцах с плоскопараллельными торцами. Возбуждение продольных и поперечных акустических волн создавалось вблизи поверхности образца за счет собственного пьезоэффекта посредством концентрических или щелевых электродов, причем продольные волны генерировались перпендикулярной компонентой переменного электрического поля, а поперечные — параллельной поверхности образца компонентой  $E$ .

Генерация относительно тонких акустических пучков ( $\sim 2$  мм) позволила провести изучение акустических неоднородностей по сечению образца. Поскольку точность определения изменений скорости ( $\Delta V/V \sim 10^{-5}$ ) выше, чем измерения затухания, и ее легче связать с электрическим полем, то наибольшее внимание было обращено на изучение вариаций скоростей.

Оптическое воздействие на образцы создавалось в диапазоне 300—800 нм с использованием как когерентных, так и некогерентных оптических источников (твердотельные лазеры и ртутная лампа). Одновременно с акустическими измерениями проводилось изучение фотоиндуцированного изменения показателя преломления и остаточного светового потока (ОСП) при помещении образца между скрещенными николями.

Была исследована серия монокристаллических образцов  $\text{LiNbO}_3$ , содержащих примесные ионы железа с концентрациями от  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$  ат. %. Как показали результаты ЭПР и оптической спектроскопии, большинство ионов железа первоначально находилось в трехвалентном состоянии. Образцы были обработаны с оптической точностью в виде прямоугольных параллелепипедов, причем поверхности их были параллельны кристаллографической оси  $[100]$ ;  $[010]$  и  $[001]$  — оси поляризации.

## 2. Результаты

Путем свипирования акустическим пучком по сечениям образцов были изучены акустические неоднородности, проявившиеся в локальных изменениях скорости УЗ волн. Этим же изменениям в ряде случаев соответствовали изменения в средних значениях показателя преломления и ОСП (рис. 1). При отжиге образцов в окислительном режиме отмеченные

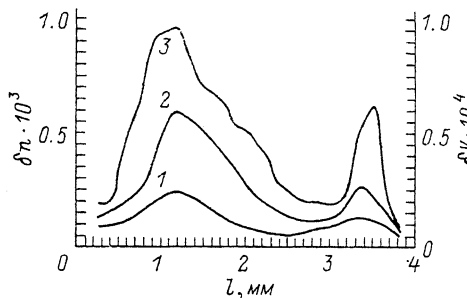
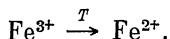


Рис. 1. Пространственное распределение по сечению образца:  $\delta V$  до (1) и после (2) оптического облучения,  $\delta n$  после оптического облучения (3).

выше изменения частично сглаживались и кристаллы становились акустически и оптически более однородными. Одновременно при таком отжиге более 90 % ионов железа переходило в трехвалентное состояние. Наоборот, отжиг в восстановительном режиме приводил к еще большим акустическим и оптическим неоднородностям, а также к валентному переходу



При этом акустическая скорость сохранялась почти постоянной в тех областях, где она не отличается от средних значений, а наблюдавшиеся в первоначальном состоянии отклонения акустических параметров от средних значений возрастали.

При оптическом облучении образцов ниобата лития также возникали изменения акустических параметров, причем они наблюдались только в образцах, которые подверглись отжигу в восстановительном режиме.

Фотоиндуцированные изменения скорости ( $\delta V = \Delta V/V$ ) возникали при распространении акустических волн как вдоль полярной оси [001], так и перпендикулярно к ней, вдоль [100] и [010]. Причем пространственное распределение

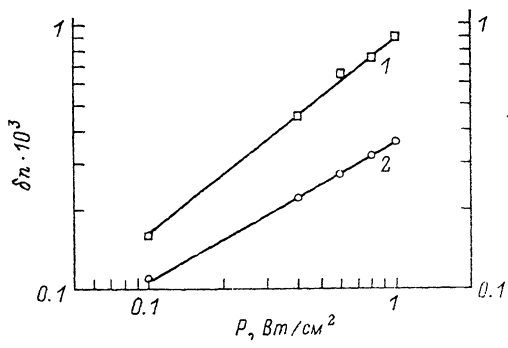


Рис. 2. Зависимости от мощности оптического облучения для  $\sigma n$  (1) и  $\sigma V$  (2).

фотоиндуцированных значений  $\delta V$  соответствует рельефу величин  $\delta V_0$  образцов в первоначальном состоянии (рис. 1). Изменение скорости пропорционально мощности оптического излучения (рис. 2). Временная картина нарастания фотоиндуцированных значений  $\delta V$

соответствует рельефу величин  $\delta V_0$  образцов в первоначальном состоянии (рис. 1). Изменение скорости пропорционально мощности оптического излучения (рис. 2). Временная картина нарастания фотоиндуцированных значений  $\delta V$

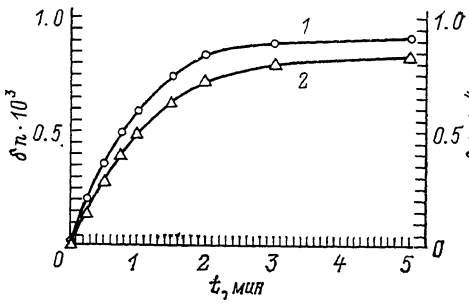


Рис. 3. Зависимости от длительности оптического облучения для  $\sigma n$  (1) и  $\sigma V$  (2).

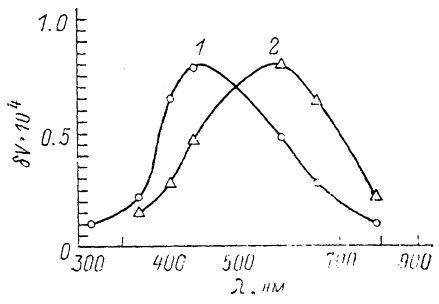


Рис. 4. Спектральные зависимости  $\sigma V$  при 300 (1) и 77 К (2).

(рис. 3) имеет экспоненциальный характер и совпадает с аналогичным процессом возникновения  $\delta n$ . Акустические фотоиндуцированные эффекты наблюдались в спектральном диапазоне оптического облучения 320—730 нм, причем спектральное распределение значений  $\delta V$  различно для 77 и 300 К (рис. 4).

### 3. Обсуждение

Из проведенных экспериментов следует, что поведение акустических параметров при термическом и оптическом воздействии качественно совпадает с фото- и термоиндуцированным изменением показателя преломления и ОСП. Также обнаруживается согласие между зависимостью значений  $\delta V$  и  $\delta n$  от интенсивности оптического облучения. Отсюда вытекает вывод о том, что термо- и фотоиндуцированные акустические эффекты связаны с возникновением внутреннего электрического поля при оптическом облучении. Можно оценить значение  $E_i$  из одновременных измерений  $\delta n$  и  $\delta V$ . При фоторефрактивном эффекте

$$E_i = \delta n / n_0^2 r_{ij},$$

где  $n_0$  — показатель преломления,  $r_{ij}$  — соответствующий электрооптический коэффициент. С другой стороны,

$$E_i = \delta V \epsilon_{ij} C_{ij} / q,$$

где  $\epsilon_{ij}$  — диэлектрическая проницаемость зажатого кристалла,  $C_{ij}$  — упругая постоянная,  $q$  — электроакустическая постоянная. При известных постоянных для ниобата лития [10, 11] значения  $E_i$  в зависимости от интенсивности светового пучка, определенные двумя способами, вполне сопоставимы.

Таким образом, становится несомненным возникновение акустических фотоиндуцированных эффектов за счет фотовозбуждения электронов и перемещения их вдоль оси поляризации. Однако требуют обсуждения проблема идентификации дефектов, действующих как зарядовые доноры, акцепторы и ловушки, и проблема динамики зарядового транспорта.

Как следует из многочисленных экспериментальных и теоретических работ, возникновение фотоиндуцированного электрического поля, по-видимому, невозможно описать с помощью одного механизма. Процессы возникновения  $E_i$  связаны со структурой примесных и дефектных центров, и, следовательно, со спектральным составом оптического излучения. Поскольку структура таких центров в основном определяется условиями термического отжига, то сначала рассмотрим образование центров при восстановительном отжиге применительно к исследованным нами образцам.

При относительно низком температурном отжиге ( $T_{отж} \leq 500^\circ\text{C}$ ) в вакууме в образцах, содержащих ионы железа, большинство ионов  $\text{Fe}^{3+}$  переходит в состояние  $\text{Fe}^{2+}$ , а также образует структурные комплексы ( $\text{Fe}^{2+} - V_O$ ) и ( $V_{Li} - O^-$ ), где  $V_O$  — кислородные вакансии с различным содержанием электронов,  $V_{Li}$  — литиевые вакансии,  $O^-$  — дырочные центры. Повышение температуры отжига до  $700^\circ\text{C}$  приводит только к увеличению числа кислородных вакансий.

Возникновение фотовозбужденных носителей тока наиболее удобно рассмотреть при  $77\text{ K}$ , когда большинство центров стабильно. Согласно результатам работы [8], воздействие оптического облучения начинает сказываться только при длинах волн  $\lambda_{обл} > 350\text{ нм}$ , когда световой пучок попадает в полосу ионизации F-центров (кислородные вакансии с одним электроном), и достигает максимума при  $490\text{ нм}$ . При этом образуются  $F^+$ -центры и свободные электроны, часть из которых в дальнейшем захватывается пустыми ловушками  $V_O$ , а другая — локализуется на ионах  $\text{Nb}^{5+}$ .

При уменьшении  $\lambda_{обл}$  до  $550\text{ нм}$  возникает фотоиндуцированный межзонный переход  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ , сопровождающийся генерацией электронов; этот процесс достигает максимума при  $\lambda_{обл} \sim 370\text{ нм}$ .

Таким образом, возникновение фотоиндуцированного поля при  $77\text{ K}$  можно связать с двумя причинами — фотоионизацией F-центров и ионизацией ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Первый процесс доминирует в образцах с малой концентрацией ионов железа ( $c \leq 10^{-4}$  ат. %), а второй — в легированных образцах. Поэтому понятно, что при  $77\text{ K}$  максимум в фотоиндуцированных акустических эффектах для слаболегированных образцов расположен вблизи  $540\text{ нм}$ .

Поскольку при комнатной температуре F,  $F^+$  и другие структурные центры нестабильны и практически единственным источником свободных носителей являются ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , то максимум фотоиндуцированных эффектов смещается в область  $450\text{ нм}$ .

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Хансперджер Р. Интегральная оптика. М.: Мир, 1985. 379 с.
- [2] Петраков В. С., Сорокин И. Г., Чижиков С. И., Шаскольская М. П., Блистанов А. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1975. Т. 39. № 4. С. 974—977.
- [3] Агишев Б. А., Леманов В. В., Юшин Н. К. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 10. С. 2819—2824.
- [4] Леманов В. В. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 3. С. 653—657.
- [5] Владимирцев Ю. В., Голенищев-Кутузов А. В. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 1. С. 217—248.
- [6] Le — Jie. Dransfeld K. // Zeitsh. fur Physik. Condensed Matter. 1987. V. B68. P. 169—178.

- [7] Эдебский А. П., Дерюгина Н. И., Гарагдыев Г., Корради Г., Полгар К. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14, № 23. С. 2171—2174.
- [8] Ахмадуллин И. Ш., Голенищев-Кутузов В. А., Миронов С. П., Мигачев С. А. // ФТТ. 1990. Т. 32, № 6. С. 1854—1859.
- [9] Ketchum Y., Sweeney K., Halliburton L. // Phys. Lett. 1983. V. 94A. N 3. P. 450—456.
- [10] Голенищев-Кутузов В. А., Миронов С. П., Мигачев С. А. // ФТТ. 1987. Т. 62, № 6. С. 716—718.
- [11] Акустические кристаллы. Под ред. М. П. Шаскольской М.: Наука, 1982. 631 с.

Казанский физико-технический институт  
РАН

Поступило в Редакцию  
21 июня 1991 г.

