

Аномалии пьезоэлектрических свойств кристаллов LiNbO_3 конгруэнтного состава

© С.В. Евдокимов, Р.И. Шостак, А.В. Яценко

Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского,
95007 Симферополь, Украина

E-mail: lab2@crimea.edu

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 16 января 2007 г.)

Показано, что в температурном диапазоне (310–330) К температурная зависимость первичного пьезоэлектрического коэффициента кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава имеет ряд аномалий, связанных с перестройкой доменной структуры. Обсуждается проблема корректного проведения пьезоэлектрических измерений и предполагаемое влияние наблюдаемых эффектов на оптические свойства ниобата лития и запись оптических фазовых голограмм.

PACS: 77.70.+a, 77.84.Dy

1. Введение

Монокристаллы ниобата лития LiNbO_3 (НЛ) находят широкое применение в нелинейной оптике, в том числе в качестве среды для записи оптических фазовых голограмм (ОФГ). Для сокращения времени записи ОФГ обычно используются импульсные лазеры большой мощности, что приводит к быстрому увеличению температуры освещаемой области кристалла. Возникающее при этом из-за пьезоэлектрического эффекта дополнительное электрическое поле не только влияет на фотоиндуцированное изменение разности показателей преломления НЛ [1], но и может приводить к появлению локальной оптической двуосности [2].

Информация о пьезоэлектрических свойствах кристаллов НЛ при температурах $T \geq 293$ К, которая необходима для учета влияния пьезоэлектрического эффекта на процесс записи ОФГ, достаточно противоречива. По различным данным [3–10] значение первичного (или истинного) пьезоэлектрического коэффициента γ_1 кристаллов НЛ при $T = 300$ К лежит в интервале $(4-9) \cdot 10^{-5} \text{ С} \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{К}^{-1})$. Этот разброс частично объясняется влиянием на величину γ_1 состава кристалла [4,9] и различной степенью униполярности образцов [6,8]. В полидоменных образцах НЛ температурная зависимость $\gamma_1(T)$ имеет аномалию при $T \cong 360$ К [6,8], однако в монодоменированных кристаллах НЛ в диапазоне температур (323–400) К эта зависимость близка к линейной и не имеет аномалий [8,9]. Целью данной работы было детальное исследование пьезоэлектрических свойств монодоменированных кристаллов НЛ конгруэнтного состава при $T = (293-330)$ К, т.е. в диапазоне возможного локального изменения температуры кристалла под действием лазерного импульса.

2. Методика эксперимента

Большинство методов исследования пьезоэлектрических свойств сегнетоэлектриков основано на регистра-

ции изменения внешнего (экранирующего) заряда Q , сорбированного на полярных поверхностях кристалла. Электроды, нанесенные на полярные поверхности исследуемого кристалла, подключаются ко входу электрометрического усилителя с входным сопротивлением R_a , и при изменении температуры кристалла со скоростью $V = dT/dt$ регистрируемое напряжение $U(t)$ выражается в следующем виде:

$$U(t) = I(t) \frac{R_d R_a}{R_d + R_a} = \frac{dQ}{dt} R_t = \frac{dQ}{dT} V R_t = \frac{dQ}{dT} V R_t, \quad (1)$$

где $I(t)$ — пьезоэлектрический ток; R_d — темновое сопротивление кристалла; R_t — эквивалентное сопротивление входной цепи. Выражение, связывающее изменение Q с изменением спонтанной поляризации P_0 , выводится из термодинамических соображений и для кристаллов с точечной группой симметрии $3m$, к которым относятся и кристаллы НЛ, при отсутствии внешних механических напряжений и электрического поля имеет следующий вид [10]:

$$\frac{1}{A} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = \frac{dP_0}{dT} + 2e_{31}\alpha_1 + e_{33}\alpha_3 = -\gamma', \quad (2)$$

где A — площадь полярных граней кристалла; e_{3i} — пьезоэлектрические модули; α_i — коэффициенты линейного температурного расширения; $i = 1, 2, 3$ обозначает направления осей (ось „3“ совпадает с полярной осью с кристалла НЛ); γ' — некорректированное значение пьезокоэффициента. По определению $\gamma_1 = -\frac{dP_0}{dT}$ и

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= -\frac{U(t)}{AVR_t} + 2e_{31}\alpha_1 + e_{33}\alpha_3 \\ &= \gamma' + 2e_{31}\alpha_1 + e_{33}\alpha_3. \end{aligned} \quad (3)$$

Выражение (3) лежит в основе наиболее часто применяемого квазистатического метода исследования пьезоэлектрических свойств монокристаллических материалов — регистрации $U(t)$ при непрерывном изменении

температуры кристалла в широких пределах, так как такой подход позволяет получить максимум информации за минимальное время.

Измерения проводились на установке, состоящей из нагревателя с малым пространственным градиентом температуры, оснащенного прецизионным блоком питания (цифровое управление, позволяющее гибко варьировать условия нагрева кристалла с учетом изменения температуры окружающей среды), и термостабилизированного электрометрического усилителя [11]. Температура образца измерялась калиброванной дифференциальной термопарой медь–константан.

3. Экспериментальные результаты

Нами были подробно исследованы пирозлектрические свойства трех монодоменизированных образцов НЛ с составом, близким к конгруэнтному: двух номинально беспримесных с размерами $8.9 \times 7.5 \times 1.3 \text{ mm}$ (образец № 1) и $11.8 \times 8.4 \times 7.5 \text{ mm}$ (образец № 2) вдоль осей x, y, z соответственно (ось z совпадает с полярной осью c кристалла), а также кристалла с примесью 0.005 wt.\% Fe размером $10.3 \times 7.7 \times 2.9 \text{ mm}$ (образец № 3) с применением индиевых электронов.

Результаты изучения температурной зависимости γ' , полученные квазистатическим методом при разных режимах нагрева образца № 3, представлены на рис. 1. Для экспериментов, соответствующих рис. 1, $a-c$, характерно быстрое увеличение значений γ' на начальном (разгонном) участке и существенный спад значений γ' на рис. 1, a, b на заключительном участке цикла нагрева. Влияние значения V на величину пирозлектрического коэффициента при температуре $T = 305 \text{ K}$ для этого же кристалла иллюстрируется рис. 2. Там же представлены аналогичные зависимости для образцов № 1 и 2.

Таким образом, применение квазистатического метода может приводить к существенным систематическим ошибкам. Наиболее вероятной причиной их появления является неконтролируемый градиент температуры внутри образца и сопутствующее возникновение механических напряжений, что влечет за собой появление дополнительного пьезоэлектрического вклада (пирозэффект третьего порядка) в измеряемое значение $U(t)$ при монотонном повышении температуры. Отметим, что в предыдущих исследованиях пирозлектрических свойств НЛ использовался именно квазистатический метод, причем V достигала значений 0.7 K/min при толщине образца 1 mm [6].

Для уменьшения влияния градиента температуры в образце нами был применен статический метод исследования, обычно используемый в области сверхнизких температур [12]. После предварительного разогрева термостата до необходимой начальной температуры T_1 кристалл изотермически выдерживался до исчезновения (в пределах ошибки эксперимента) пирозлектрического тока и проводилось медленное изменение температуры

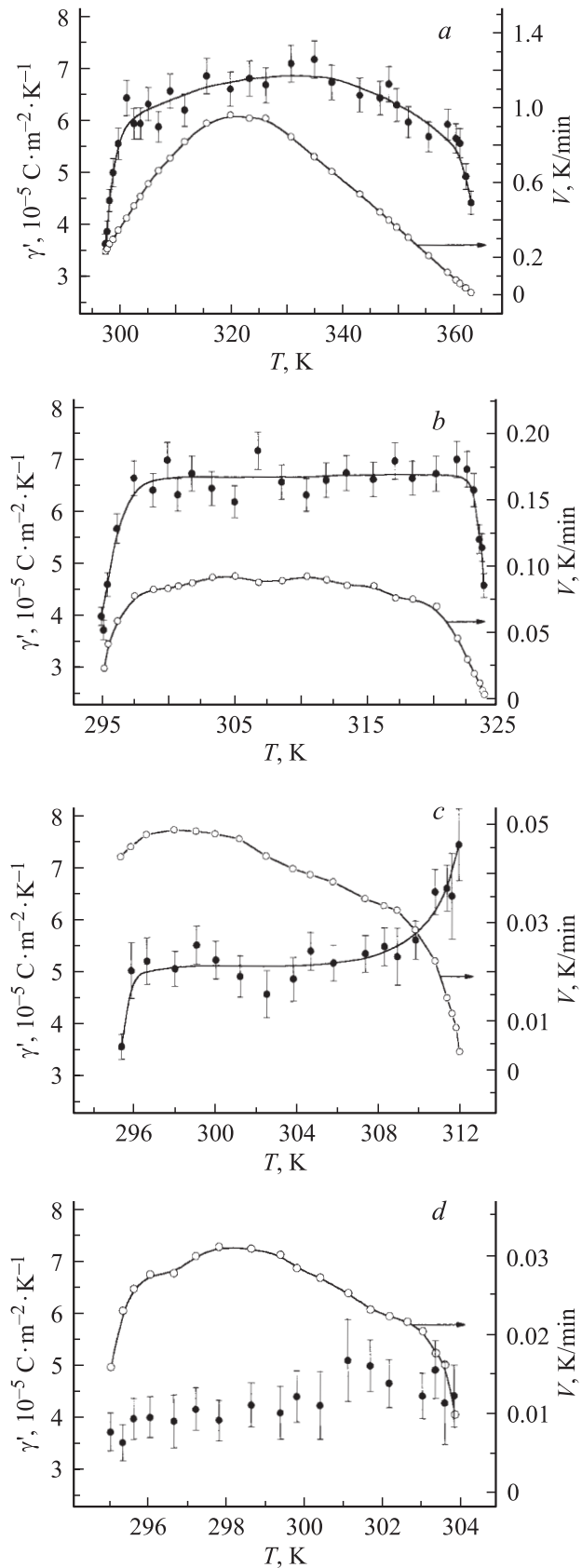


Рис. 1. Температурные зависимости некорректированного пирозлектрического коэффициента γ' образца № 3, полученные квазистатическим методом при разных режимах нагрева кристалла.

кристалла на величину ΔT . Выражение для расчета γ_1 в этом случае принимает вид

$$\gamma_1 = -(A \Delta T R_f)^{-1} \int_0^\tau U(t) dt + 2\bar{e}_{31}\bar{\alpha}_1 + \bar{e}_{33}\bar{\alpha}_3, \quad (4)$$

где черта означает усреднение соответствующих параметров в температурном диапазоне $(T_1 - T_1 + \Delta T)$, τ — время проведения эксперимента.

Измерения проводились с соблюдением условия $|V_{\max}| \leq 0.015$ K/min, при этом ΔT не превышало значения 2.0 K, а типичное значение τ составляло 4 h. Для расчетов γ_1 были использованы значения пьезоэлектрических модулей: $e_{31} = 0.28$ C/m² и $e_{33} = 1.59$ C/cm² [13], а также данные о температурной зависимости коэффициентов линейного расширения α_1 и α_3 , приведенные в [14]. Информация о температурной зависимости темновой проводимости двух из исследованных нами кристаллов представлена в [11].

Зависимость $\gamma_1(T)$ для образца № 3, полученная статическим методом, приведена на рис. 3. Отметим, что начальный участок этой зависимости (до 310 K) качественно хорошо соответствует результатам, представленным на рис. 1, с. При исследовании номинально беспримесных образцов НЛ было установлено, что в области температур (310–330) K зависимость $\gamma_1(T)$ также имеет схожий осциллирующий характер. На рис. 4 представлены температурные зависимости $\gamma_1(T)$ образца № 1, полученные как при нагреве, так и при охлаждении кристалла, а на рис. 5 — для образца № 2 (режим нагрева кристалла) до и после проведения многократного медленного нагрева/охлаждения в пределах (290–420) K.

Из представленных данных видно, что при $T > 330$ K зависимость $\gamma_1(T)$ всех исследованных образцов действительно может быть в первом приближении аппроксимирована линейным законом, что соответствует из-

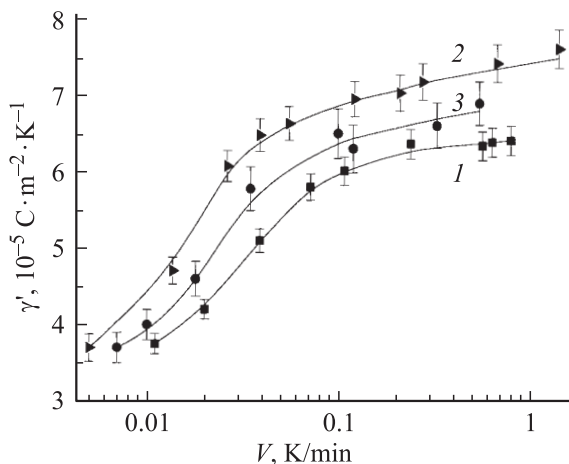


Рис. 2. Зависимости γ_1' от скорости нагрева кристаллов. 1 — образец № 1, $T = 300$ K; 2 — образец № 2, $T = 295$ K; 3 — образец № 3, $T = 305$ K.

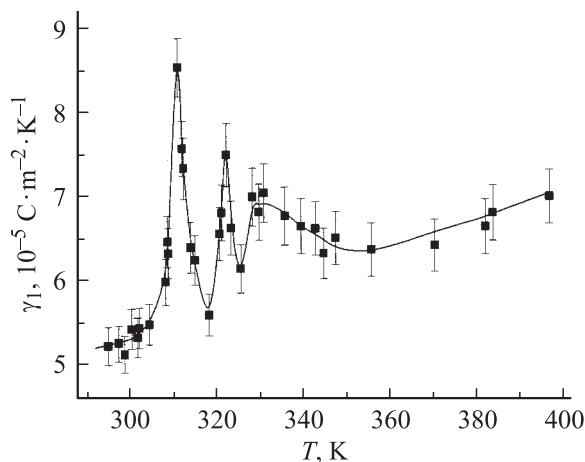


Рис. 3. Температурная зависимость первичного пьезоэлектрического коэффициента γ_1 образца № 3, полученная статическим методом при увеличении T .

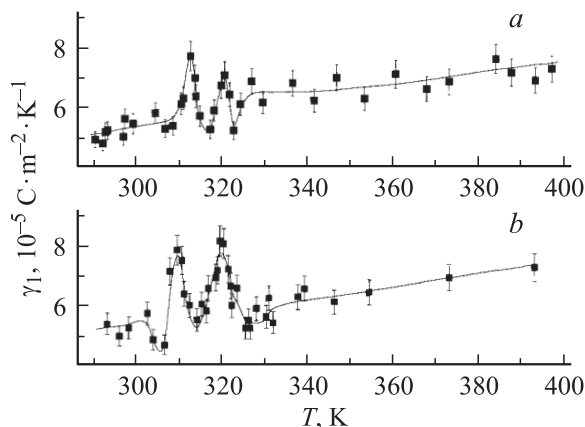


Рис. 4. Температурная зависимость γ_1 образца № 1, полученная при нагреве (a) и охлаждении (b) кристалла.

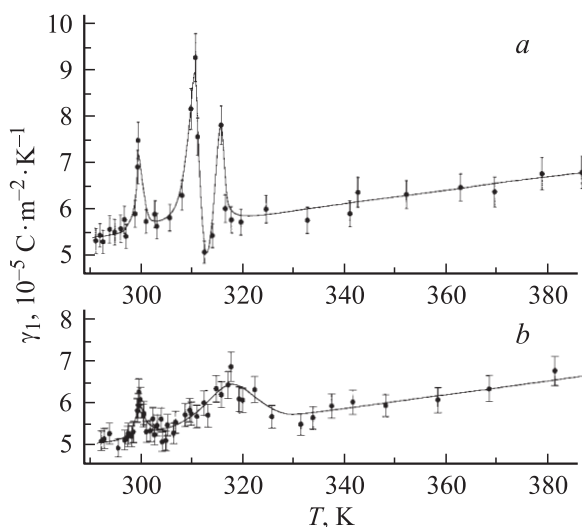


Рис. 5. Температурная зависимость γ_1 образца № 2, полученная при нагреве кристалла до (a) и после (b) термической обработки.

Параметры, описывающие температурную зависимость γ_1 кристаллов НЛ конгруэнтного состава

$\gamma_1, 10^{-5} \text{ C} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ($T = 300 \text{ K}$)	Границы линейного участка $\gamma_1(T)$, К	$\partial\gamma_1/\partial T,$ $10^{-7} \text{ C} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{m}^{-2}$	Режим	Образец
5.3 ± 0.4	330–400	2.2 ± 0.4	Нагрев	№ 1
5.4 ± 0.4	335–400	2.0 ± 0.4	Охлаждение	№ 1
$(5.5 \pm 0.5)^*$	320–395	1.5 ± 0.4	Нагрев	№ 2
$(5.2 \pm 0.5)^*$	330–395	1.7 ± 0.4	Нагрев***	№ 2
5.3 ± 0.3	345–395	1.7 ± 0.4	»	№ 3
$(6.4 \pm 0.7)^{**}$	323–523	3.4 ± 0.3	»	[8]
5.5^{**}	323–573	$\cong 2.0$	»	[9]

* При $T = 395 \text{ K}$.

** Аппроксимированные значения.

*** После многократного циклического отжига.

вестной информации [8,9]. Некоторые параметры зависимостей $\gamma_1(T)$ исследованных кристаллов и литературные данные приведены в таблице.

Известно, что в рассматриваемом температурном диапазоне постоянные решетки a и c как конгруэнтного, так и стехиометического НЛ хорошо качества меняются монотонно [14,15] и отношение a/c в пределах погрешности измерений не испытывает скачков. В случае идеального монокристалла температурная зависимость $\gamma_1(T)$ также должна быть монотонной. Поэтому в предположении, что линейный вклад в $\gamma_1(T)$ определяется особенностями температурного расширения кристаллов НЛ, можно выделить осциллирующую часть $\gamma_1(T)$ и рассчитать ее вклад (ΔP_{add}) в изменение спонтанной поляризации. Результаты соответствующих расчетов для образцов № 1 и 2 представлены на рис. 6 и 7.

Данные, которые приводятся на рис. 4 и 6, однозначно свидетельствуют о гистерезисе пироэлектрических свойств образца № 1, а результаты, представленные на рис. 5 и 6, — об изменении температурной динамики ΔP_{add} после проведения температурной обработки.

Совокупность представленных выше результатов может быть объяснена только перестройкой доменной структуры кристаллов НЛ. В монокристаллизированных кристаллах НЛ всегда присутствует так называемая мозаичная структуры, мерой которой является среднеквадратичное значение угла разориентации доменов $\bar{\alpha}$ относительно полярной оси [16]. Используемые нами скорости изменения температуры образца много меньше значений, при которых под действием пироэлектрического поля возможна быстрая перестройка доменных границ, сопровождающаяся скачками Баркгаузена [16]. Как видно из рис. 6 и 7, наблюдаемые пироэлектрические осцилляции соответствуют дополнительному изменению P_0 на величину порядка $2 \cdot 10^{-4} \text{ C/m}^2$ и могут быть вызваны медленным движением доменных границ, приводящим к изменению $\bar{\alpha}$ всего на 0.03° , что препятствует наблюдению этих эффектов другими методами.

В большинстве экспериментов по исследованию температурной зависимости различных электрических и

оптических свойств (в частности, остаточного светового потока (ОСП) и пироэлектрического поля в кристаллах НЛ) используются достаточно большие скорости изменения температуры — более 0.3 K/min [17,18]. Выше

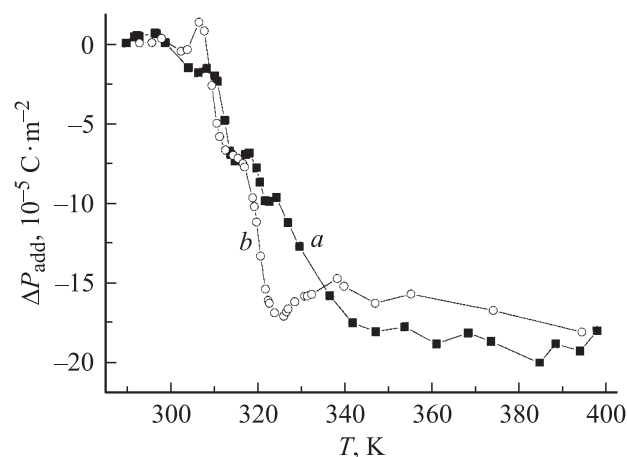


Рис. 6. Изменение P_0 , вызванное отклонениями зависимости $\gamma_1(T)$ от линейного закона, для образца № 1. a — нагрев, b — охлаждение.

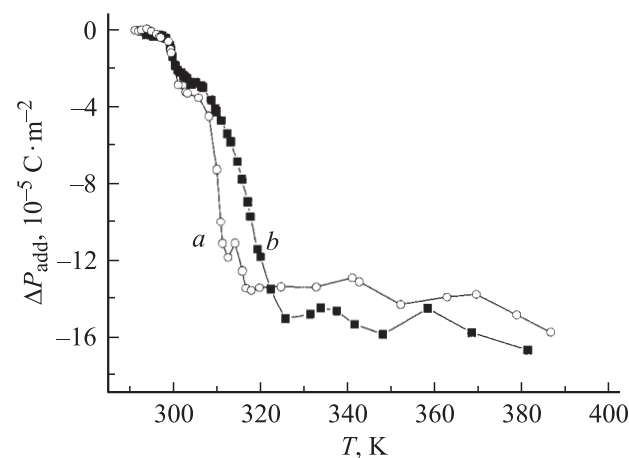


Рис. 7. Изменение P_0 , вызванное отклонениями зависимости $\gamma_1(T)$ от линейного закона, для образца № 1. a — до, b — после термической обработки.

показано, что такие режимы нагрева даже для сравнительно тонких образцов НЛ приводят к возникновению градиента температуры вдоль полярной оси кристалла, достаточного для проявления влияния третичного пироэлектрического эффекта. Этому сопутствует возникновение дополнительного вклада в E_x - и E_y -компоненты макроскопического внутрикристаллического электрического поля, которые вызывают оптическую двуосность кристаллов и градиент показателей преломления в области доменных стенок [19], что в результате приводит к увеличению ОСП.

Следует также отметить, что наблюдаемые осцилляции пироэлектрического коэффициента кристаллов НЛ конгруэнтного состава при записи ОФГ импульсным методом (особенно записи так называемых термостимулированных ОФГ [1]) могут приводить к заметным искажениям фазового рельефа, и такую возможность необходимо учитывать.

Список литературы

- [1] K.J. Buse. *J. Opt. Soc. Am.* В **10**, 1266 (1993).
- [2] Б.Б. Педько, Э.В. Лебедев, И.Л. Кислова, Т.Р. Волк. *ФТТ* **40**, 337 (1998).
- [3] R.S. Weis, T.K. Gaylord. *Appl. Phys. A* **37**, 191 (1985).
- [4] B.C. Grabmaier, W. Wersing, W. Koestler. *J. Cryst. Growth* **100**, 339 (1991).
- [5] P.C. Barbosa, J.A.C. Pavia, F. Mendes, A.C. Hernandez, J.P. Andreeta, A.S.B. Sombra. *Phys. Stat. Sol. (a)* **125**, 723 (1991).
- [6] Jin-Soo Kim, Jeong-Bae Kim, Byung-Chun Choi, Chung-Sik Kim, Ji-Uyun Ro, Jung-Nam Kim. *J. Korean Phys. Soc.* **24**, 343 (1991).
- [7] Л.С. Коханчик, Е.Б. Якимов. *Изв. РАН. Сер. физ.* **60**, 190 (1996).
- [8] М.Б. Ройтберг, А.З. Робиневич, Л.И. Пятигорская, З.И. Шапиро. В сб.: *Титанат бария / Под ред. Н.Б. Белова.* Наука, М. (1973). С. 133.
- [9] T. Bartholomäus, K. Buse, C. Deuper, E. Krätzig. *Phys. Stat. Sol. (a)* **142**, K 55 (1994).
- [10] S. Vieira. *Phys. Rev. B* **21**, 6694 (1981).
- [11] С.В. Евдокимов, А.В. Яценко. *ФТТ* **48**, 317 (2006).
- [12] В.К. Новик, Н.Д. Гаврилова. *ФТТ* **42**, 961 (2000).
- [13] И.А. Даньков, Е.Ф. Токарев, Г.С. Кудряшов, К.Г. Белобаев. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **19**, 1165 (1983).
- [14] P.K. Gallagher, H.M. O'Bryan, E.M. Gyorgy, J.T. Krause. *Ferroelectrics* **75**, 71 (1987).
- [15] H. Lehnert, H. Boysen, F. Frey. *Z. Kristallogr.* **212**, 712 (1997).
- [16] Ю.С. Кузьминов. *Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития.* Наука, М. (1987). 264 с.
- [17] А.А. Блистанов. *Кристаллы квантовой и нелинейной оптики.* МИСИС, М. (2000). 431 с.
- [18] А.А. Блистанов, В.В. Гераськин, А.В. Степанова, М.В. Пучкова, Н.Г. Сорокин. *ФТТ* **26**, 1128 (1984).
- [19] А.Б. Смирнов, Б.Б. Педько. *Кристаллография* **49**, 1146 (2004).